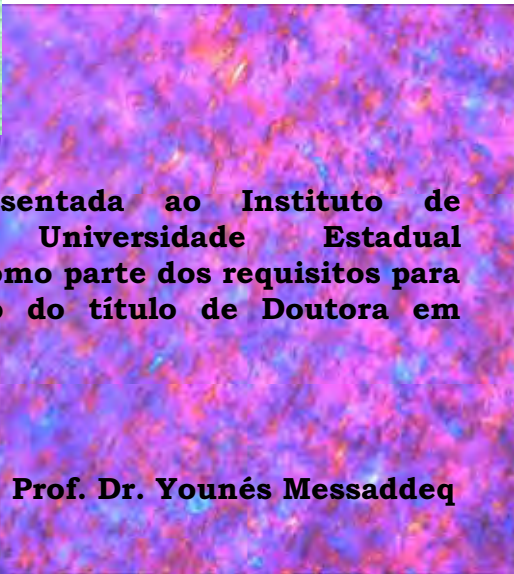


BIANCA MONTANARI STANZANI

**Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos:
propriedades e aplicações.**



**Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Doutora em
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Younés Messaddeq

**Araraquara
2009**

FICHA CATALOGRÁFICA

S792s	Stanzani, Bianca Montanari Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos : propriedades e aplicações / Bianca Montanari Stanzani. – Araraquara : [s.n], 2009 105 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Younés Messaddeq 1. Química inorgânica. 2. Matriz polimérica. 3. Luminescência I. Título.
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

BIANCA MONTANARI STANZANI

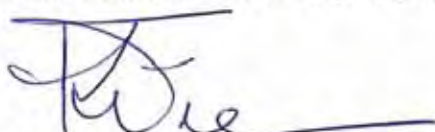
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 10 de dezembro de 2009.

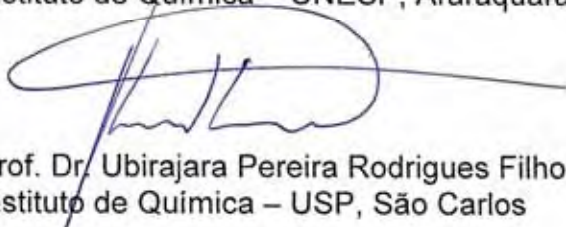
BANCA EXAMINADORA



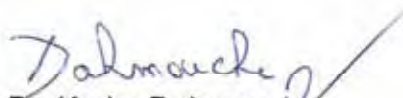
Prof. Dr. Younes Messaddeq (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



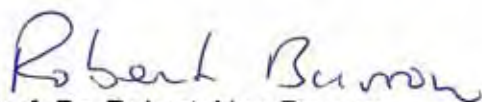
Profª Drª Regina Célia Galvão Frem Di Nardo
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Karim Dahmouche
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Rio de Janeiro



Prof. Dr. Robert Alan Burrow
Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM, Santa Maria

DADOS CURRICULARES

BIANCA MONTANARI STANZANI

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1 Nascimento: 08/04/1980
- 1.2 Nacionalidade: Brasileira
- 1.3 Naturalidade: Araraquara/SP
- 1.4 Estado Civil: Casada
- 1.5 Filiação: Anivaldo Montanari e Jane Aparecida Coco Montanari
- 1.6 Profissão: Estudante
- 1.7 Endereço: Av. Santo Antonio, 200 – Apto 401 – Bloco 1A – Vila Xavier – Araraquara/SP – CEP 14810-115 - Brasil.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1 Doutorado em Química, programa de pós-graduação em Química, área de concentração: Química Inorgânica, concluído em 10 de dezembro de 2009, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.
- 2.2 Mestrado em Química, programa de pós-graduação em Química, área de concentração: Química de Materiais, concluído em 27 de junho de 2005, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.
- 2.3 Bacharel em Química, curso de Química com atribuições tecnológicas, concluído em 25 de janeiro de 2003, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

3. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- 3.1 MONTANARI, B.; BARBOSA, A.J.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y.; POIRIER, G. and LI, M.S. Structural study of thin films prepared from tungstate glass matrix by Raman and X-ray absorption spectroscopy. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, n.17, p. 5552-5556, June 2008.
- 3.2 MONTANARI, B.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y.; LI, M.S. and POIRIER, G. Thin films prepared from tungstate glass matrix. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, n.7, p. 2085-2089, Jan. 2008.
- 3.3 POIRIER, G.; MONTANARI, B.; MESSADDEQ, Y. Memória no vidro. **Pesquisa Fapesp**, n. 112, p.64-67, 2005.

3.4 MONTANARI, B.; MARTINES, M. A. U.; VAST, P.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Influência do pH na estabilidade dos coacervatos de prata como precursores vítreos. **Eclet. Quím.**, v. 27, n. esp., p. 305-314, 2003.

4. TRABALHOS APRESENTADOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

4.1 “Effect of Gram’s Salt Solution and temperature on Chrysotile Asbestos Fiber” no “First International Symposium on Non-Cristaline Solids in Brazil - Fifth Brazilian Sumposium on Glass and Related Materials”, no período de 19 a 22 de agosto de 2001, Foz do Iguaçu, PR.

4.2 “Estudo do Domínio de Estabilidade de Coacervatos de Prata como Precursores Vítreos” no XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, no período de 21 a 26 de outubro de 2001, em Bauru, S.P. **(Premiação de melhor trabalho)**

4.3 “Influência do pH na Estabilidade dos Coacervatos de Prata como Precursores Vítreos” no XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química e XXXI Semana da Química, no período de 21 a 26 de outubro de 2001, em Araraquara, SP. **(Trabalho publicado na Eclética Química)**

4.4 “Nova Rota de Preparação de Vidros Fosfatos Contendo Partículas de Prata” no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT – no período de 9 a 13 de novembro de 2002, em Natal, RN.

4.5 “Thermochromic properties of thin films prepared from tungstate glass matrix” no “XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry”, período de 8 a 11 de setembro de 2004, São Carlos, SP.

4.6 “Physical and thermochromic properties of WO₃ based thin films” no “Brazilian MRS Meeting 2004 – III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais”, período de 10 a 13 de outubro de 2004, Foz do Iguaçu, PR.

4.7 “Properties of Thin Films Prepared from Tungsten Glass Matrix” no “XIV International Symposium on Non Oxide Glasses”, período de 7 a 12 de novembro de 2004, Cape Caneval, Florida, USA.

4.8 “Properties and Applications of Thin Films prepared from Tungstate Glass Matrix” no III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials” no período de 13 a 16 de novembro de 2005, Maringá, PR.

4.9 “Luminescent Functional Colloidal Phosphate-Tungstate-Aminosilane and Phosphate-Niobate-Aminosilane Systems” no “2nd International

- Symposium on Advanced Materials and Nanostructures”, período 3 a 4 de maio de 2007, São Carlos, SP.
- 4.10 “Guias de ondas planares obtidos por troca iônica em vidros germanatos dopados com Er^{3+} ” na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, período de 31 de maio a 6 de junho de 2007, Águas de Lindóia, SP.
- 4.11 “Estudo espectroscópico de sistemas coloidais de polifosfato-tungstênio dopados com Eu^{3+} , na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, período de 31 de maio a 6 de junho de 2007, Águas de Lindóia, SP.
- 4.12 “Spectroscopic study of Eu^{3+} doped polyphosphate-tungstate colloidal systems” no “XIVth International Sol-Gel Conference”, período de 2 a 7 de setembro de 2007, Montpellier, France.
- 4.13 “Síntese e Caracterização de Polioxometalatos” no II Workshop Anual da Rede Cooperativa de Nanofotônica - NANOFOTON, período de 31 de agosto a 1º de setembro de 2007, Recife/PE.
- 4.14 “Luminescent Functional Colloidal Phosphate-Tungstate-Aminosilane and Phosphate-Niobate-Aminosilane Systems” no II Workshop Anual da Rede Cooperativa de Nanofotônica - NANOFOTON, período de 31 de agosto a 1º de setembro de 2007, Recife/PE.
- 4.15 “Synthesis and characterization of polyoxometalates” no “IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials” no período de 21 a 25 de outubro de 2007, Aracaju, SE.
- 4.16 “Phosphotungstate-APTS hybrids thin films” no “IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials” no período de 21 a 25 de outubro de 2007, Aracaju, SE.
- 4.17 “Synthesis and characterization of polyoxometalates” no “XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry” período de 31 de agosto a 4 de setembro de 2008, Foz do Iguaçu, PR.
- 4.18 “Enhanced Eu^{3+} Emission in Aqueous Phosphotungstate colloidal Systems” no “XVth International Sol-Gel Conference”, período de 23 a 27 de agosto de 2009, Porto de Galinhas, PE.

5. PRÊMIOS E MENÇÃO HONROSA

- 5.1 Premiação de melhor trabalho apresentado no XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, no período de 21 a 26 de outubro de 2001, em Bauru, S.P, intitulado “Estudo do Domínio de Estabilidade de Coacervatos de Prata como Precursores Vítreos”.
- 5.2 Diploma de Honra ao Mérito de Melhor Aluno do Curso de Química Tecnológica, no período de 1999 a 2002, concedido pelo Conselho Regional de Química – IV Região e pela Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara – Instituto de Química.

6. PARTICIPAÇÃO DA COMISSÃO ORGANIZADORA EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 6.1 IV-ISNCS (IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials), de 21 a 25 de outubro de 2007, Aracaju/SE.
- 6.2 BMIC 2008 (Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry), de 31 de agosto a 4 de setembro de 2008, Foz do Iguaçu/PR.
- 6.3 SOLGEL 2009 (XVth International Sol-Gel Conference), de 23 a 27 de agosto de 2009, Porto de Galinhas/PE.

*Aos meus pais, Jane e Anivaldo, pelo constante apoio,
incentivo, força, dedicação e amor incondicional.*

*Ao meu esposo Tiago, pelo amor, carinho, compreensão,
paciência, dedicação, sempre presente em minha vida...*

Amo muito vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre iluminar meu caminho...

Ao Prof. Dr. Younés Messaddeq, pela orientação, força, compreensão, amizade e principalmente por sempre acreditar em mim!

Ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, pelo apoio, pela atenção, colaboração e amizade.

Ao Grupo de Materiais Fotônicos, pela ajuda, força e amizade.

Em especial à Sandra, Silvia, Anne, Cesar, Dani, Neto, Iolanda, Wanderson, Alexandre, Kíria e Hernani pelo incentivo, pela paciência, colaboração e amizade.

Ao Ricardo, pelas medidas de difração de raios X e pela paciência.

Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow, pelas medidas de difração de raios X de monocristal e por estar presente na banca examinadora.

Aos professores doutores, Karim, Ubirajara e Regina por participarem da banca examinadora.

À Célia, Patrícia, Wennia e Sandra, da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e paciência.

Às funcionárias da Biblioteca, Bel, Cátia, Cidinha, Valéria e Rita pela ajuda e pelo carinho, sempre prontas para nos atender.

À Marli, do Posto FAPESP, pelo carinho, pela ajuda e amizade.

À Capes, à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio concedido.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho!

“Tudo vale a pena quando a alma não é pequena.”

Fernando Pessoa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de uma unidade fundamental MO_6 .	19
Figura 2. Representações poliédricas das três possibilidades de conexões entre duas unidades octaédricas MO_6 . (A) vértice (B) aresta (C) face.	19
Figura 3. Estrutura α -Keggin em sua representação atômica (A) e poliédrica (B).	20
Figura 4. Estrutura Dawson em sua representação atômica (A) e poliédrica (B).	20
Figura 5. (A) Representação atômica do ânion $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$, perpendicular ao eixo C_5 , mostrando a posição do cátion interno (esfera verde), que está associado a uma molécula de água (esfera azul). As esferas de cor rosa representam os átomos de fósforo, as amarelas os átomos de tungstênio e as brancas os átomos de oxigênio. (B) Representação poliédrica do ânion $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ visto, aproximadamente, abaixo do eixo C_5 .	21
Figura 6. Representação poliédrica do ânion $[\text{La}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{76-}$ [33,34].	24
Figura 7. Esquema reacional de poliânions formados em diferentes pH [7].	27
Figura 8. Fluxograma de preparação dos ácidos fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).	36
Figura 9. Fluxograma de preparação do polioxometalato $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	37
Figura 10. Fluxograma da síntese do polioxometalato $\text{K}_{14}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	38
Figura 11. Bomba digestiva de aço inox 316 e teflon.	39
Figura 12. Fluxograma de preparação do polioxometalato $\text{K}_{12}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	40
Figura 13. Fluxograma de preparação dos polioxometalatos $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	41
Figura 14. Fluxograma de preparação do polioxometalato $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	42

Figura 15. Correlação entre o sistema de laboratório e o sistema de eixos principais, z^p . B_0 define eixo z do sistema de laboratório. [89]	45
Figura 16. Estruturas $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ (a) e $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ (b) em sua representação poliédrica [90].	50
Figura 17. Fotos dos cristais formados contendo o ânion $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ (a) e com aumento de 100% (b).	50
Figura 18. Difrátogramas de raios X das amostras PWA comercial, sintetizado e PDF 00-050-0304.	51
Figura 19. Difrátogramas de raios X das amostras PMoA comercial, sintetizado e PDF 00-001-0032.	52
Figure 20. Representação ORTEP de $Na_4K_2[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 11H_2O$. Átomos de H da água não foram encontrados.	54
Figure 21. (A) O ânion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. (B) Representação parcial de poliedros.	55
Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra PWA sintetizada e comercial.	56
Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra PMoA sintetizada e comercial.	56
Figura 24. Tipos de ligações dos oxigênios presentes no ânion tipo Keggin, representados pelos índices a, b, c e d.	57
Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras AM_W30 e AM_W30_Eu.	59
Figura 26. Espectros vibracionais na região de $1300-950\text{ cm}^{-1}$ das amostras AM_W30 e AM_W30_Eu.	60
Figura 27. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra AM_W18.	60
Figura 28. Espectro vibracional na região do infravermelho do polioxometalato que contém o ânion $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$.	61
Figura 29. Espectro vibracional na região do infravermelho do polioxometalato que contém o ânion $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$.	63
Figura 30. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras PWA_S e AM_W11 que contém os ânions $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e $[PW_{11}O_{39}]^7$, respectivamente.	64

Figura 31. Espectros de espalhamento Raman na região do infravermelho das amostras PWA sintetizado e comercial.	65
Figura 32. Espectros de espalhamento Raman na região do infravermelho das amostras AM_W30, AM_30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AM_W11.	67
Figura 33. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N ₂ com fluxo de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de α -Al ₂ O ₃ aberto. A) amostra PWA_C, m= 11,55 mg e B) PWA_S, massa = 10,49 mg.	69
Figura 34. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N ₂ com fluxo de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de α -Al ₂ O ₃ aberto. A) amostra PMoA_C, m= 9,70 mg e B) PMoA_S, massa = 9,31 mg.	70
Figura 35. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N ₂ com fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de platina aberto. A) AM_W30_Eu, m= 30,94 mg e B) amostra AM_W30, m= 32,29 mg.	70
Figura 36. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N ₂ com fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de platina aberto. A) amostra AM_W18, m= 28,50 mg e B) AM_W10, m = 31,85 mg.	71
Figura 37. Curvas TG e DTG da amostra sintetizada AM_W11 obtidas em atmosfera de N ₂ com fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de platina aberto e m= 34,95 mg.	72
Figura 38. Curvas de DTA das amostras AM_W30, AM_W30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AMW11.	75
Figura 39. Espectros RMN de ³¹ P das amostras de PWA comercial (PWA_C) e sintetizado (PWA_S).	76
Figura 40. Espectros RMN de ³¹ P das amostras de PMoA comercial (PMoA_C) e sintetizado (PMoA_S).	76
Figura 41. Espectro de RMN-MAS de ³¹ P da amostra AM_W18 ([P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻).	78
Figura 42. Espectro de RMN estático do ³¹ P da amostra AM_W18. (-) espectro do pó e (-) simulação da anisotropia de desvio químico. Onde $\delta_{iso} = 1/3(\delta_{11}+\delta_{22}+\delta_{33})$, $\Delta\delta = \delta_{33} - 1/2(\delta_{11}+ \delta_{22})$ e $\eta = (\delta_{22}-\delta_{11})/(\delta_{33}-\delta_{iso})$.	79
Figura 43. Espectro de RMN-MAS de ³¹ P da amostra AM_W30 ([Na(H ₂ O)P ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] ¹⁴⁻).	80

Figura 44. Deconvolução dos picos presentes no espectro do ^{31}P RMN-MAS da amostra AM_W30 ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$).	81
Figura 45. Espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$, respectivamente, da amostra em pó AM_W30_Eu ($\text{K}_{12}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$).	83
Figura 46. Espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}} = 593 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$, respectivamente, da amostra em pó AM_W10 ($\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$).	84
Figura 47. (a) e (d) representam os espectros de excitação e de emissão do polioxometalato $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. [103]	85
Figura 48. Espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}}=614 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, respectivamente, da amostra em pó AM_W11 ($\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$).	85
Figura 49. Espectros de excitação (A) e emissão (B) do polioxometalato contendo o ânion $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$, em pó a temperatura ambiente. [90]	86
Figura 50. Fotos das soluções antes (A) e depois (B) do aquecimento a $T\sim 70^\circ\text{C}$.	87
Figura 51. Microscopia óptica com luz polarizada da solução viscosa após tratamento térmico a $T\sim 70^\circ\text{C}$, por vários dias.	88
Figura 52. Microscopia óptica com luz polarizada da solução aquecida rapidamente a $T\sim 70^\circ\text{C}$, sob agitação.	89
Figura 53. Espectros de espalhamento Raman na região entre $1100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ do gel (AM_W30_PEG) após tratamento térmico a $T\sim 70^\circ\text{C}$ por vários dias e da amostra AM_W30.	90
Figura 54. Espectro de RMN-MAS de ^{31}P da amostra AM_W30_PEG sem aquecimento.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Amostras de polioxometalatos sintetizados neste trabalho.	49
Tabela 2. Heteroácidos comerciais utilizados neste trabalho.	49
Tabela 3. Dados encontrados na ficha cristalográfica PDF 00-050-0304* de 1998.	51
Tabela 4. Dados encontrados na ficha cristalográfica PDF 00-001-0032* de 1938.	52
Tabela 5. Dados obtidos do refinamento da estrutura cristalina do composto $\text{Na}_4\text{K}_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.	53
Tabela 6. Atribuições das vibrações das ligações presentes na amostra PWA, na região do infravermelho.	58
Tabela 7. Atribuições das vibrações das ligações presentes na amostra PMoA, na região do infravermelho.	58
Tabela 8. Atribuições das vibrações das ligações presentes nas amostras AM_W30, AM_W30_Eu e AM_W18.	61
Tabela 9. Atribuições das vibrações das ligações presentes no polioxometalato que possui o ânion $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$, na região do infravermelho.	62
Tabela 10. Atribuições das vibrações das ligações presentes na amostra AM_W11 na região do infravermelho.	63
Tabela 11. Atribuições das bandas presentes nos espectros Raman referentes às amostras de PWA comercial e sintetizado, na região entre $1500\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.	65
Tabela 12. Atribuições das bandas presentes nos espectros Raman referentes às amostras de AM_W30, AM_30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AM_W11, na região entre $1500\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.	66
Tabela 13. Variações de temperatura relacionadas às perdas de massa para cada amostra.	73
Tabela 14. Deconvolução espectral do ^{31}P -RMN e desvio químico da amostra AM_W30.	82

RESUMO

Os polioxometalatos (POMs) estão sendo muito estudados devido a suas propriedades atrativas, em especial a alta densidade eletrônica, alta solubilidade em muitos solventes e estabilidade térmica até aproximadamente 500°C. Outra propriedade é a facilidade com que os polioxometalatos são formados e a variedade de possíveis composto que apresentam estruturas auto-organizadas, dependendo do pH. O presente trabalho trata da preparação dos íons com a estrutura do tipo Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$)ⁿ⁻ e Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$)ⁿ⁻ com X= P e M=W, Mo. Também foi preparada a estrutura tipo Preyssler ($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)¹⁴⁻ e dopada com íon Eu^{3+} como ($\text{EuP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)¹²⁻. Além desses, os ânions ($\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$)⁹⁻ e [$\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2$]¹¹⁻ foram preparados e as propriedades luminescentes do íon Eu^{3+} foram reportadas. As metodologias adequadas para a síntese desses polioxometalatos foram desenvolvidas para a preparação em meio aquoso e os polioxometalatos preparados foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X, DTA e TG, ressonância magnética nuclear do ³¹P, espectroscopia vibracional e espalhamento Raman. Uma nova frente de pesquisa tem sido apresentada através da precipitação do cristal na matriz polimérica transparente de polietileno glicol (PEG 600). A partir do tratamento térmico a T~70°C ocorre a precipitação dos cristais e os mesmos são re-dissolvidos a temperatura ambiente. Numa primeira hipótese pode-se supor a formação de um cristal líquido, mas há a necessidade de um estudo mais detalhado, a fim de confirmar nossa hipótese. A matriz polimérica transparente tem sido escolhida como hospedeiro para os componentes heteropolianiônicos e as propriedades físicas e estruturais desses novos materiais compósitos foram estudadas utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear do ³¹P e espectroscopia de espalhamento Raman.

Palavras-Chave: polioxometalatos, síntese, matriz polimérica.

ABSTRACT

Polyoxometalates (POMs) are widely studied due to their attractive properties especially high electronic density, high solubility in different solvents and their thermal stability over 500 °C. Another property is the ease with which POMs are formed and the variety of possible compounds usually self-assembled structures at the appropriate pH. The present work deals with the preparation of structure ions type Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$)ⁿ⁻ and Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$)ⁿ⁻ where X= P and M= W, Mo. Also we have prepared Preyssler structure ($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)¹⁴⁻ and doped with Eu^{3+} as ($\text{EuP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)¹²⁻. Additionally, ($\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$)⁹⁻, [$\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2$]¹¹⁻ have been prepared and the luminescence properties of Eu^{3+} ion is reported. Adequate methodology has been explored for the preparation of these compounds in aqueous medium and the polyoxometalates prepared have been characterized using X-Ray diffraction, DTA and TGA, ³¹P nuclear magnetic resonance, vibrational spectroscopy, and Raman scattering. A new and exciting avenue of this work has been demonstrated through the precipitation of crystal into polymeric transparent matrix polyethylene glycol (PEG 600). Under heat treatment (T~70°C), the formed crystals precipitate and re-dissolved at room temperature. At first assumption, we may assist at the formation of a liquid crystal but further studied are undergo in order to support our hypothesis. Polymeric transparent matrix as has been selected as a host for the heteropolyanionic components. Thermal and structural properties of the new composite materials has been studied using ³¹P nuclear magnetic resonance and Raman scattering.

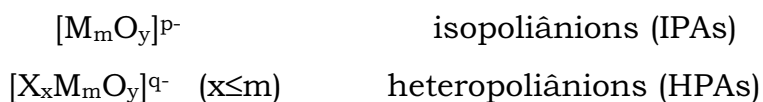
Key-words: polyoxometalate, synthesis, polymeric matrix.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Breve histórico	22
1.2 Propriedades dos polioxometalatos	25
1.3 Síntese e caracterização dos polioxometalatos.....	25
1.4 Aplicações	30
2 OBJETIVO.....	34
3 METODOLOGIA	35
3.1 Síntese de polioxometalatos	35
3.1.1 Síntese dos heteropoliácidos $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$	35
3.1.2 Síntese de polioxometalato do tipo Dawson ($P_2W_{18}O_{62}$) ⁶⁻	36
3.1.3 Síntese de polioxometalato do tipo Preyssler $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$	37
3.1.4 Síntese Preyssler contendo íon Eu^{3+} : $[Eu(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{12-}$	39
3.1.5 Síntese do polioxotungstoeuropato $Na_9EuW_{10}O_{36}.nH_2O$	40
3.1.6 Síntese do polioxotungstoeuropato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2].nH_2O$	41
3.2 Caracterização dos polioxometalatos	42
3.2.1 Difração de raios X	42
3.2.2 Análise Térmica.....	43
3.2.2.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	43
3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	44
3.2.4 Espectroscopia	46
3.2.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	46
3.2.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Síntese de polioxometalatos	49
4.2 Caracterização dos polioxometalatos	50
4.2.1 Difração de raios X	50
4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	56
4.2.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	64
4.2.4 Análise Térmica.....	68
4.2.4.1 Termogravimetria (TG)	68
4.2.4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	73
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P	76
4.2.6 Luminescência do íon Eu^{3+}	82
4.3 Incorporação de polioxometalatos na matriz polimérica	86
5 CONCLUSÃO	92
6 PERSPECTIVAS.....	93
REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

Os polioxometalatos (POMs) têm atraído muita atenção devido a suas propriedades especiais e seus usos abrangentes. Os POMs são um grupo de moléculas inorgânicas num vasto campo de compostos de química de coordenação. Os POMs são caracterizados por um centro metálico, M, que é circundado por alguns átomos ou grupos de átomos. Os ligantes são normalmente átomos de oxigênio, embora alguns derivados tais como S [1-4], F [5], Br [6] possam ser encontrados. Em geral, têm-se unidades MO_n , onde n indica o número de coordenação de M. O número de coordenação mais comum é 6, embora também possa ser 4, 5 ou 7. Além de M e O, outros elementos (X) podem fazer parte da estrutura de um POM, dando origem a dois tipos de polioxometalatos que são distinguidos com base na sua estrutura: os isopoliânions e os heteropoliânions. Estes ânions podem ser representados pelas seguintes fórmulas gerais [7]:



Não existem limitações químicas para X e M pela definição. O elemento X é denominado primário, central ou heteroátomo. Em geral, qualquer elemento pode participar como X em um cluster de POM, desde que não existam restrições físicas estrita para esta posição. Por outro lado, os elementos M são denominados secundários, periféricos ou adicionais.

As estruturas dos poliânions parecem ser dependentes dos raios iônicos e eletrostáticos dos centros metálicos. Um parâmetro adicional importante que deve ser considerado, por afetar a estabilidade dos *clusters* em relação ao M, é a habilidade em formar ligações π metal-oxigênio. Foi observado há muito tempo que, em octaedros MO_6 , o centro metálico está um pouco deslocado do centro geométrico para um dos vértices gerando a simetria C_{4v} conforme a figura 1.

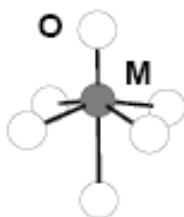


Figura 1. Representação de uma unidade fundamental MO_6 . [8]

Mais precisamente, o centro metálico é deslocado para o vértice não compartilhado com outro octaedro, e o oxigênio nesta posição normalmente forma uma ligação π com o metal. Estas interações de $d\pi$ - $p\pi$ são de grande importância na estabilidade dos clusters e somente os íons W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} e Sb^{5+} são satisfatórios para este desígnio. Com isso, o molibdênio e o tungstênio são os melhores formadores de polioxometalatos como o resultado de uma combinação favorável de raio iônico e carga bem como a habilidade de atuar como bons receptores de elétron $p\pi$ do oxigênio [7], mas deve-se ressaltar que o molibdênio é menos estável que o tungstênio, pois se reduz muito facilmente.

As principais unidades dos POMs, os octaedros, podem ser conectados entre si pelos vértices, pelas arestas ou faces, conforme apresentadas na figura 2:

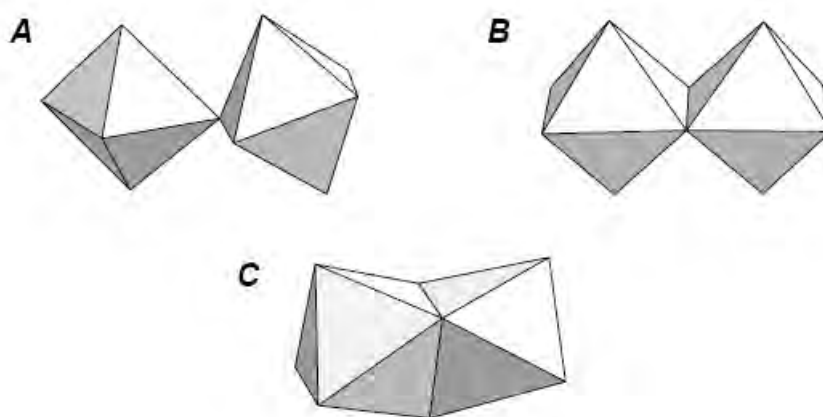


Figura 2. Representações poliédricas das três possibilidades de conexões entre duas unidades octaédricas MO_6 . (A) vértice (B) aresta (C) face. [8]

As conexões mais estáveis e mais comuns entre dois octaedros são pelos vértices e/ou pelas arestas, onde os íons M^{n+} estão bastante distantes entre si e sua repulsão mútua é moderada. A conexão pela face é incomum, pois os centros metálicos estão mais próximos quando comparado com as outras duas possibilidades de conexões, e nestas distâncias, a repulsão não é balanceada pela estabilização devido à ligação química na unidade contendo dois octaedros.

No presente trabalho, apenas os heteropoliânions são abordados e estes são constituídos geralmente de um ou dois tetraedros centrais (XO_4) e cadeias circunvizinhas de octaedros (MO_6). As estruturas mais comuns dos heteropoliânions são do tipo Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$ onde $X = B, Si, Ge, P, As$, e $M = W$ ou Mo) e Dawson ($X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ onde $X = P, As$ e $M = W$ ou Mo) [9] dependendo das condições de preparação. Ambas são capazes de aceitar ou doar reversivelmente um número de elétrons sem que ocorra alteração estrutural. As figuras 3 e 4 apresentam as estruturas do tipo α -Keggin e Dawson, respectivamente [8, 9].

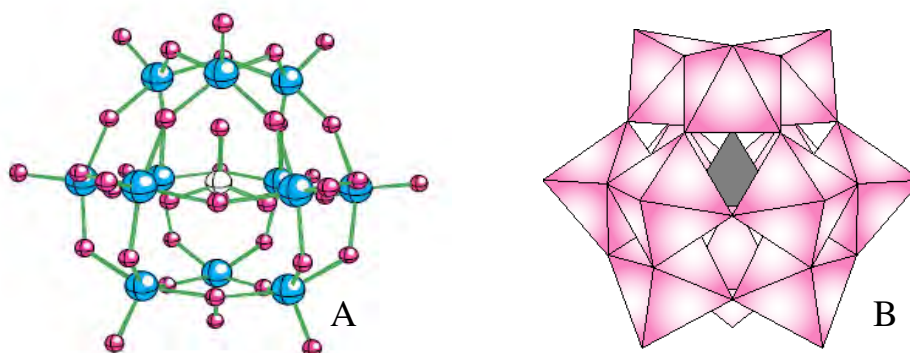


Figura 3. Estrutura α -Keggin em sua representação atômica (A) e poliédrica (B).

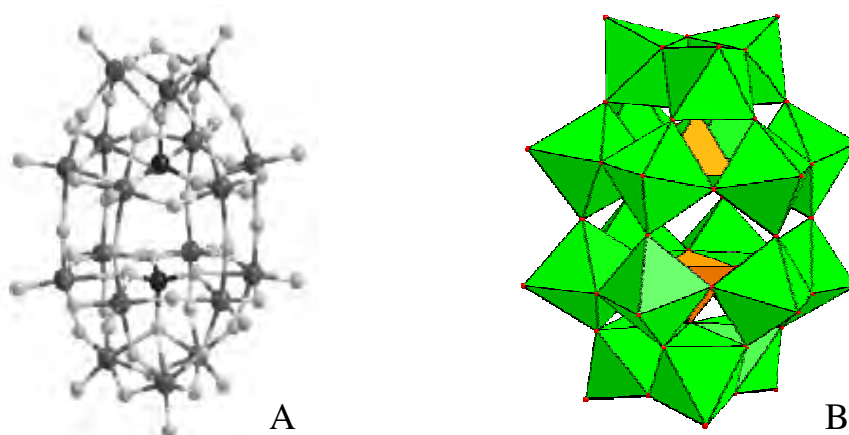


Figura 4. Estrutura Dawson em sua representação atômica (A) e poliédrica (B).

Os heteropoliácidos comerciais do tipo Keggin, como o ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), ácido fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), ácido silicomolibdico, ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$), ácido silicotungstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) apresentam a estrutura do tipo Keggin, conforme apresentada anteriormente. Esta estrutura pode ser resumidamente descrita pela junção, através de átomos de oxigênio posicionados nos vértices, de quatro unidades M_3O_{13} (chamadas tríades). Dentro da unidade tríade, 3 grupos MO_6 são conectados pelas arestas compartilhando 8 átomos de oxigênio e deixando 5 oxigênios terminais. Quatro átomos de oxigênio, um de cada unidade tríade, ficam coordenados ao heteroátomo central X (ex. P, Si).

Existem também polioxometalatos com mais unidades WO_6 , como, por exemplo, o do tipo Preyssler $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, representado pela figura 5. Este polioxometalato consiste de um arranjo cíclico de cinco unidades PW_6O_{22} (derivado do ânion Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) com simetria D_{5h} , formando uma cavidade cilíndrica. O íon Na^+ é encapsulado assimetricamente dentro da cavidade e pode ser substituído por íons terra-rara trivalentes [7,10-12].

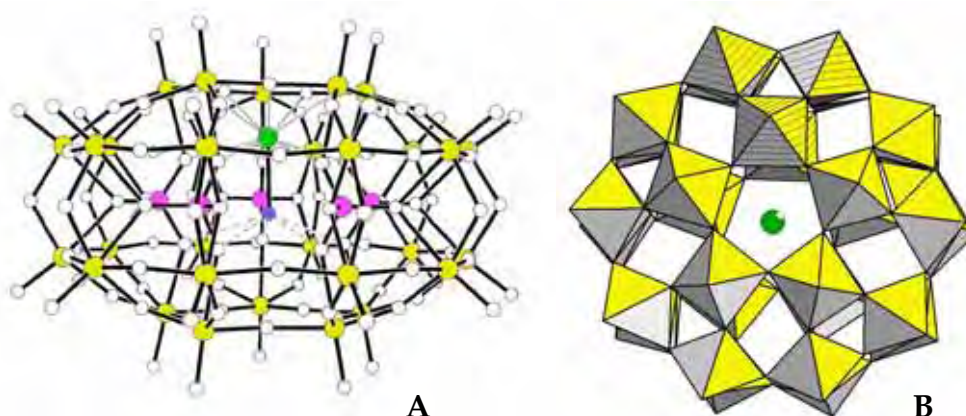


Figura 5. (A) Representação atômica do ânion $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$, perpendicular ao eixo C_5 , mostrando a posição do cátion interno (esfera verde), que está associado a uma molécula de água (esfera azul). As esferas de cor rosa representam os átomos de fósforo, as amarelas os átomos de tungstênio e as brancas os átomos de oxigênio. (B) Representação poliédrica do ânion $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ visto, aproximadamente, abaixo do eixo C_5 .

1.1 Breve histórico

A história dos polioxometalatos teve início em 1826, quando Berzelius obteve um precipitado amarelo da reação entre molibdato de amônio e ácido fosfórico [13]. Hoje, é conhecido como sal dodecamolibdofosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Mais tarde em 1848, Svanberg e Struve introduziram este composto na química analítica como a base para determinações gravimétricas e volumétricas de fósforo [7] (apud POPE, 1983).

Em 1854, Struve reportou polimolibdatos baseados em alguns heteroátomos de metal, incluindo os 6-molibdatos de Al^{3+} , Cr^{3+} e Co^{2+} [7] (apud POPE, 1983). Em 1862, Marignac realizou um extensivo estudo dos tungstosilicatos, mostrando que o ânion 12-tungstosilicato possui duas formas geométricas isoméricas (atualmente designadas por α e β) e melhorou muito as técnicas analíticas pertinentes.

Ninguém havia proposto estruturas para as espécies heteropoli e isopoli até 1892 quando Blomstrand sugeriu configurações de cadeia e anel, por exemplo, de unidades MoO_3 . Até 1908, aproximadamente 750 compostos de heteropoliânion foram publicados.

Em 1915, Rosenheim e Traube reportaram a preparação do dímero 9-molybdophosphate(V) de amônio (i.e., 18-molybdodiphosphate) [14]. Em 1920, esse ânion foi extensivamente estudado por Wu, que utilizou as formulações de Miolati-Rosenheim e mostrou que a preparação produz duas formas geométricas isoméricas do ânion (atualmente designadas por α e β) [15]. Só nas primeiras décadas do século XX foram propostas as primeiras teorias para explicar a estrutura deste tipo de compostos (teoria de coordenação de Werner, teoria de Miolate-Rosenheim e proposta estrutural de Pauling). A mais aceita foi a de Linus Pauling, que em 1929, propôs estruturas baseadas em octaedros MO_6 ligados entre si por compartilhamento de vértices de oxigênio [16].

Em 1933, Keggin determinou a estrutura do mais importante tipo de heteropoliânion da série 12:1 referente ao ácido $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por difração de raios X e mostrou que o heteropoliânion realmente era baseado em unidades de octaedros WO_6 conforme sugerido, mas que estes octaedros

eram unidos entre si por compartilhamento de arestas e vértices de oxigênios [17].

Em 1937, Anderson sugeriu sem verificação experimental uma estrutura de acordo com os princípios de Pauling para o íon 6-molibdoperiodato ($[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$) e outras espécies anídricas 6-heteropoliânions que formam sais normais com o número esperado de cátions monovalentes [18]. Em 1948, Evans confirmou a estrutura do heteropoliânion sugerido por Anderson ($[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$) pela análise de difração de raios X de monocristal [19].

Em 1945, Wells sugeriu uma estrutura detalhada do ânion referente ao dímero preparado por Rosenheim e Traube em 1915, baseando-se nos princípios de Pauling e na estrutura que Keggin havia apresentado para o complexo 12-tungsto [20]. Em 1952, a fórmula indicada para a estrutura proposta por Wells do complexo de tungstato da série 18:2, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, foi estabelecida para o complexo de molibdênio por Tsigdinos [21]. Em 1953, Dawson [22] determinou por estudo de raios X de monocristal que as posições dos átomos de W no $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ eram como postuladas por Wells.

Em 1968, Dexter e Silverton reportaram a estrutura completa do $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ por difração de raios X e mostraram que o grande heteroátomo Ce estaria dentro do icosaedro central regular CeO_{12} e ao redor do Ce estariam 6 grupos Mo_2O_9 onde cada grupo é composto por dois octaedros MoO_6 compartilhados pela face. Os grupos Mo_2O_9 são unidos pelo compartilhamento dos vértices [23].

Strandberg em 1975 e D'Amour em 1976, reportaram estruturas cristalinas completas e precisas de $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ e $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ [23,25].

Em 1979, Acerete, Hammer e Baker introduziram a técnica de RMN de ^{183}W como uma ferramenta para estrutura e química [26]. Acerete, no mesmo ano, provou por esta técnica que o isômero geométrico β de $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ difere do isômero α por uma rotação de 60° de uma unidade W_3O_{13} [27].

Nos anos 80 e 90, o número de grupos envolvidos neste campo aumentou bruscamente em paralelo com a expansão das aplicações dos polioxometalatos. Até 1995, estruturas de raios X de aproximadamente 180

polioxometalatos tinham sido reportadas. Entre eles, sais de heteropoliânions enormes como $[\text{La}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$ (Figura 6) (massa do íon ~ 40000 g/mol e diâmetro de 40 Å) foram preparados e caracterizados por Müller et al [28,29].



Figura 6. Representação poliédrica do ânion $[\text{La}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{76-}$ [33,34].

Em 1998, Baker e Glick revisaram a história da química dos polioxometalatos e as contribuições dos diversos grupos até a data [30]. A aplicação de técnicas modernas de caracterização conduziu a um melhor entendimento dos princípios estruturais dos polioxometalatos e suas propriedades. Porém, existe ainda bastante extensão para um trabalho adicional neste campo, como muitas perguntas fundamentais relacionadas aos princípios estruturais, mecanismos de síntese e reatividade dos polioxometalatos que permanecem sem resposta.

A química dos polioxometalatos tem sido revisada extensivamente e diversas informações importantes incluindo sua nomenclatura, as sínteses de derivados orgânicos e organometálicos, reações de transferência eletrônica, materiais moleculares, fotocromismo, eletrocromismo e aplicações na medicina, entre outros, são reportadas [31].

Em destaque, nos dias atuais, alguns autores têm estudado a possibilidade destes polioxometalatos apresentarem comportamento de cristais líquidos a partir da incorporação dos mesmos em matriz híbrida

(orgânico-inorgânica) [32] e até mesmo o estudo da luminescência destes novos materiais [33-34].

1.2 Propriedades dos polioxometalatos

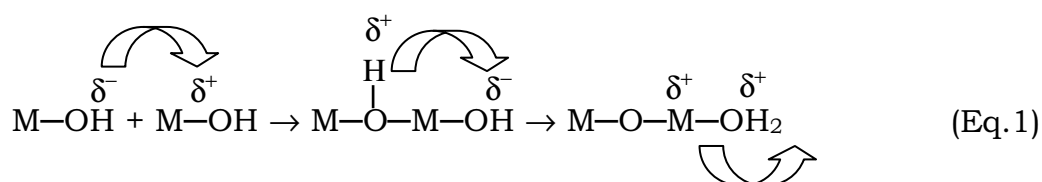
Os POMs apresentam um conjunto de propriedades peculiar. A sua dimensão iônica é relativamente grande, sendo que já foram isolados e caracterizados estruturalmente polioxometalatos de até ~4 nm e as suas massas molares podem ir até ~40000 g/mol. [35,36]. São resistentes à degradação oxidativa e potenciais “armazenadores” de elétrons em virtude dos seus elementos constituintes fundamentais (Mo ou W) estarem, em geral, no seu estado de oxidação mais elevado [7,30,37]. Apresentam, geralmente, uma estabilidade térmica elevada de até aproximadamente 500 °C. Em temperaturas mais altas se decompõem formando óxidos [7,38-40]. A solubilidade dos sais de heteropoliânions é essencialmente determinada pelo contra-íon, uma vez que estes compostos possuem uma energia de rede baixa e a energia de solvatação do ânion é igualmente baixa. [30]. Assim, sais de K^+ , Na^+ , e NH_4^+ , são solúveis em água; sais de tetra-n-butilamônio são solúveis em alguns solventes orgânicos polares, mas não em água; sais com cátions surfactantes são solúveis em solventes orgânicos apolares e os ácidos são geralmente solúveis em água e em um gama de solventes orgânicos. Portanto, os POMs podem facilmente ser incorporados em matrizes poliméricas pelo processo sol-gel [41-44]. A densidade eletrônica muito alta e as propriedades de óxido-redução [45-46] do metal M também apresentadas por esses compostos são ideais para que estes sejam utilizados como materiais eletrocromicos e fotocromicos [7,47-49].

1.3 Síntese e caracterização dos polioxometalatos

Os polioxometalatos têm sido preparados e isolados a partir de soluções aquosas e não aquosas [7], por meio de reações de condensação de

oxoânions. Este tipo de condensação é chamada de oxolação [50], que consiste na formação de ligações oxo (—O—) entre dois centros metálicos. Os cátions que apresentam estado de oxidação alto ($z > 4$) dão origem aos ânions oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{m-x}]^{(m+x+z)-}$ em soluções aquosas. Esses ânions são circundados somente por ligantes oxo ou hidroxo e a reação de condensação via oxolação pode ocorrer por dois mecanismos [50]:

- i) Adição nucleofílica via grupos M-OH ou M=O ocorrem no primeiro momento com o aumento do estado de coordenação do íon metálico [50]. Nenhuma molécula de água é removida de modo que as cadeias e ciclos são formados muito rapidamente. Este mecanismo leva à conexão dos poliedros $[\text{MO}_n]$ pela aresta ou face.
- ii) Substituição nucleofílica ocorre quando o íon metálico já apresenta o estado de coordenação máximo, levando à conexão dos poliedros pelo vértice. A reação se inicia com a adição nucleofílica de um grupo OH seguido da transferência de um próton para o ligante conforme o mecanismo apresentado na Eq. 1.



Logo, Moléculas de água são formadas durante a transferência do próton, de modo que a reação de oxolação deve ser mais lenta que a olação. A olação é um tipo de reação de condensação em que o ataque nucleofílico de grupos OH carregados negativamente a um cátion metálico de carga positiva elimina um ligante aquo da esfera de coordenação do metal, formando pontes “ol” conforme reação Eq. 2.



No entanto, a oxolação pode ser catalisada por bases (primeira etapa) ou ácidos (segunda etapa) e estas reações ocorrem em uma ampla faixa de pH [50].

A figura 7 mostra o esquema de reações de vários poliânions que podem ser formados a partir da acidificação do meio contendo $[\text{WO}_4]^{2-}$.

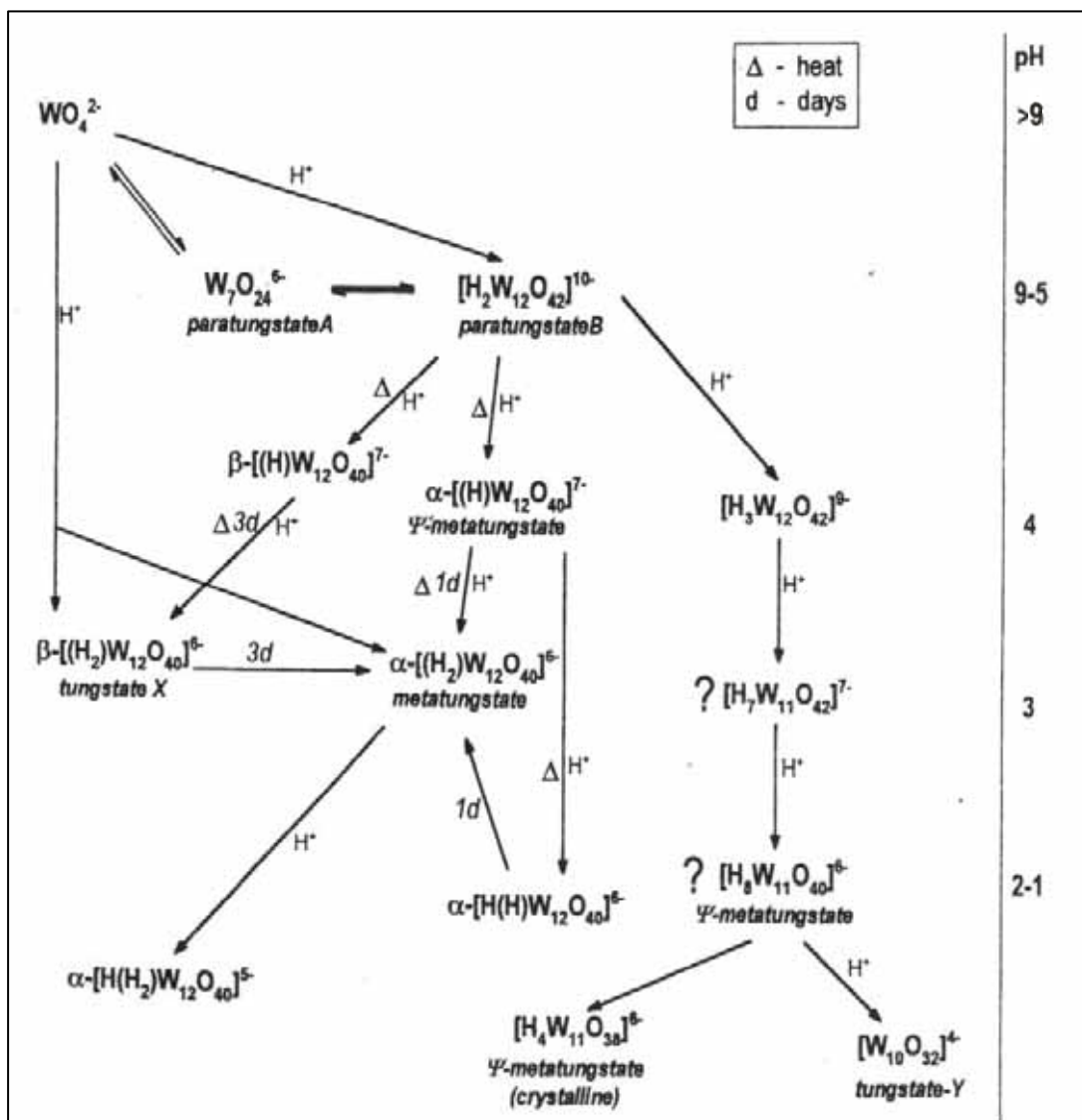


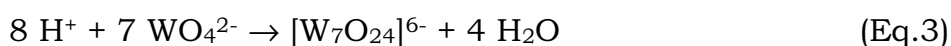
Figura 7. Esquema reacional de poliânions formados em diferentes pH [7].

À temperatura ambiente, espécies altamente condensadas são obtidas ao redor do ponto de carga zero. Contudo, para a oxidação ocorrer, grupos OH tem que ser carregados negativamente, $\delta_{\text{OH}} < 0$, onde δ_{OH} = carga parcial do grupo OH. De outra maneira, a adição nucleofílica não se torna mais possível e a condensação pára, dando origem a pequenas espécies oligoméricas conhecidas como poliânions [50].

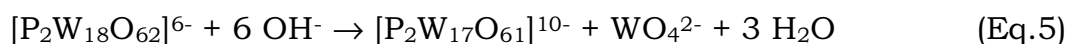
A expansão de coordenação é possível para os íons W^{6+} e Mo^{6+} , que possuem raio de tamanho 0,74Å e 0,73Å, respectivamente, levando a um comportamento mais complexo em soluções aquosas. De acordo com Tykto [55] (apud HENRY, JOLIVET, LIVAGE, 1992) os precursores aniônicos $[MO_4]^{2-}$ ($\delta_o = -0,57$) e $[MO_3(OH)]^-$ ($\delta_o = -0,42$) são tetraédricos enquanto que os precursores neutros são melhores formulados como $[MO_2(OH)_2(OH_2)_2]^0$ ($\delta_o = -0,35$). Uma comparação da carga parcial dos oxigênios (δ_o) nestes precursores e na molécula de água ($\delta_o = -0,40$) leva a duas conclusões:

- i) Os precursores tetraédricos, por exemplo, o $WO_3(OH)^-$, são sempre mais nucleofílicos que as moléculas de água. Portanto, esses reagem com outros precursores aniônicos na ordem pra formar os poliânions.
- ii) Os precursores com metal neutro são mais nucleofílicos que a água. A adição de duas moléculas de água leva a novos precursores moleculares em que o íon metálico tem número de coordenação igual a seis.

O método de preparação mais comum envolve acidificação controlada de soluções de oxoânions simples e heteroátomos necessários conforme as equações a seguir:



Espécies lacunares dos heteropoliânions de Keggin e Dawson podem ser obtidas por adição de soluções alcalinas como mostra a Eq. 5 [7,51].



A presença de agentes redutores é favorável à obtenção de espécies reduzidas e/ou a novas estruturas de polioxometalatos [31].

Em muitos casos, como os exemplos acima, as constantes de equilíbrio e a taxa de formação são grandes o suficiente para que os poliânions possam ser cristalizados como sais a partir das misturas acidificadas estequiometricamente de componentes à temperatura ambiente. Embora a estequiometria indicada pela equação de formação seja geralmente um bom guia para o desenvolvimento de uma síntese, em alguns casos o excesso do heteroátomo, ou controle cuidadoso da temperatura ou do pH são necessários. Outro fator importante é a seqüência em que os reagentes são adicionados à reação.

O isolamento dos poliânions das soluções é feito geralmente através da precipitação pela adição de um contra-íon apropriado, comumente de metais alcalinos (K^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+), amônio ou alquilamônio (ex. tetra-n-butilamônio). Sais de lítio e sódio tendem a ser mais solúveis em água que os cátions maiores, e sais de guanidino ($[CNH(NH_2)_2]^+$), geralmente têm um coeficiente de temperatura apreciável de solubilidade que ajuda a recristalização. Sais de cátions maiores que alquilamônio e similares, tetrabutylamônio, tetrafenilarsênio, entre outros, são insolúveis em água, mas recristalizam a partir de outros solventes como acetonitrila, nitrometano e acetona.

Os ácidos livres de vários heteropoliânions são suficientemente estáveis para serem cristalizados a partir de solução aquosa. Nestes casos, os ânions podem ser isolados de uma mistura de reação pelo primeiro método, descrito em 1887 [51]. Se uma solução muito fortemente acidificada de um heteropoliânion é agitada com excesso de éter dietílico, três fases são separadas; uma camada superior de éter, uma camada aquosa e outra contendo o complexo ácido-éter (camada mais densa). Essa camada mais densa é retirada, agitada com um excesso de éter para remoção de alguma solução aquosa, e separada novamente. O complexo ácido-éter se decompõe pela adição de água, em seguida o éter é removido e a solução aquosa contendo o heteropoliácido é evaporada até a ocorrência da cristalização. Existem outros métodos para a preparação de heteropoliácidos como, por exemplo, por troca de íon [52] e por precipitação com ácido sulfúrico [53].

A síntese de novos polioxometalatos teve grande desenvolvimento durante todo o século XX. No entanto, devido às grandes dimensões e complexidade estrutural da maioria destes ânions, sua caracterização sempre apresentou grande dificuldade até há pouco tempo. Nos anos 60, os estudos de caracterização limitavam-se, em geral, a análises químicas, determinação das massas molares, estudos polarográficos, caracterização por espectroscopia vibracional e eletrônica. As determinações cristalográficas eram escassas e certas técnicas não tinham, ainda, sensibilidade suficiente para o estudo deste tipo de compostos [7,30,37]. Hoje, com o desenvolvimento das técnicas de ressonância magnética nuclear e difração de raios X de monocristal, entre outras, já é possível obter uma informação estrutural mais precisa sobre esta família complexa desses compostos.

1.4 Aplicações

Os POMs do tipo Keggin são conhecidos há mais de 150 anos [30], contudo, o interesse científico em suas propriedades aumentou drasticamente nas últimas duas décadas. Isto está relacionado à descoberta de suas aplicações potenciais em diversos campos, tais como, catálises (homogêneas e heterogêneas) [54-56], medicina (agentes antitumoral e antiviral) [57], ciências dos materiais e outros [58-60].

No campo da medicina, muitos resultados interessantes podem ser encontrados na literatura, registrando a ação dos POMs contra o HIV (vírus da imunodeficiência adquirida), RSV (vírus respiratório sincicial), vários tipos de vírus relacionados à leucemia, herpes, entre outros, existindo evidências da sua ação não apenas *in vitro*, mas também *in vivo*. Demonstrou-se ainda que, os polioxometalatos são capazes de penetrar nas membranas celulares e localizar-se no interior das células, sendo a sua atividade anti-viral relacionada com a interação que apresentam com enzimas virais ou proteínas de superfície virais (ex. glicoproteína 120 do HIV). Fatores como a estrutura, composição química, carga iônica e tamanho do polioxometalato,

além das características dos vírus, são de grande importância na sua ação anti-viral [57,61].

Os polioxometalatos também são utilizados em química analítica (determinação de P, Si, As, proteínas), em revestimentos de superfícies metálicas resistentes à corrosão, para tratamento de soluções radioativas, na preparação de eletrodos seletivos, sensores de gás (ex. CO₂) ou células de combustível e utilização em pigmentos para tintas [7,60].

Recentemente, os heteropolioxometalatos com íons lantanídeos incorporados se tornaram interessantes, devido suas propriedades luminescentes e uso potencial em lasers e materiais luminescentes [62]. As propriedades luminescentes dos elementos terras raras ainda são intensivamente estudadas devido a suas potencialidades nas áreas de telecomunicações, óptica integrada ou meios ativos em cavidades laser. Particularmente, os íons Tm³⁺ e Er³⁺ em matrizes vítreas ou amorfas são bastante estudados para amplificação nas regiões em 1400 nm e 1550 nm, respectivamente. Entretanto, a eficiência de luminescência destes íons depende drasticamente da matriz no qual eles estão incorporados. Mais especificamente, esta eficiência depende da energia de fônons da rede, assim como, da ordem local em volta do íon (cristalino ou amorfo). Foi mostrado que a luminescência dos lantanídeos é mais eficiente quando eles são inseridos num ambiente cristalino [63]. Entretanto, os materiais amorfos são matrizes receptoras interessantes para os lantanídeos devido à suas propriedades de transparência no visível e infravermelho próximo, sua alta solubilidade de dopantes e sua facilidade de preparação. Por estas razões, houve uma grande busca para obter materiais compósitos no qual o íon ativo é inserido numa estrutura cristalina nanométrica dentro de uma matriz amorfa como, por exemplo, as vitrocerâmicas transparentes. A eficiência de luminescência dos íons lantanídeos inseridos em polioxometalatos foi muito pouco estudada em comparação com suas potencialidades para amplificação óptica ou processos de conversão ascendente de energia nestes materiais.

Desde meados de 1980, grandes interesses surgiram na pesquisa e desenvolvimento de materiais possuindo propriedades ópticas não lineares,

ou seja, algumas características ópticas como o coeficiente de absorção ou o índice de refração dependem da intensidade da luz incidente [64]. Geralmente, foi observado que os materiais possuindo um índice de refração elevado são mais susceptíveis de apresentar propriedades ópticas não lineares significativas. Além disso, vários estudos mostraram que a adição de óxidos de metais de transição contendo orbitais *d* vazios (WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5) em alguns materiais melhora as propriedades ópticas não lineares [65-69]. Este comportamento é atribuído à formação de clusters destes óxidos, os quais são altamente polarizáveis [70,71]. Entretanto, as propriedades ópticas não lineares dos POM foram pouco exploradas [72].

Observa-se um interesse crescente, nos últimos anos, no desenvolvimento de compostos resultantes da associação de entidades orgânicas, constituídas por grupos moleculares com elevada polarizabilidade, e inorgânicas como, por exemplo, os polioxometalatos, dando origem aos compostos conhecidos como materiais híbridos orgânico/inorgânico [73,74]. No trabalho de Orel [75], filmes amorfos com excelente qualidade óptica foram preparados a partir de géis de titânio/ $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ utilizando a técnica de dip-coating e suas propriedades eletrocromicas e condutividade iônica foram estudadas.

Recentemente, novos materiais híbridos orgânico/inorgânicos contendo polioxometalatos que apresentam propriedades de cristais líquidos vêm sendo explorados e reportados [33,76]. As fases termotrópicas e liotrópicas obtidas a partir da síntese por interações eletrostáticas entre surfactantes catiônicos e os polioxometalatos foram estudadas por Zhang e colaboradores [77-78].

Pelo exposto acima, do campo de aplicações dos polioxometalatos, fica evidente cada vez mais, a busca de novos materiais e novas metodologias no intuito de produzir materiais nanoestruturados funcionais de polioxometalatos. Assim, a presente proposta deste trabalho está voltada para a síntese e incorporação de polioxometalatos em matriz polimérica, bem como o estudo de suas propriedades.

Neste sentido, vários tipos de polioxometalatos, como por exemplo, do tipo Keggin, Dawson e Preyssler, foram sintetizados e suas propriedades

estruturais foram determinadas. Uma vez dopadas com o íon terra-rara Eu^{3+} , suas propriedades luminescentes também foram exploradas, auxiliando na identificação dos polioxometalatos sintetizados. Por fim, os polioxometalatos já caracterizados e identificados estruturalmente foram incorporados em uma matriz polimérica de polietilenoglicol e suas propriedades foram relatadas.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como foco principal:

- ❖ Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos, bem como análise de suas propriedades e aplicações.

Assim os objetivos principais do trabalho são:

- 1- Preparar polioxometalatos com estrutura tipo Keggin $(PM_{12}O_{40})^{n-}$ ($M=W, Mo$), Dawson $(P_2W_{18}O_{62})^{n-}$ e Preyssler $(P_5W_{30}O_{110})^{n-}$;
- 2- Preparar polioxometalatos do tipo $(PW_aO_b)^{n-}$ contendo íon Eu^{3+} ;
- 3- Caracterizar os POMs por difração de raios X (DRX), infravermelho (FTIR), espalhamento Raman, ressonância magnética nuclear do ^{31}P no estado sólido (RMN-MAS), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG);
- 4- Avaliar as propriedades luminescentes dos polioxometalatos contendo íon Eu^{3+} ;
- 5- Incorporar os POMs sintetizados em matriz polimérica e estudar suas propriedades.

3 METODOLOGIA

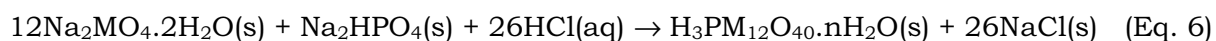
3.1 Síntese de polioxometalatos

Como etapa inicial do trabalho, diversos tipos de polioxometalatos foram sintetizados: Keggin ($\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$)ⁿ⁻ (M= W, Mo), Dawson ($\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$)ⁿ⁻, Preyssler ($\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)ⁿ⁻, entre outros como $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ e $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$.

3.1.1 Síntese dos heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Os heteropoliácidos fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) foram sintetizados com base no método descrito por Bailar [79] em que soluções aquosas contendo o sal de interesse (Na_2HPO_4) são adicionadas a soluções de tungstato (Na_2WO_4) ou molibdato (Na_2MoO_4). Em seguida, um ácido forte (HCl) é adicionado e um precipitado contendo o heteropoliácido é formado. O heteropoliácido é extraído pela adição de éter que dá origem a formação de três camadas, sendo a mais densa o complexo ácido-éter, a intermediária a solução aquosa e a menos densa a solução de éter. O complexo ácido-éter é extraído e purificado pela adição de éter e água (dissolução do NaCl formado). Em seguida, o éter é evaporado e o precipitado característico desses heteropoliácidos é obtido.

A reação química de preparação desses ácidos é representada pela equação a seguir:



onde M=W, Mo

O fluxograma a seguir representa a síntese realizada na preparação dos ácidos fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

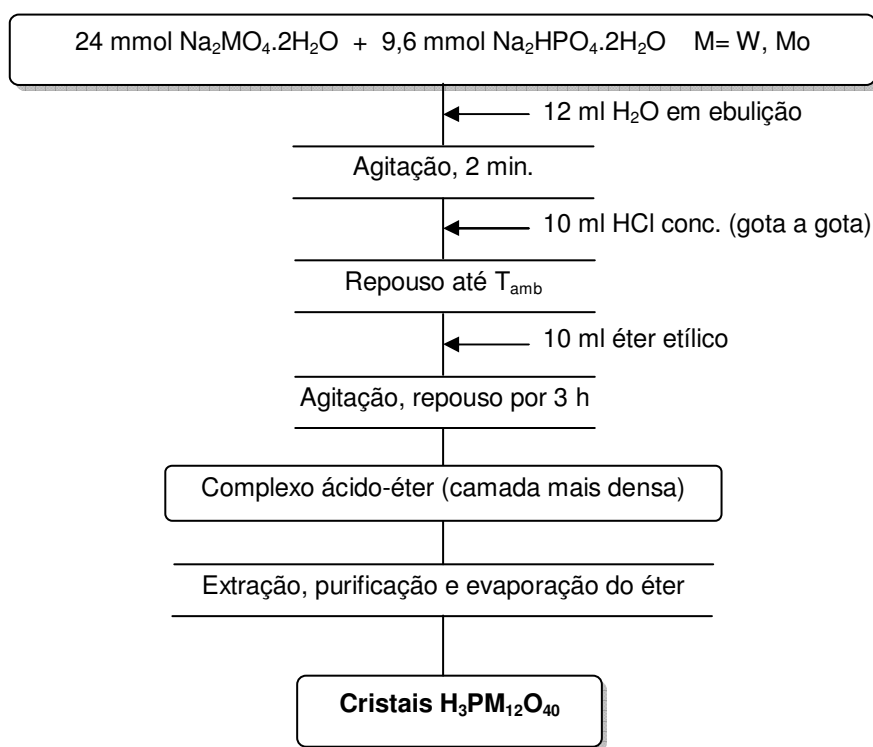


Figura 8. Fluxograma de preparação dos ácidos fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

3.1.2 Síntese de polioxometalato do tipo Dawson [$\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$]⁶⁻

A preparação desse tipo de polioxometalato é baseada no método descrito por Contant [80] e é apresentado na Figura 9.

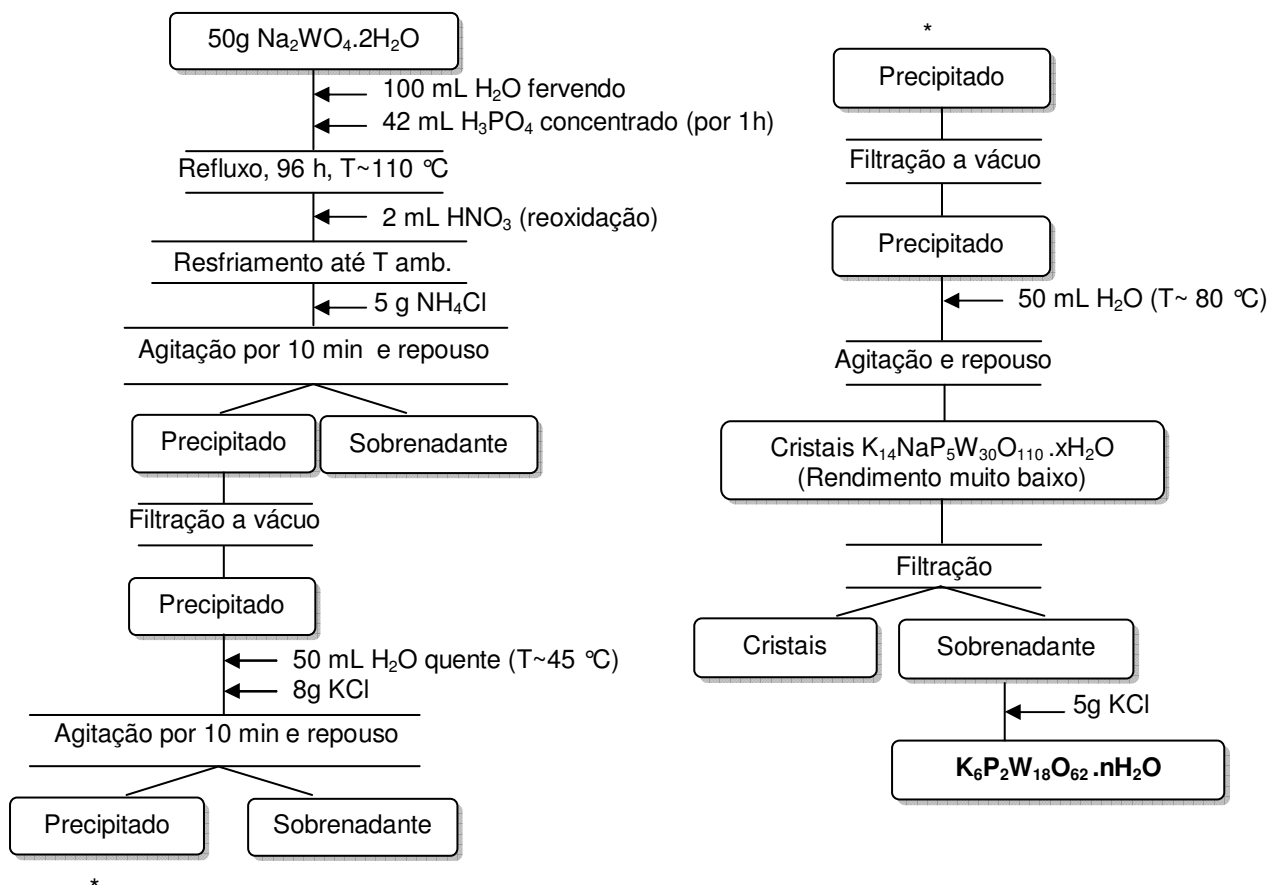
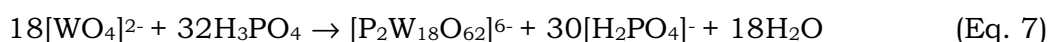


Figura 9. Fluxograma de preparação do polioxometalato $K_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$.

A reação química de preparação desses polioxometalatos é representada pela equação a seguir:



3.1.3 Síntese de polioxometalato do tipo Preyssler $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$

Os polioxometalatos contendo o heteropoliânion $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ foram preparados com base em dois procedimentos: o primeiro descrito por Nemati Kharat et al. [81], Jeannin e Martin-Frère [82], Alizadeh et al. [10] e o segundo descrito por Creaser et al [11].

De acordo com o primeiro procedimento, o sal $Na_2WO_4.2H_2O$ é dissolvido em água deionizada com resistividade de 18 MΩcm e aquecido a

T~ 110 °C em refluxo por 96 h com adição de ácido fosfórico concentrado. Em seguida, o sal cloreto de potássio é adicionado à solução final com o objetivo de precipitar e isolar o polioxometalato formado. O composto formado é filtrado a vácuo, lavado com uma solução de acetato de sódio 2 M e água deionizada gelada e então, é dissolvido em 60 mL de água a T~ 60 °C. A solução é deixada esfriar lentamente até a temperatura ambiente e após algumas horas, cristais são formados. O procedimento descrito é representado pelo fluxograma na Figura 10.

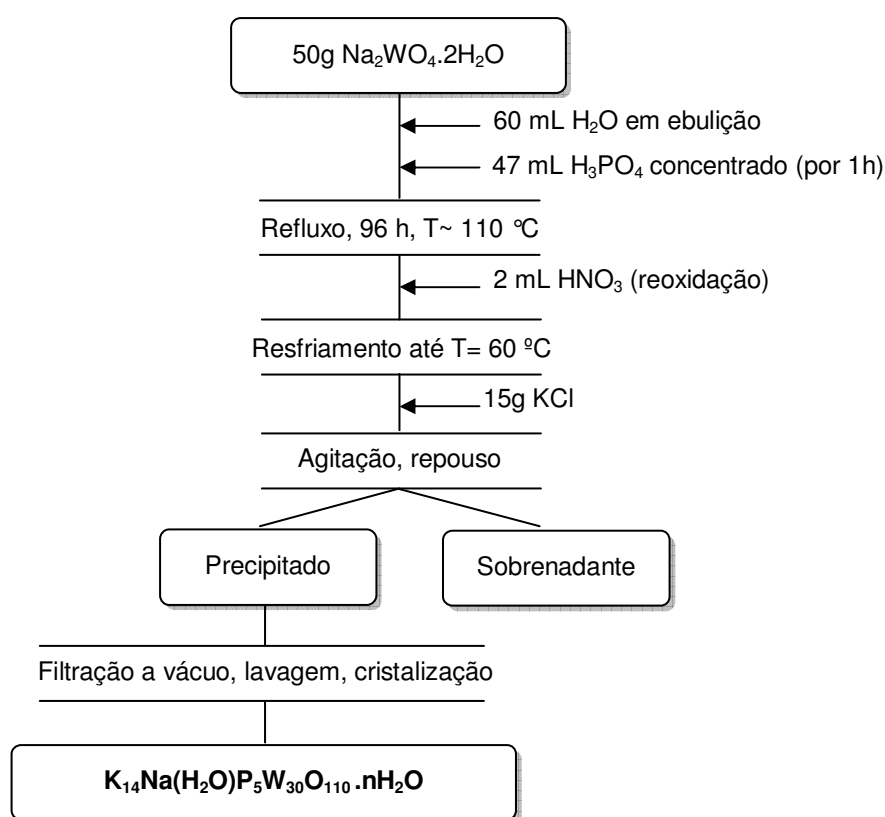


Figura 10. Fluxograma da síntese do polioxometalato $\text{K}_{14}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

No segundo procedimento, o aquecimento é realizado numa bomba de digestão ácida, a fim de se obter uma isoterma a T= 120 °C , com atmosfera e pressão controladas. A diferença deste procedimento é o tempo de reação menor, apenas 24 h de aquecimento, com o mesmo rendimento.

Devido ao alto custo da bomba de digestão vendida no mercado, fez-se necessário o desenvolvimento de um projeto pelo nosso grupo de pesquisa na fabricação dessa bomba.

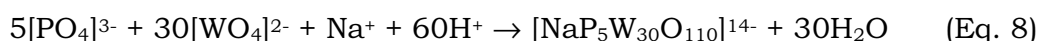
A figura 11 apresenta a foto da bomba digestiva fabricada em aço inox 316 e teflon.



Figura 11. Bomba digestiva de aço inox 316 e teflon.

Essa bomba digestiva tem capacidade para 70 mL de solução e pode chegar até a temperatura de 200 °C, devido à temperatura de amolecimento do teflon que é $T \sim 225$ °C.

A reação química de preparação desse polioxometalato é representada pela equação a seguir:



3.1.4 Síntese Preyssler contendo íon Eu^{3+} : $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$

A síntese utilizada na preparação desse composto é baseada no método descrito por Creaser et al [11]. De acordo com este método, a bomba digestiva também é utilizada, mas com isoterma a 160 °C por 24 h.

Logo, o fluxograma da Figura 12 apresenta o procedimento realizado na síntese do polioxometalato do tipo Preyssler contendo íon terra-rara $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$.

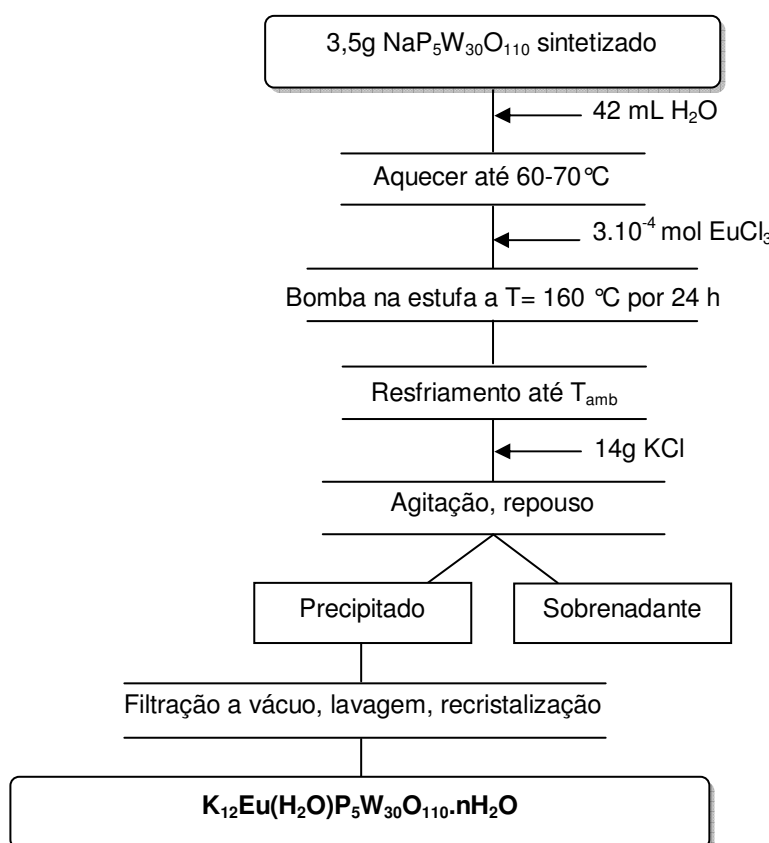


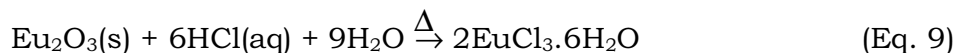
Figura 12. Fluxograma de preparação do polioxometalato $K_{12}Eu(H_2O)P_5W_{30}O_{110}.nH_2O$.

3.1.5 Síntese do polioxotungstoeuropato $Na_9EuW_{10}O_{36}.nH_2O$

O polioxometalato contendo o heteropoliânion $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ foi preparado com base no procedimento descrito por Sugeta e Yamase [83] em que o sal $Na_2WO_4.2H_2O$ é dissolvido em água e o pH dessa solução é ajustado entre 7,0-7,5 com adição de ácido acético glacial. Em seguida, 2 ml de uma solução de $Eu(Cl)_3.6H_2O$ é adicionada, gota a gota, sob agitação e aquecimento entre 80 e 90 °C. A solução é resfriada lentamente até temperatura ambiente e um precipitado branco é formado. A solução filtrante é deixada a $T = 4$ °C por 24 h para que cristais incolores de $Na_9EuW_{10}O_{36}.nH_2O$ sejam formados. A seguir, os mesmos são lavados com água destilada a $T = 4$ °C, filtrados e secos ao ar.

A solução de cloreto de európio, utilizada na síntese, foi preparada pela dissolução do óxido correspondente em ácido clorídrico. Essa solução

foi levada à ebulição e a remoção do excesso de ácido foi feita por sucessivas evaporações com adição de pequenas quantidades de água deionizada e com rigoroso controle de pH=4. A reação química é apresentada a seguir:



O procedimento realizado na preparação do polioxometalato $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ está representado pelo fluxograma da figura 13.

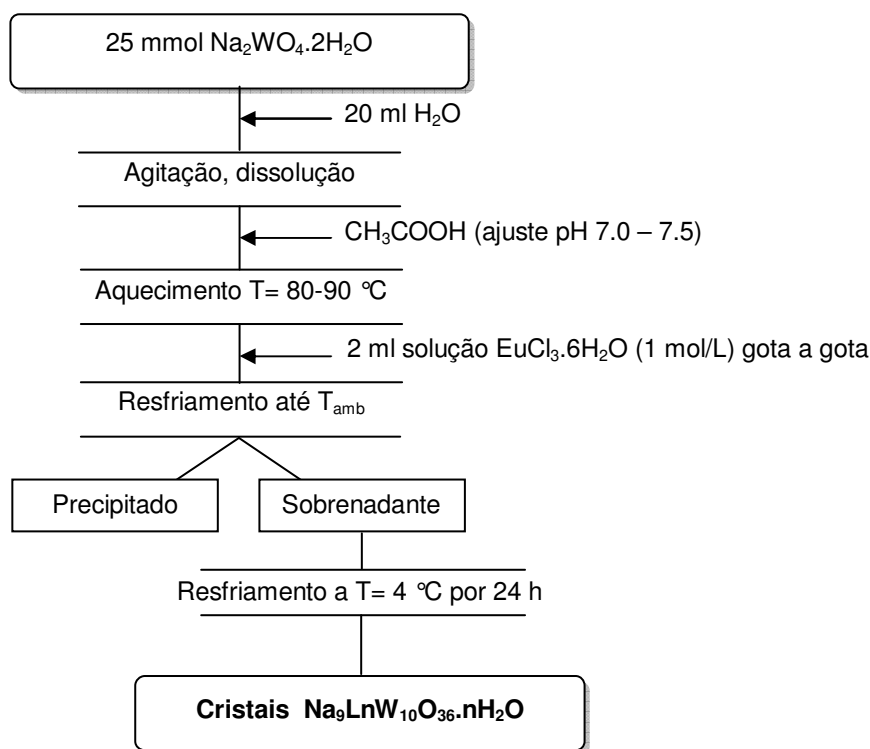


Figura 13. Fluxograma de preparação dos polioxometalatos $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.1.6 Síntese do polioxotungstoeuropato $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A preparação desse polioxometalato foi baseada no método descrito por Zubairi et al. [84] e está representado pelo fluxograma na figura 14.

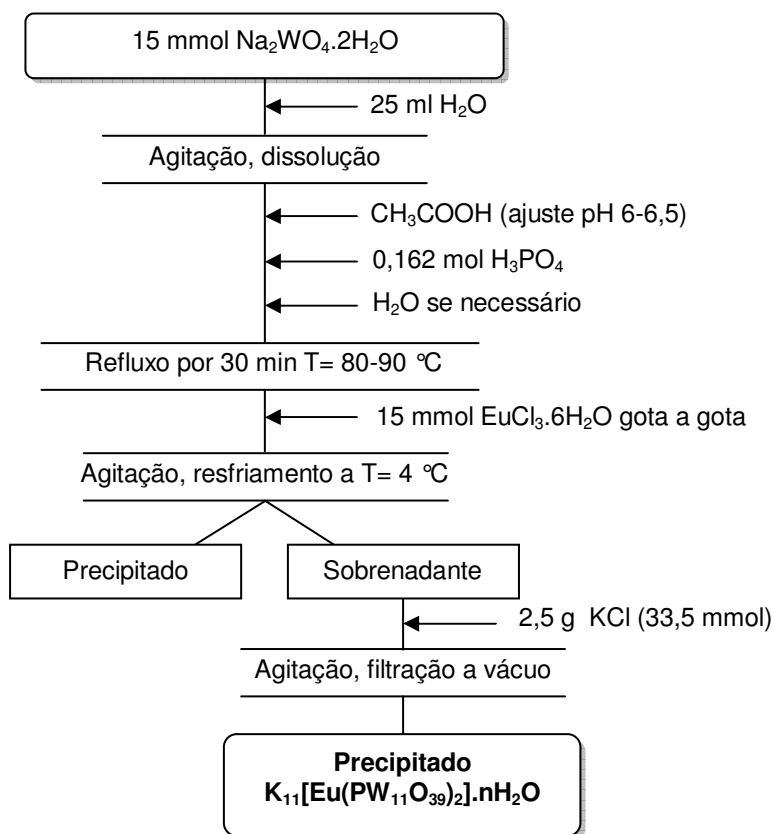


Figura 14. Fluxograma de preparação do polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2].nH_2O$.

3.2 Caracterização dos polioxometalatos

Os polioxometalatos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman, análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e ressonância magnética nuclear de ^{31}P (RMN-MAS).

3.2.1 Difração de raios X

As amostras obtidas foram submetidas à análise do pó por difração de raios X a fim de identificar as fases amorfas ou cristalinas dos materiais em estudo.

O equipamento utilizado foi um difratômetro D5000 Siemens com a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas entre 4° e

70°, gerada a 30 mA e 40 kV, tempo de integração de 3 s e resolução de 0,02°.

3.2.2 Análise Térmica

A análise térmica é caracterizada como o conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. As técnicas termoanalíticas utilizadas neste trabalho estão descritas a seguir:

3.2.2.1 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica de uma amostra, sobre a composição e estabilidade dos resíduos.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material como referência sendo termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Essas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a amostra T_a , ou seja $(T_r - T_a) = DT$, em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento, obedecem um programa controlado de temperatura.

O equipamento utilizado nas medidas das análises de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foi um SDT 600 Simultaneous DTA/TG da TA Instruments. As amostras preparadas foram maceradas num almofariz de ágata até obtenção de um pó homogêneo e as medidas foram realizadas em cadinhos de platina ou alumina abertos, sob

atmosfera inerte (N₂) com fluxo de 50 ou 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A massa utilizada foi de aproximadamente 30 mg.

3.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN do ³¹P, obtidos para a observação do desvio químico isotrópico foram adquiridos através da técnica de alta resolução (Rotação em torno do ângulo mágico, “Magic Angle Spinning” (MAS) [85,86]. Esta técnica é utilizada na maioria dos experimentos de estado sólido. Sua tarefa é remover os efeitos de anisotropia de desvio químico e para contribuir na eliminação dos efeitos do acoplamento dipolar. Sabe-se que tanto a interação dipolar heteronuclear como outras interações anisotrópicas provocam alargamento das linhas em amostras sólidas e que possuem dependências geométricas do tipo (3cos²θ-1), onde θ é o ângulo que descreve a orientação do tensor de spin nuclear, como por exemplo, o tensor proteção de desvio químico, tensor de acoplamento dipolar [87,88]. Uma amostra na forma de pó possui todas as orientações possíveis (α, θ, φ). Se tivermos a amostra inclinada por um ângulo θ_r em relação a B_r, então q varia com o tempo enquanto a molécula gira com a amostra. A rotação coerente em torno de um eixo inclinado num ângulo q, em relação a B_r, com velocidade angular ω, define para cada vetor internuclear numa função geométrica média. A dependência da variação temporal da orientação da interação de spin nuclear, (3cos²θ-1), sob esta circunstância pode ser descrita como:

$$\langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta_r - 1)(3\cos^2 \beta - 1) \quad (\text{Eq. 10})$$

onde β e θ_r estão definidos na figura 15. O ângulo β está entre o eixo principal, z, do tensor de proteção e o eixo de rotação, θ_r é o ângulo entre o campo B_r. Se o θ_r = 54,74° , então o termo (3cos²θ-1) = 0 e assim a variação ⟨3cos²θ-1⟩ passa a ser zero também.

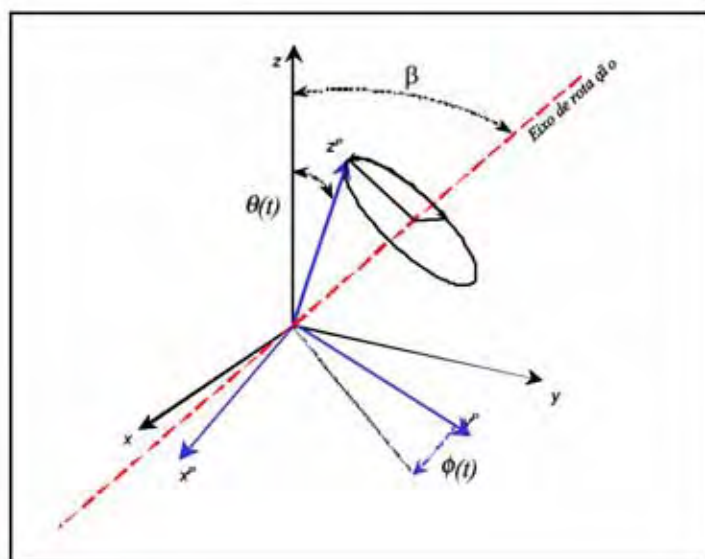


Figura 15. Correlação entre o sistema de laboratório e o sistema de eixos principais, z^p . B_0 define eixo z do sistema de laboratório. [89]

Estes efeitos podem ser descritos de uma melhor maneira no sistema de eixo principal (SEP). Como vimos acima, no sistema de laboratório cada interação de spin na amostra em pó possui um valor de desvio químico devido a dispersão de orientação, se então considerarmos o eixo principal na direção do eixo de rotação da amostra z^p , com z^p inclinado em um ângulo β , a rotação em torno do eixo z com ângulo $y = \omega_r t$, onde ω_r é a frequência de rotação.

Quando temos uma rotação rápida o suficiente, ω_r , tal que $\omega_r \gg \Delta\omega$ ($\Delta\omega$ sendo a largura da linha) somente os termos que necessitam serem considerados na Hamiltoniana de spin nuclear que são aqueles associados com as componentes isotrópicas de várias interações presentes. A situação é então como no estado líquido, onde a média das interações dipolares e quadrupolares é nula. A linha de ressonância resolvida é característica somente do desvio químico isotrópico e do acoplamento escalar de spin-spin.

As medidas do ^{31}P foram realizadas no espectrômetro de 300 MHz (7,4 T) Varian-Unity Inova, utilizando uma sonda de 7 mm MAS e o ácido fosfórico como referência. As amostras dos compostos preparados foram medidos na forma de pó em um rotor de nitreto de silício com rotação de 5,5 KHz. Os

dados foram coletados com um pulso simples de 6.6 μ s e com tempo de relaxação de 200 s. Para a medida estática, os dados foram coletados com a sequência de pulso de spin-eco, que consiste de dois pulsos de radiofrequência ($\pi/2$) 6.6 μ s e (π) 15,2 μ s, com um tempo de separação entre os pulsos de $\tau = 150 \mu$ s. A aquisição do sinal partiu do tempo τ do segundo pulso, com tempo de relaxação de 200 s.

As medidas do ^{31}P do gel foi realizada em um rotor de nitreto de silício com rotação de 2,5 KHz. Os dados foram coletados com um pulso simples de 6.6 μ s e com tempo de relaxação de 100 s.

3.2.4 Espectroscopia

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas.

3.2.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo utilizando-se a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem

origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. Esta frequência é característica de ligações químicas e o comprimento de onda correspondente é determinado pela relação:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\mu/k} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde c = velocidade da luz, μ = massa reduzida e k = constante de força de ligação.

Uma ligação pode vibrar de diferentes maneiras. É possível distinguir os modos de estiramento e os modos de deformação das ligações químicas. Dentre eles, modos de vibrações simétricos e assimétricos.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região espectral de 4000 – 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

3.2.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta técnica é muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares. A radiação pode interagir em nível molecular com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento inelástico de uma radiação monocromática (fótons) pela matéria é chamado de Raman. No espalhamento inelástico de luz, a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia.

No espalhamento Raman, uma radiação geralmente no visível ou no ultravioleta interage com a matéria e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre a frequência da luz espalhada e a frequência da luz incidente ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1$). Contudo, o que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares.

O equipamento utilizado foi um Renishaw RM 2000 microprobe. A fonte de excitação foi o laser de He/Ne (632,8 nm) com potência nominal de ~0,35 mW. As medidas foram registradas na região entre 2000-150 cm^{-1} , com resolução espectral de ~2,0 cm^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese de polioxometalatos

Durante a síntese dos polioxometalatos, muitas dificuldades foram encontradas como, por exemplo, a interferência de impurezas presentes nos precursores, a facilidade de redução dos íons W^{6+} e Mo^{6+} para o estado de oxidação 5+, bem como a variação do pH e da temperatura durante a síntese.

Devido a grande dificuldade na caracterização destes compostos, os polioxometalatos contendo íons Eu^{3+} foram sintetizados com o intuito de estudar melhor a estrutura destes compostos, pois os íons Eu^{3+} apresentam a função de sonda estrutural.

Os compostos sintetizados neste trabalho e os compostos comerciais estão apresentados nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Amostras de polioxometalatos sintetizados neste trabalho.

Amostra	Ânion	Fórmula Geral	Estrutura
PWA_S	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	$H_3PM_{12}O_{40}.nH_2O$	Keggin
PMoA_S	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$		
AM_W18	$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	$K_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$	Dawson
AM_W30	$[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$	$K_{14}Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}.nH_2O$	Preyssler
AM_W30_Eu	$[Eu(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{12-}$	$K_{12}Ln(H_2O)P_5W_{30}O_{110}.nH_2O$	Preyssler
AM_W10	$[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$	$Na_9LnW_{10}O_{36}.nH_2O$	-
AM_W11	$[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$	$K_{11}[Ln(PW_{11}O_{39})_2].nH_2O$	-

Tabela 2. Heteroácidos comerciais utilizados neste trabalho.

Heteroácido	Peso molecular (g)	Fornecedor	Amostra
$H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$	2.880,17	Sigma-Aldrich	PWA_C
$H_3PMo_{12}O_{40}.nH_2O$	1.825,25	Fluka	PMoA_C

A figura 16 apresenta as estruturas dos ânions $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ e $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ em sua representação poliédrica.

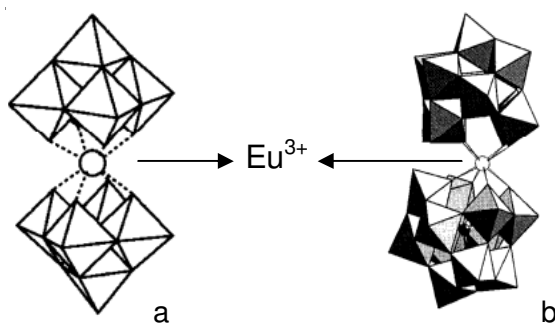


Figura 16. Estruturas $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ (a) e $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ (b) em sua representação poliédrica [90].

Os cristais de $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ (Preyssler) formados, de acordo com a metodologia apresentada, são incolores em forma de agulhas como mostram as fotos na figura 17.

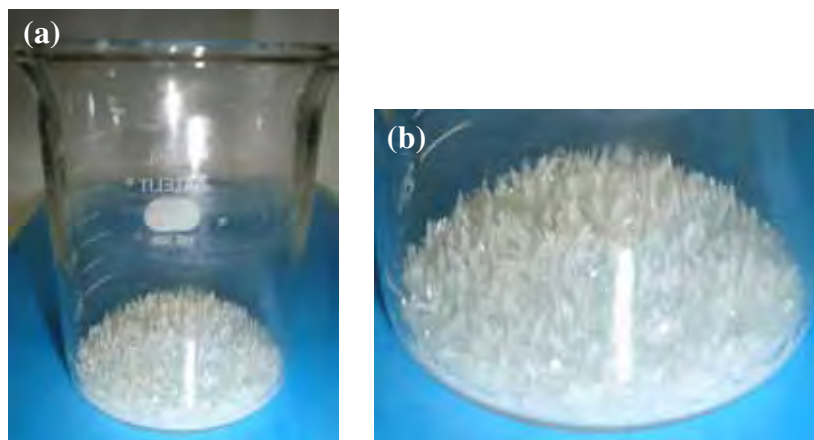


Figura 17. Fotos dos cristais formados contendo o ânion $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ (a) e com aumento de 100% (b).

4.2 Caracterização dos polioxometalatos

4.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras PWA sintetizado e comercial estão apresentados a seguir na Figura 18.

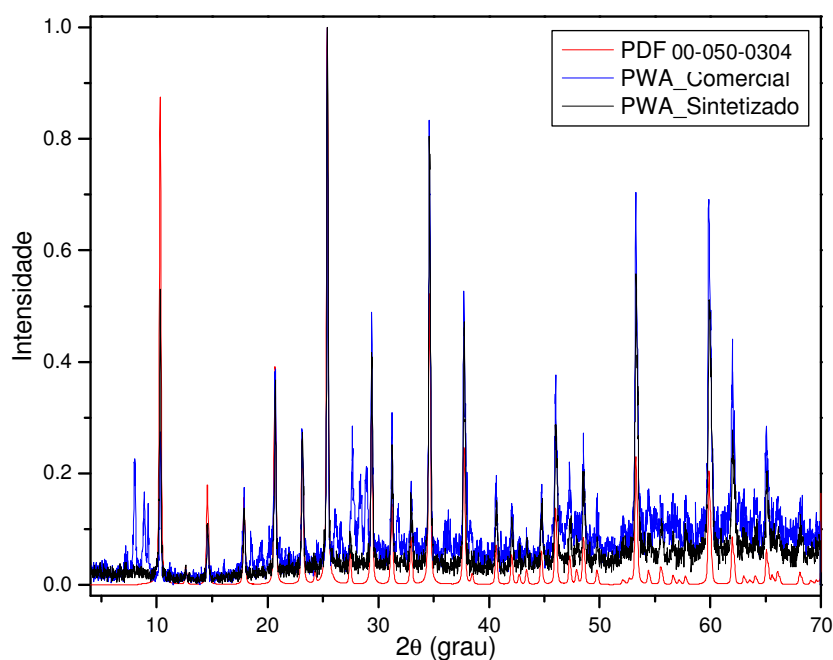


Figura 18. Difratomogramas de raios X das amostras PWA comercial, sintetizado e PDF 00-050-0304.

Os picos de difração apresentados pelas amostras PWA sintetizado e comercial correspondem aos planos de difração da estrutura cristalina cúbica de fórmula $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conforme dados da literatura apresentados na ficha PDF 00-050-0304 (Tabela 3).

Tabela 3. Dados encontrados na ficha cristalográfica PDF 00-050-0304* de 1998.

Fórmula empírica	$\text{H}_3 \text{ P } \text{W}_{12} \text{ O}_{40} \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O}$	
Massa molecular	2988.26	
Temperatura	ambiente	
Comprimento de onda	1.5406 Å	
Sistema cristalino	cúbico	
Grupo espacial	Pn-3m	
Dimensões da cela unitária	$a = 12.156 (1) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 12.156 \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 12.156 \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1796.09 Å^3	
Z	2	
Densidade calculada	5.525 Mg/m^3	

* INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder diffraction file: PDF-2: release 2006. Version 2.0603. Newtown Square, 2006. 1 CD-ROM.

Conforme a figura 19, é possível verificar que os picos de difração relacionados às amostras de PMoA comercial e sintetizado correspondem aos

planos de difração da estrutura cristalina não determinada de fórmula $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{O}_{30}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ conforme dados cristalográficos contidos na ficha PDF 00-001-0032*.

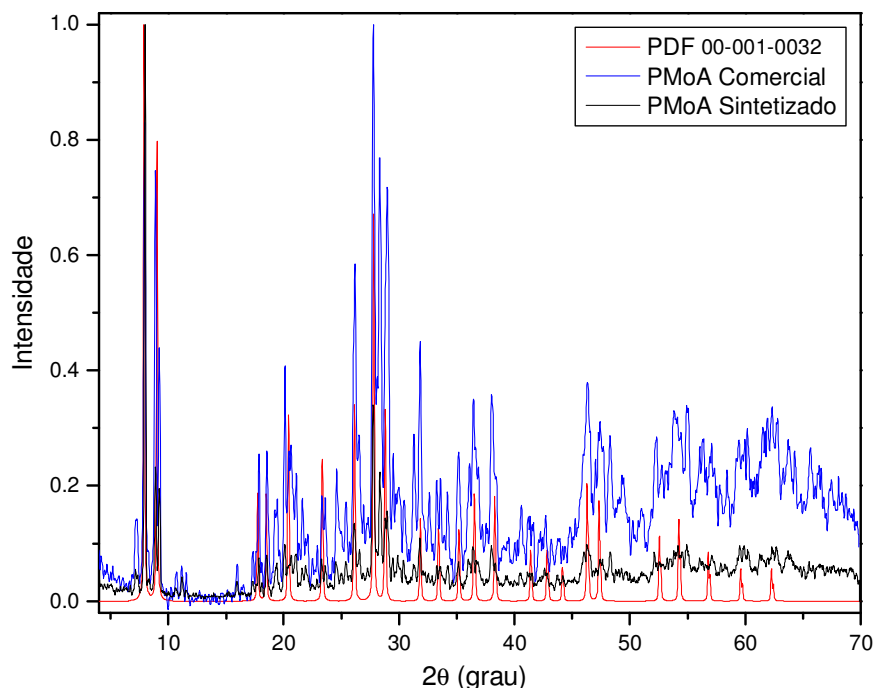


Figura 19. Difrátogramas de raios X das amostras PMoA comercial, sintetizado e PDF 00-001-0032.

A tabela 4 apresenta os dados cristalográficos contidos na ficha PDF 00-001-0032. No entanto, devido à essa ficha ser de publicação antiga (1938), muitas informações não foram apresentadas.

Tabela 4. Dados encontrados na ficha cristalográfica PDF 00-001-0032* de 1938.

Fórmula empírica	10 Mo O3 · H3 P O4 · 24 H2
Massa molecular	1969.74
Temperatura	ambiente
Comprimento de onda	0.709 Å
Sistema cristalino	não determinado
Grupo espacial	não determinado
Dimensões da cela unitária	não determinado
Volume	não determinado
Z	não determinado
Densidade calculada	não determinado

* INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder diffraction file: PDF-2: release 2006. Version 2.0603. Newtown Square, 2006. 1 CD-ROM.

Devido a grande dificuldade em se determinar as estruturas cristalinas, da maioria dos polioxometalatos sintetizados, de acordo com os dados cristalográficos encontrados na literatura, fez-se necessário a obtenção de monocristais. Estes foram obtidos somente a partir da síntese do polioxometalato AM_W30 de acordo com o primeiro método, descrito por Nemati Kharat et al. [81], Jeannin e Martin-Frère [82], Alizadeh et al. [10], em que a estrutura predominante seria, de acordo com a literatura citada, o polioxometalato do tipo Preyssler $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, cristais com formato de agulhas.

De acordo com os resultados do estudo cristalográfico, realizado pelo Prof. Dr. Robert Alan Burrow da Universidade Federal de Santa Maria, a estrutura do monocristal analisado é do tipo Dawson e o composto apresenta a seguinte fórmula estrutural: $(\text{Na}_4\text{K}_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 11\text{H}_2\text{O})$.

A tabela 5 mostra os dados obtidos do refinamento da estrutura cristalina no composto em estudo.

Tabela 5. Dados obtidos do refinamento da estrutura cristalina do composto $\text{Na}_4\text{K}_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	H22 K2 Na4 P2 W18 O73
Massa molecular	4731.58
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensões da cela unitária	a = 12.8071(3) Å α = 70.058(1)°. b = 14.7037(3) Å β = 80.481(1)°. c = 19.8335(4) Å γ = 64.426(1)°.
Volume	3166.24(12) Å ³
Z	2
Densidade calculada	4.963 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	32.883 mm ⁻¹
F(000)	4100
Tamanho do cristal	0.39 x 0.22 x 0.06 mm ³
Faixa θ para coleta dos dados	2.78 to 30.73°.
Índices limitantes	-18 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 28
Reflexões coletadas	106435
Reflexões independentes	19453 [R(int) = 0.0489]
Completeness to theta = 30.73°	98.7 %
Correção absorção	Gaussian
Max. and min. transmissão	0.25604 and 0.00894
Método refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19453 / 24 / 892
Goodness-of-fit on F ²	1.025

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1024
R indices (all data)	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1071
Largest diff. peak and hole	11.708 and -2.806 e.Å ⁻³

O ânion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ foi identificado e resolvido, mostrando as duas unidades $\mu_9\text{-PO}_4^{3-}$ no meio das 18 unidades de $[O=W^6+O_4]$, sendo igual à estrutura do ânion tipo Dawson (Figuras 20 e 21).

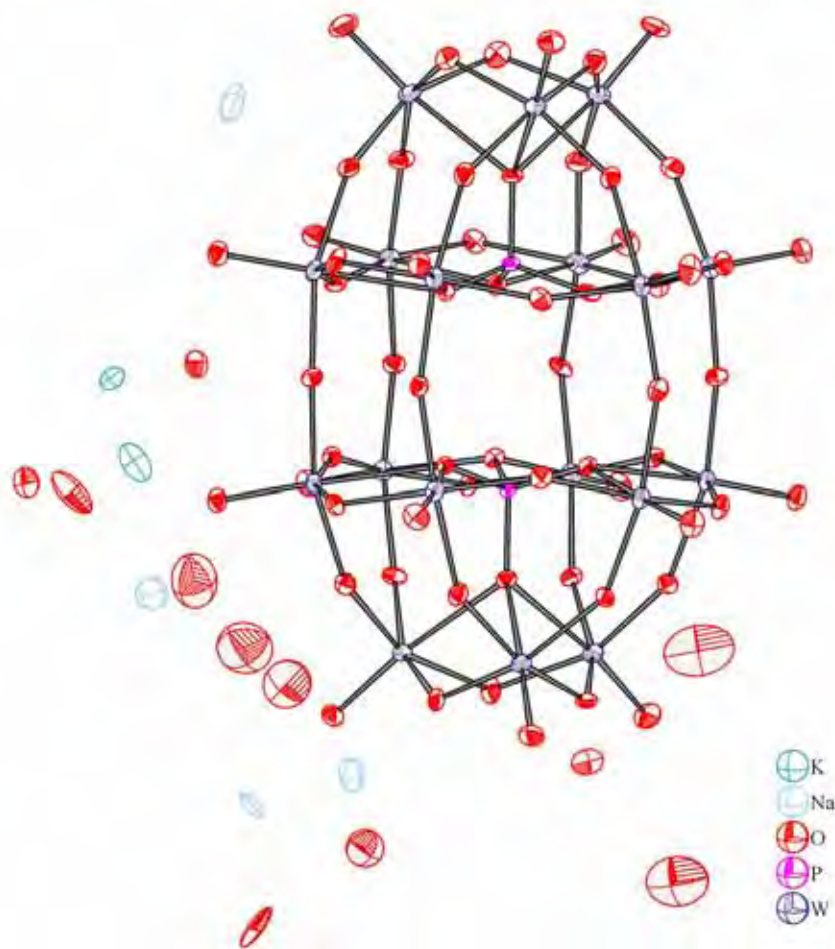


Figure 20. Representação ORTEP de $\text{Na}_4\text{K}_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Átomos de H da água não foram encontrados.

Este composto obtido é um subproduto da síntese realizada de acordo com o método aplicado [10,11,87,88], com rendimento de aproximadamente 5% somente (visualmente), sendo que estes monocristais tem forma de placas e não de agulhas como apresentam os do tipo Preysslér.

Foram encontrados dois cátions de K e quatro de Na, para balancear a carga do ânion. Juntos, também, foram localizados onze átomos de O, pertencendo às moléculas de água de hidratação.

A figura 21 mostra a representação do ânion Dawson em estudo.

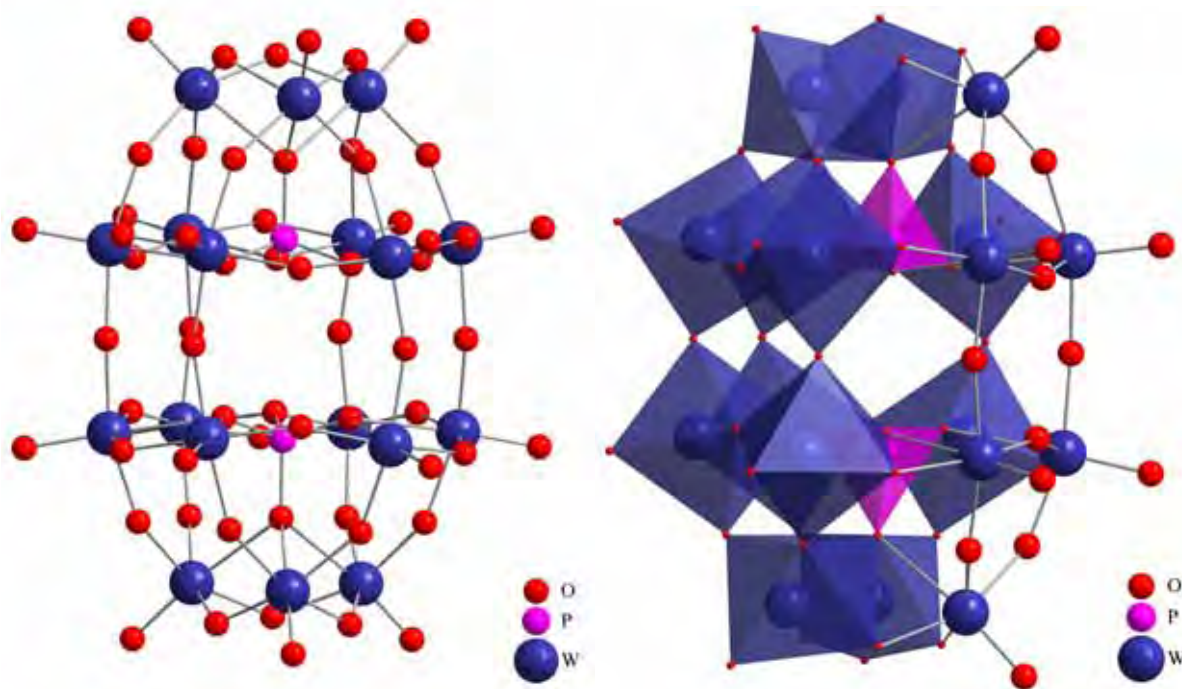


Figure 21. (A) O ânion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. (B) Representação parcial de poliedros.

Com isso tem-se um novo composto por causa dos cátions K e Na presentes. E é possível verificar que a amostra AM_W30, sintetizada pelo método citado não possui somente um composto, mas uma mistura de dois tipos de polioxometalatos (duas estruturas diferentes): o tipo Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ e o tipo Preyssler $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ em maior quantidade.

Estes resultados mostram que o método empregado não é tão eficiente conforme descrito na literatura por Nemati Kharat et al. [81], Jeannin e Martin-Frère [82] e Alizadeh et al. [10], mostrando que o isolamento do polioxometalato do tipo Preyssler utilizando o contra-íon K^+ não é seletivo, levando-se à formação de outro tipo de polioxometalato nas mesmas condições de síntese.

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os modos vibracionais dos polioxometalatos PWA e PMoA sintetizados e comerciais foram atribuídos e são comparados nas figuras 22 e 23, respectivamente.

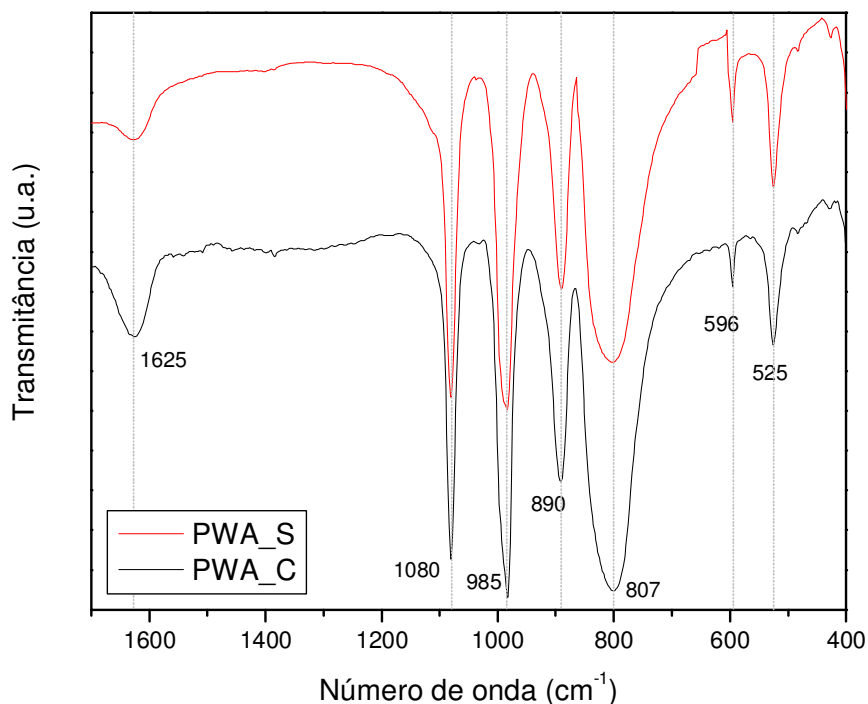


Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra PWA sintetizada e comercial.

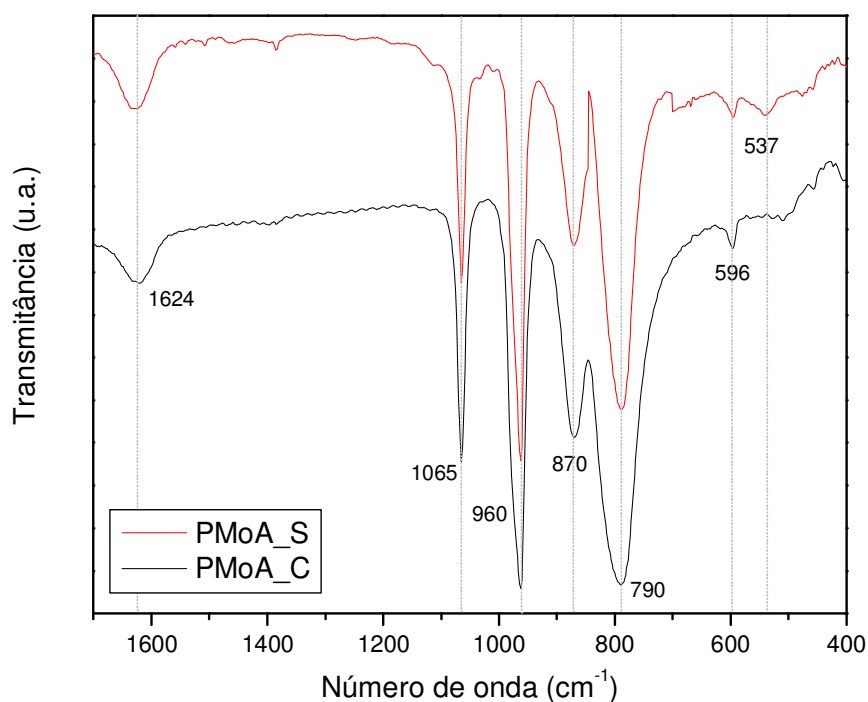


Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra PMoA sintetizada e comercial.

Os espectros vibracionais dos POMs (comercial e sintetizado) são equivalentes, comprovando a eficiência do método empregado na síntese.

Na região de menor energia ($\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$), a estrutura do heteropoliânion do tipo Keggin apresenta três bandas relativas a modos vibracionais característicos de suas ligações. Os estiramentos simétricos e assimétricos de diferentes tipos de ligações M-O são observadas nas seguintes regiões espectrais: ligações M-O_a (O terminal) ($1000\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$), pontes M-O_b-M (“inter” pontes entre octaedros ligados pelos vértices) ($890\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$), pontes M-O_c-M (“intra” pontes entre octaedros ligados pelas arestas, isto é, dentro de uma unidade M₃O₁₃) ($800\text{-}760 \text{ cm}^{-1}$) [91].

A figura 24 mostra os quatro tipos de ligações dos oxigênios presentes no ânion tipo Keggin.

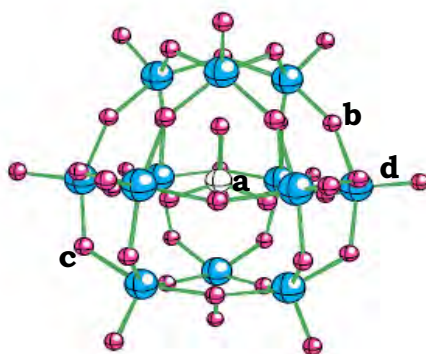


Figura 24. Tipos de ligações dos oxigênios presentes no ânion tipo Keggin, representados pelos índices a, b, c e d.

Na região de energia entre $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, apresenta uma banda característica relativa ao estiramento assimétrico das ligações P-O_a presentes nos tetraedros dos grupos fosfatos centrais.

As atribuições dos modos vibracionais das ligações na região do infravermelho referentes às amostras PWA e PMoA são apresentadas na tabela 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6. Atribuições das vibrações das ligações presentes na amostra PWA, na região do infravermelho.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)	Referências
ν_s M-O-M	525	92
δ O-P-O	596	92
ν_{as} W-O _c -W	807	44,91
ν_{as} W-O _b -W	890	44,91
ν_{as} W-O _d	985	91
ν_{as} P-O _a	1080	91
δ O-H	~1625	44
ν_{as} O-H	~3460	44

Onde os índices a = ligado ao átomo central (neste caso P), b = ligado pelos vértices a 2 átomos de W (ou Mo) de diferentes grupos M₃O₁₃, c = ligado pelas arestas a 2 átomos de W (ou Mo) de um mesmo grupo M₃O₁₃ e d = terminal.

Tabela 7. Atribuições das vibrações das ligações presentes na amostra PMoA, na região do infravermelho.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)	Referências
ν_s M-O-M	537	92
δ O-P-O	596	92
ν_{as} Mo-O _c -Mo	790	44,91
ν_{as} Mo-O _b -Mo	870	91
ν_{as} Mo-O _d	960	91
ν_{as} P-O _a	1065	91
δ O-H	~1624	44
ν_{as} O-H	~3460	44

Onde os índices a = ligado ao átomo central (neste caso P), b = ligado pelos vértices a 2 átomos de W (ou Mo) de diferentes grupos M₃O₁₃, c = ligado pelas arestas a 2 átomos de W (ou Mo) de um mesmo grupo M₃O₁₃ e d = terminal.

Logo, foi possível verificar que a estrutura Keggin está presente nos compostos PWA e PMoA sintetizados e comerciais de acordo com seus modos vibracionais característicos.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras AM_W30, AM_W30_Eu estão apresentados na figura 25.

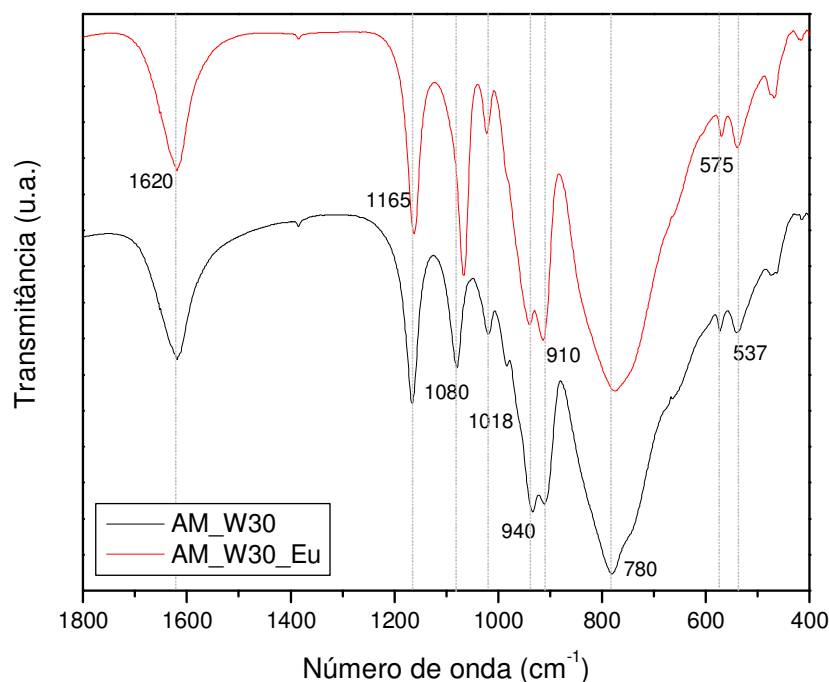


Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras AM_W30 e AM_W30_Eu.

O heteropoliânion do tipo Preyssler, $[M(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{n-}$, presentes nas amostras AM_W30 e AM_W30_Eu, apresenta bandas características na região entre 1200-700 cm^{-1} . De acordo com a figura 25, as bandas em 940, 910 e 780 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico W-O_{terminal} (W-O_d), estiramento assimétrico W-O_b-W e ao estiramento assimétrico W-O_c-W, respectivamente. As três bandas bem resolvidas em 1165, 1080 e 1018 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico P-O_a [93]. As bandas de menor intensidade, centradas em 575 e 537 cm^{-1} , correspondem respectivamente ao estiramento simétrico M-O-M e a deformação O-P-O.

De acordo com a figura 26, a seguir, é possível observar que a banda em 1080 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico P-O_a, conforme relatado anteriormente está deslocada para 1063 cm^{-1} na amostra AM_W30_Eu devido a esta força de vibração estar envolvida com o encapsulamento do íon Eu^{3+} [94].

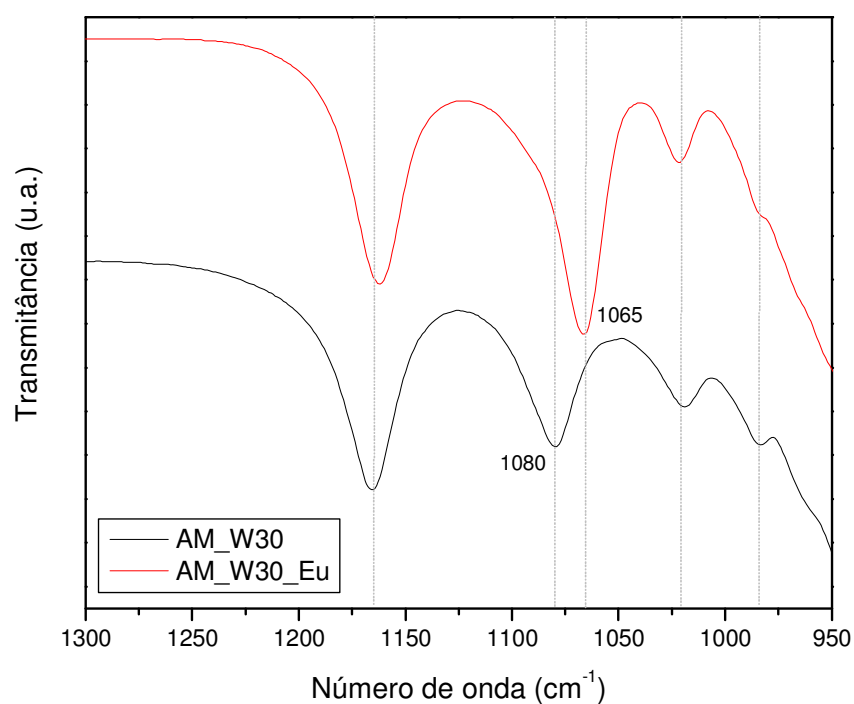


Figura 26. Espectros vibracionais na região de 1300-950 cm⁻¹ das amostras AM_W30 e AM_W30_Eu.

A figura 27 apresenta o espectro vibracional do polioxometalato contendo o ânion tipo Dawson, [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, amostra AM_W18.

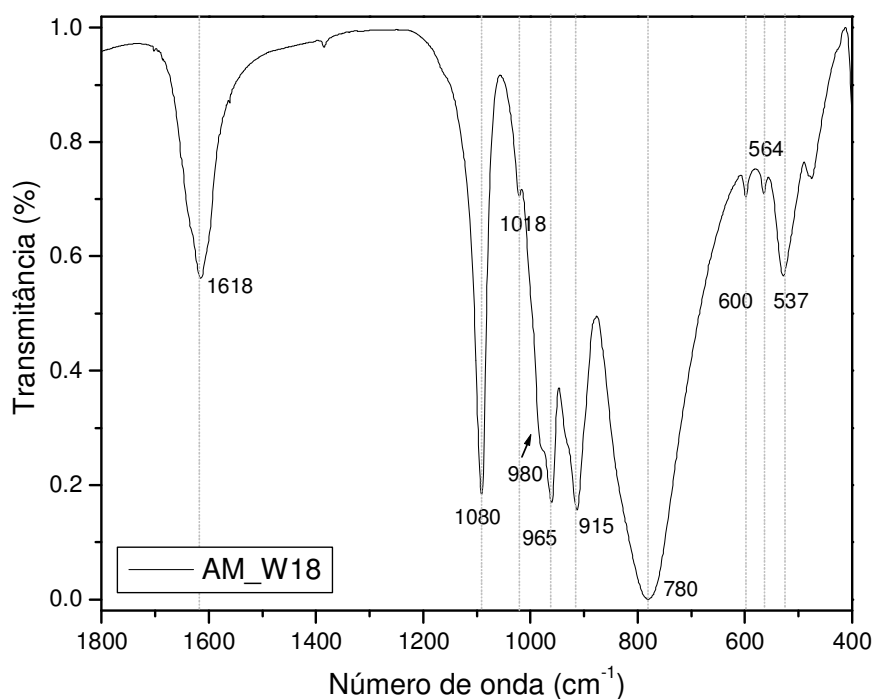


Figura 27. Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra AM_W18.

As atribuições dos modos vibracionais das ligações na região do infravermelho referentes às amostras AM_W30, AM_W30_Eu e AM_W18 são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8. Atribuições das vibrações das ligações presentes nas amostras AM_W30, AM_W30_Eu e AM_W18.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Referência
ν_s M-O-M	537	92
δ O-P-O	~580	93
ν_{as} W-O _c -W	780	93,95
ν_{as} W-O _b -W	~915	95
ν_{as} W-O _d	940, 965	93,95
ν_{as} P-O _a	~1018, 1080, 1165	93
δ O-H	~1618	48
ν_{as} O-H	~3500	48

Onde os índices a = ligado ao átomo central, b = ligado pelos vértices a 2 átomos de W de diferentes grupos, c = ligado pelas arestas a 2 átomos de W de um mesmo grupo e d = terminal.

A figura 28 apresenta o espectro vibracional relacionado ao polioxometalato Na₉EuW₁₀O₃₆.nH₂O sintetizado.

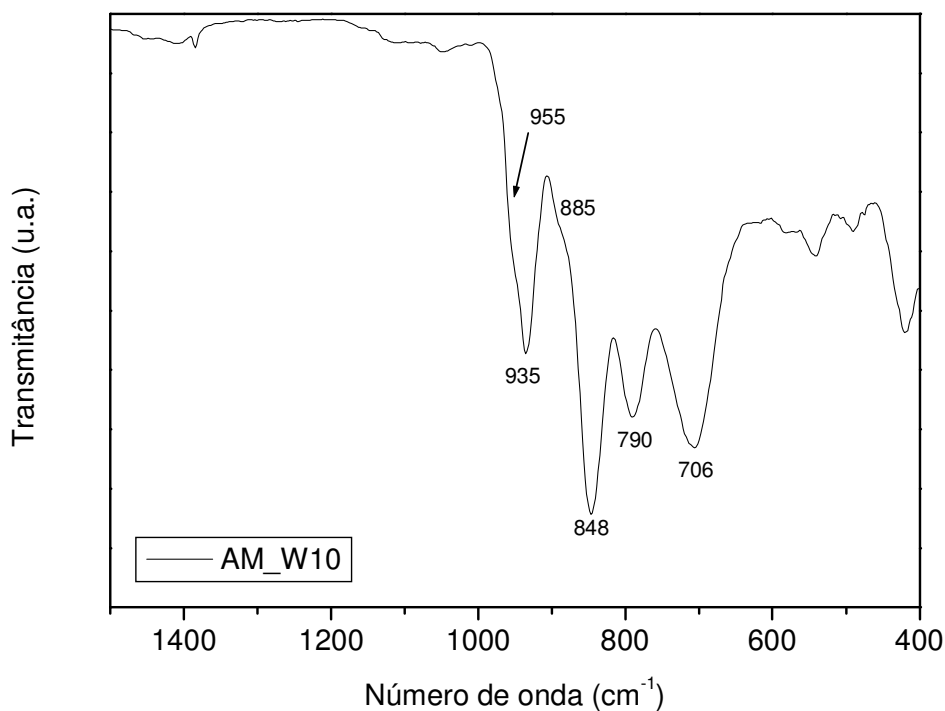


Figura 28. Espectro vibracional na região do infravermelho do polioxometalato que contém o ânion [EuW₁₀O₃₆]⁹⁻.

As atribuições dos modos vibracionais das ligações na região do infravermelho referentes ao polioxometalato $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sintetizado são apresentadas na tabela 9.

Tabela 9. Atribuições das vibrações das ligações presentes no polioxometalato que possui o ânion $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$, na região do infravermelho.

Cátion	Atribuições	Número de onda (cm^{-1})	Referências
Na^+	ν_{as} W-O _b -W	848, 706	62,79,91
H^+	ν_{as} W-O _b -W	885, 790	91
	ν_{as} W-O _d	935, 955	62,79,91
	δ O-H	~1630	48
	ν_{as} O-H	~3460	48

b = ligado pelo vértice e d = terminal.

De acordo com a literatura [62,79,91], as bandas centradas em 848 e 706 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico W-O_b-W do polioxometalato $\text{Na}_9(\text{EuW}_{10}\text{O}_{36})$ e a banda em 935 cm^{-1} ao estiramento assimétrico W-O_d terminal. No entanto, nos espectros apresentados na figura 28 ocorre o aparecimento de outras bandas centradas em 885 e 790 cm^{-1} , bem como um ombro em aproximadamente 955 cm^{-1} . Logo, pode-se sugerir a presença de outro contra-íon diferente de Na^+ , levando em consideração que esses ânions grandes geralmente impõem um empacotamento relativamente fechado, que deixa um espaço suficiente para cátions de tamanho pequeno ou intermediário e para as moléculas de água de cristalização. Isso esclarece que o tamanho do cátion (contra-íon) determina as interações ânion-ânion: quanto maior o cátion, maior as distâncias interânion O-O e, conseqüentemente, através da repulsão eletrostática, mais fraca se tornam as interações ânion-ânion. No trabalho de Rocchiccioli-Deltcheff et al. [91], a correlação entre o tamanho do cátion e a frequência do estiramento M-O_d foi investigada e relatada que cada modo vibracional de M-O_d diminui (menor número de onda) em função do tamanho do cátion. Com isso, pode-se sugerir também, a partir do deslocamento destas bandas para maior número de onda, que o contra-íon Na^+ tenha sido substituído por um H^+ , levando a formação da estrutura tipo $\text{Na}_{9-x}\text{H}_x(\text{EuW}_{10}\text{O}_{36})$.

A figura 29 apresenta o espectro vibracional relacionado ao polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$ sintetizado.

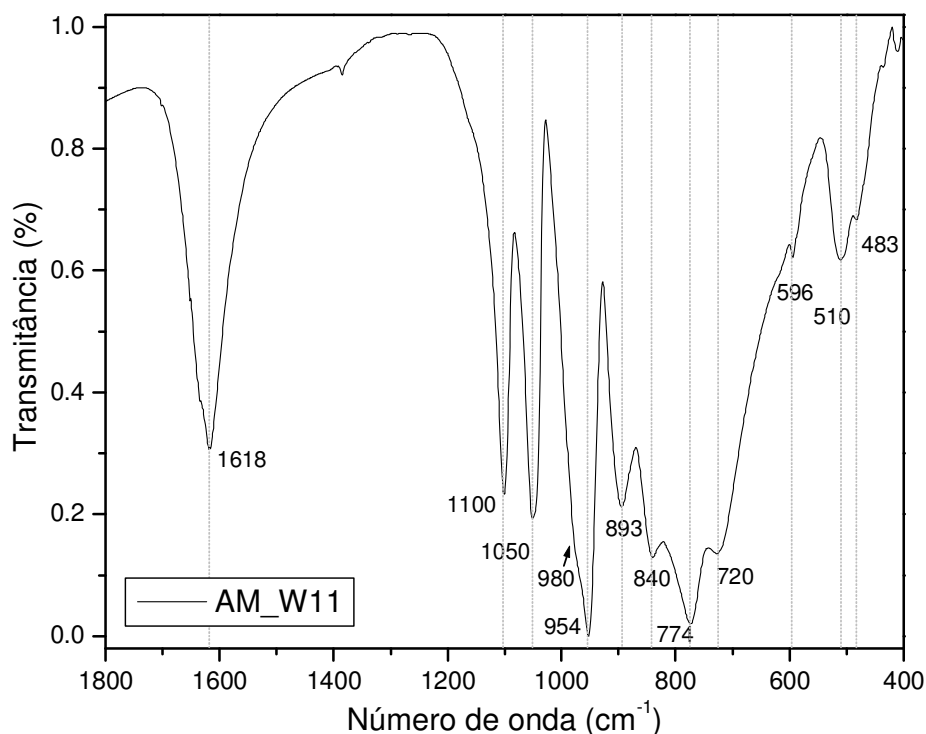


Figura 29. Espectro vibracional na região do infravermelho do polioxometalato que contém o ânion $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$.

As atribuições dos modos vibracionais das ligações na região do infravermelho referentes ao polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$ sintetizado são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10. Atribuições das vibrações das ligações presentes na amostra AM_W11 na região do infravermelho.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)	Referências
ν_s W-O-W	510	92
δ O-P-O	596	92
ν_{as} W-O _c -W	893	62,79
ν_{as} W-O _b -W	840, 774, 720	62,79
ν_{as} W-O _d	954	62,79
ν_{as} P-O _a	1100, 1050	62,79
δ O-H	~1618	48
ν_{as} O-H	~3460	48

a = ligado ao átomo central (neste caso P), b = ligado pelo vértice, c = ligado pela aresta e d = terminal

Os ânions Keggin são facilmente distinguíveis de seus derivados como, por exemplo, o ânion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ devido ao abaixamento na simetria e aos efeitos na frequência dos estiramentos das ligações P-O. A banda relacionada à ligação P-O em $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ é observada por volta de 1080 cm^{-1} , logo em $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, o estiramento de P-O se divide em duas bandas por volta de 1100 e 1050 cm^{-1} [96] (Figura 30).

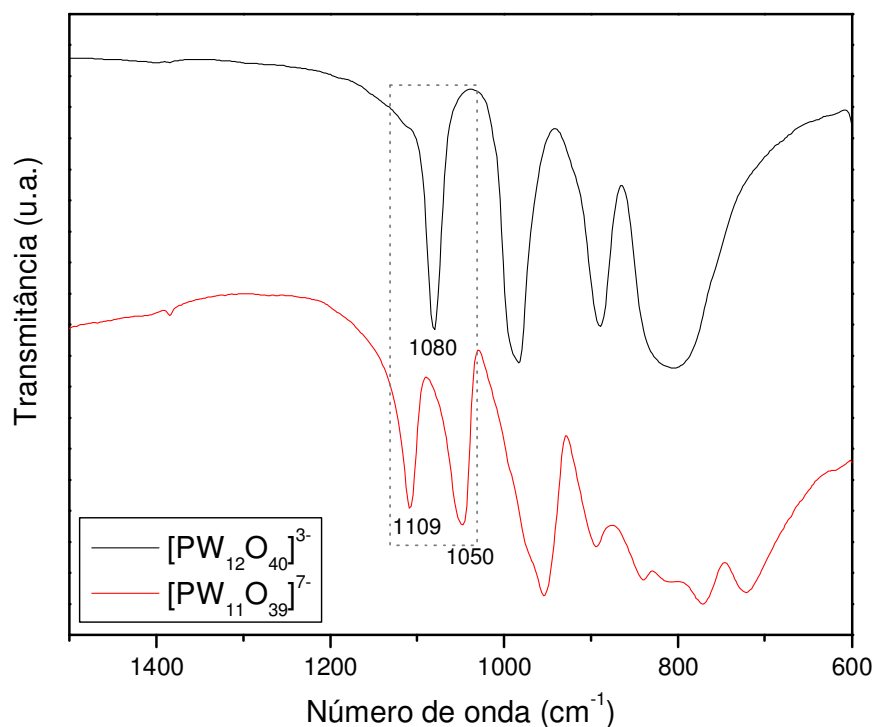


Figura 30. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras PWA_S e AM_W11 que contêm os ânions $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, respectivamente.

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar que ânions presentes nos compostos sintetizados equivalem aos modos vibracionais identificados para cada amostra.

4.2.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A figura 31 apresenta os espectros de Raman das amostras PWA sintetizado e comercial.

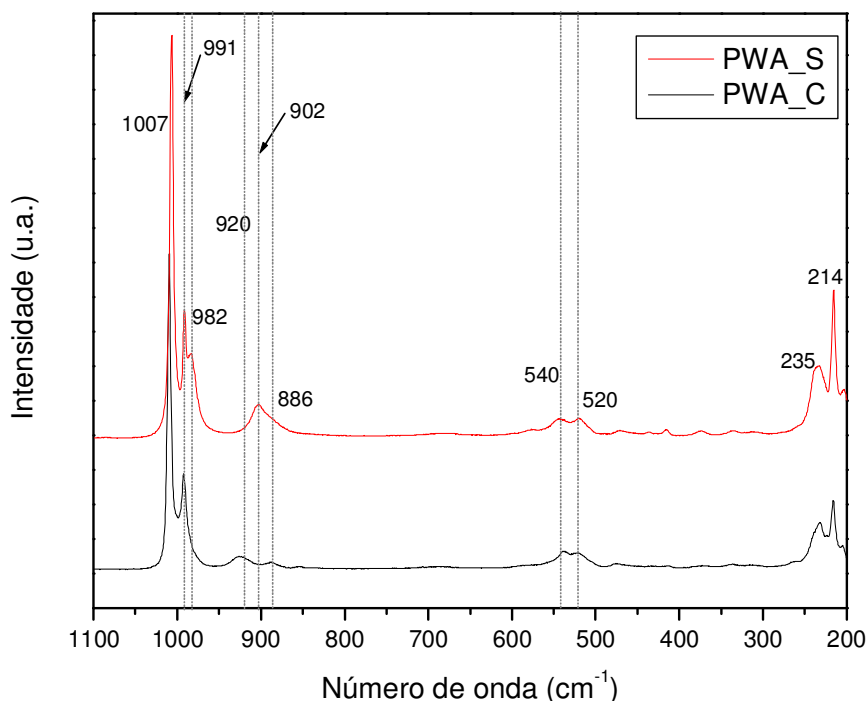


Figura 31. Espectros de espalhamento Raman na região do infravermelho das amostras PWA sintetizado e comercial.

As atribuições dos modos vibracionais relativos aos espectros de espalhamento Raman das amostras de PWA comercial e sintetizado são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11. Atribuições das bandas presentes nos espectros Raman referentes às amostras de PWA comercial e sintetizado, na região entre 1500-200 cm^{-1} .

Cátion	Atribuições	Número de onda (cm^{-1})	Referências
Na^+	ν_s W-O _d	1007	91,97
	ν_{as} W-O _d	991	91
H^+	ν_{as} W-O _d	991,982	91,97
	ν_s W-O _b -W	902,920,940	97
	ν_{as} W-O _b -W	886	97
	ν_s W-O _c -W	520,540	97,98
	δ O _c -W-O _b	235	97
	ν_s W-O _a	214	91,97

a = ligado ao átomo central (neste caso P), b = ligado pela aresta,
c = ligado pelo vértice e d = terminal

Com base na literatura [91], algumas atribuições importantes no espectro Raman são mostradas em relação ao ânion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, de acordo

com o contra-íon (cátion). A partir dessas informações, foi possível notar que sendo o elemento sódio contra-íon, o estiramento assimétrico W-O_d origina apenas uma banda centrada em 991 cm⁻¹ e no caso do contra-íon ser o íon hidrogênio, originam-se duas bandas centradas em 991 e 982 cm⁻¹. Com isso, é possível visualizar a partir dos espectros Raman das amostras PWA sintetizado e comercial (Figura 31) que a amostra PWA_S possui duas bandas centradas em 991 e 982 cm⁻¹, sugerindo que seu contra-íon seja o hidrogênio e na amostra PWA comercial seu contra-íon seja o sódio devido à ausência da banda centrada em 982 cm⁻¹.

Os espectros de espalhamento Raman das amostras PMoA sintetizada e comercial não puderam ser obtidos devido à facilidade do íon molibdênio em reduzir-se, tornando-as muito instáveis.

A seguir, os espectros de espalhamento Raman das amostras AM_W30, AM_30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AM_W11 estão apresentados na figura 32.

As atribuições dos modos vibracionais relativos aos espectros de espalhamento Raman das amostras de AM_W30, AM_30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AM_W11 são apresentadas na tabela 12.

Tabela 12. Atribuições das bandas presentes nos espectros Raman referentes às amostras de AM_W30, AM_30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AM_W11, na região entre 1500-200 cm⁻¹.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)	Referências
ν_{as} P-O _a	1020-1040	97,98
ν_s W-O _d	990-1010	91,97,98
ν_{as} W-O _d	954-980	91,97
ν_s W-O _b -W	902-947	97
ν_{as} W-O _b -W	~670, 895-880,	97
ν_s W-O _c -W	526-555	97,98
δ W-O-W	430	97
δ O _c -W-O _d	360-400	97
mistura δ	< 270	97

a = ligado ao átomo central (neste caso P), b = ligado pela aresta,
c = ligado pelo vértice e d = terminal

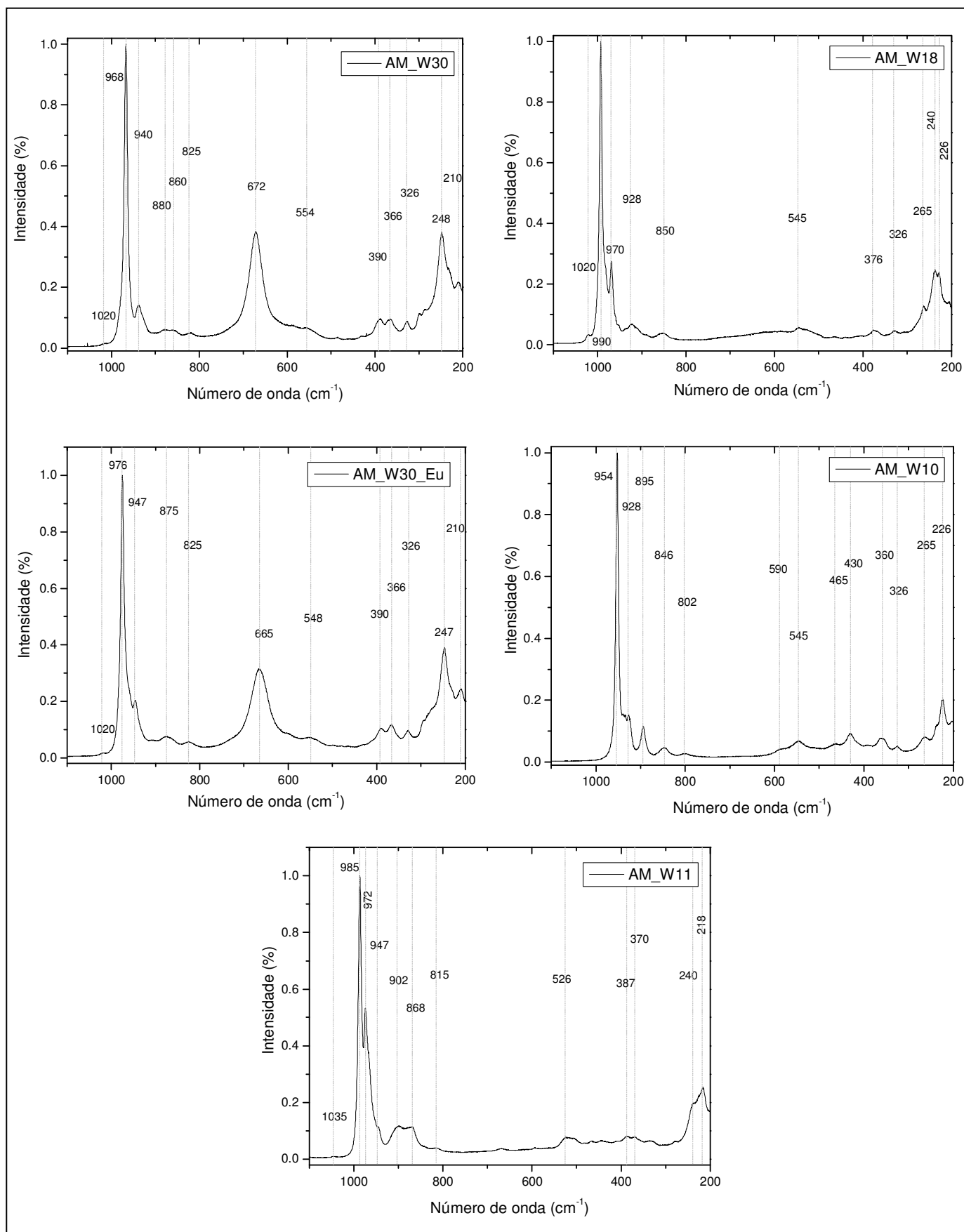


Figura 32. Espectros de espalhamento Raman na região do infravermelho das amostras AM_W30, AM_30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AM_W11.

A partir dos espectros de espalhamento Raman apresentados na figura 32, pode-se observar a presença de grupos fosfatos nas amostras relativas, lembrando que a amostra AM_W10 não apresenta grupos fosfatos em sua estrutura. A banda fraca situada na região acima de 1010 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico P-O_a, conforme tabela 9.

Na região entre $950\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$, situam-se bandas muito intensas, características de ligações W-O terminal, sendo que na região entre $430\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ estão presentes bandas de menor intensidade relacionadas aos modos vibracionais correspondentes aos estiramentos W-O-W [97].

Esses resultados confirmam, juntamente com as informações de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, a presença dos modos vibracionais característicos relacionados a ligações presentes em cada ânion.

4.2.4 Análise Térmica

4.2.4.1 Termogravimetria (TG)

De acordo com a figura 33, as curvas TG e DTG das amostras PWA comercial e sintetizado apresentam três etapas de perdas de massa, sendo as duas primeiras, etapas indicativas do processo de desidratação. Para a amostra PWA comercial a primeira etapa ocorre entre as temperaturas de 30 e 80 °C e a segunda de 120 e 200 °C, com perdas de 6,5 % em massa. Logo, para a amostra sintetizada a primeira etapa ocorre entre as temperaturas de 30 e 90°C e a segunda entre 100 e 210 °C, com perdas de 4,96 % em massa.

A terceira etapa ocorre entre as temperaturas de 335 e 480 °C para a amostra PWA comercial com perda de 0,6 % e de 340 e 465 °C para a amostra PWA sintetizada com perda de 0,55 %. Provavelmente estas perdas estão relacionadas a algumas impurezas presentes nas amostras PWA sintetizada e comercial.

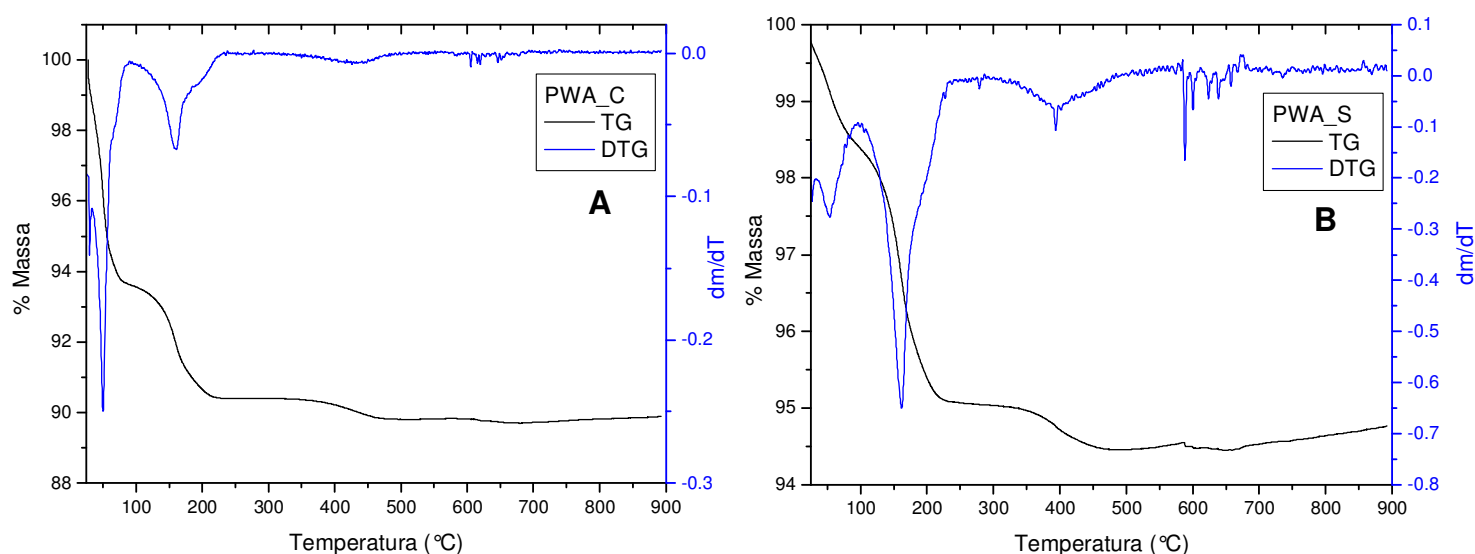


Figura 33. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N_2 com fluxo de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de $\alpha-Al_2O_3$ aberto.

A) amostra PWA_C, $m = 11,55$ mg e **B)** PWA_S, $m = 10,49$ mg.

Conforme figura 34, as curvas TG e DTG das amostras PMoA comercial e sintetizado apresentam cinco etapas de perdas de massa, sendo as quatro primeiras indicativas do processo de desidratação. Para a amostra PMoA comercial estas ocorrem entre as temperaturas de 25 e 125 °C, com perda de 20,4 % e para a amostra PMoA sintetizada ocorrem entre as temperaturas de 25 e 130 °C, com perda de 11 %. A terceira etapa ocorre a decomposição térmica das amostras entre as temperaturas de 685 e 815 °C para a amostra PMoA comercial com perda de 60,7 % e para a amostra sintetizada ocorre entre as temperaturas de 710 e 845 °C com perda de 70,7 % em massa, provavelmente referente à decomposição e à formação de óxido de molibdênio.

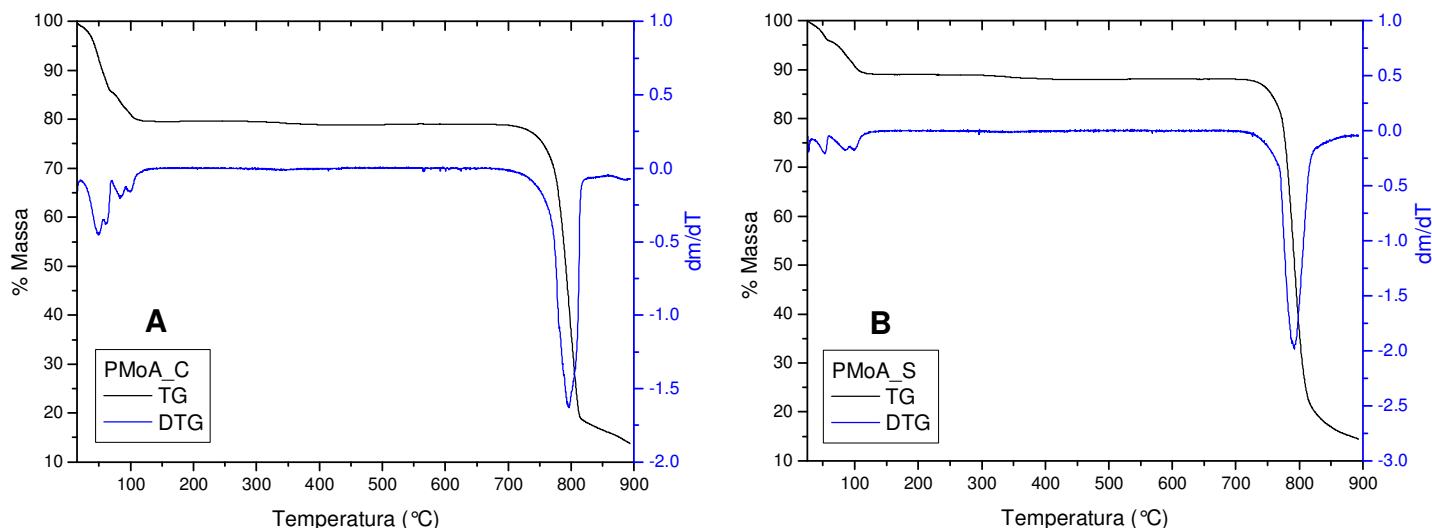


Figura 34. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N_2 com fluxo de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de $\alpha-Al_2O_3$ aberto.

A) amostra PMoA_C, m= 9,70 mg e **B)** PMoA_S, m= 9,31 mg.

As curvas de TG e DTG das amostras sintetizadas AM_30_Eu e AM_W30, são apresentadas na figura 35.

A curva TG apresentada pela amostra AM_30_Eu, na figura 35A, mostra a presença de quatro etapas de perda de massa. As três primeiras são relacionadas à desidratação, cerca de 3,5 % em perda de massa, ocorrendo entre as temperaturas de 25 a 215 °C aproximadamente. A quarta etapa ocorre entre as temperaturas de 400 e 530 °C, com perda de 0,5 %, provavelmente impurezas presentes na amostra.

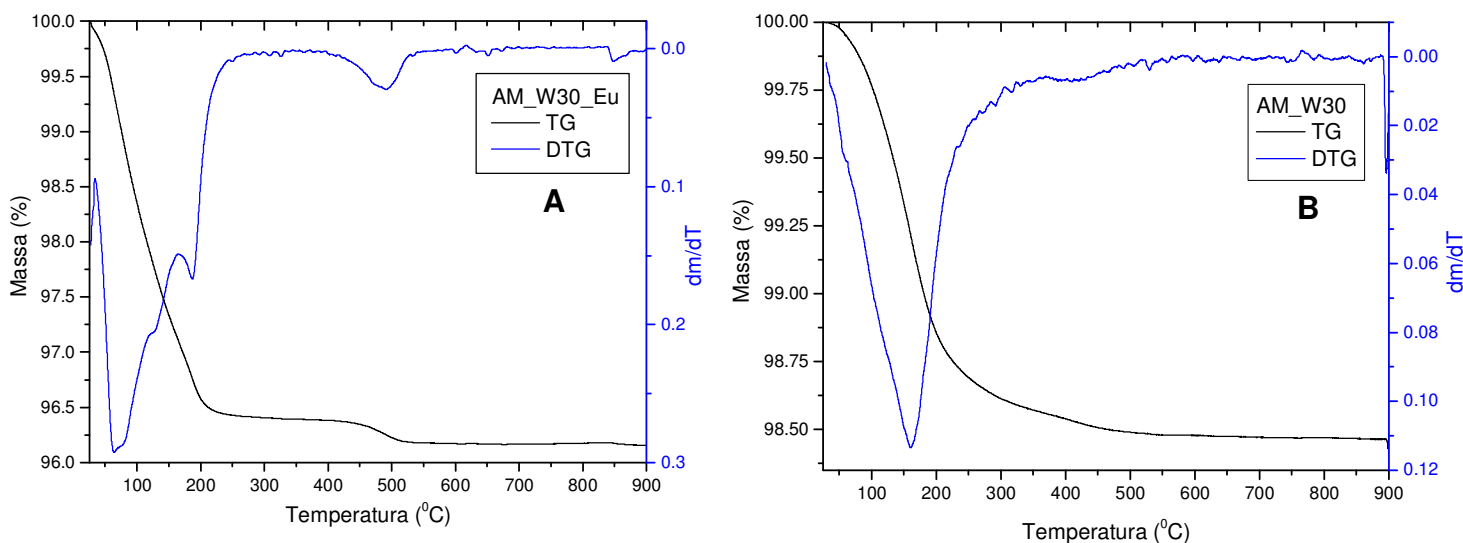


Figura 35. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de platina aberto.

A) AM_W30_Eu, m= 30,94 mg e **B)** amostra AM_W30, m= 32,29 mg.

A amostra AM_W30, de acordo com as curvas TG e DTG da figura 35B, apresentam somente uma etapa de perda de massa, relacionada à desidratação. Este processo ocorre entre as temperaturas de 25 e 200 °C aproximadamente, com perda de 1,0 % em massa.

As curvas de TG e DTG da amostra sintetizada AM_W18 (figura 36) apresentam três etapas iniciais de perdas de massa, indicativa do processo de desidratação. Logo, a amostra AM_W10 (figura 36) apresenta duas etapas iniciais de perdas de massa indicativas da desidratação. Para a amostra AM_W18, as duas primeiras etapas de perda de massa ocorre entre as temperaturas de 25 e 125 °C, relativas a 2,2 % e a terceira etapa ocorre entre 125 °C e 225 °C, com perda de 0,5 % aproximadamente. Para a amostra AM_W10 a desidratação ocorre entre as temperaturas de 25 e 140 °C, com perda de 3,2 % em massa.

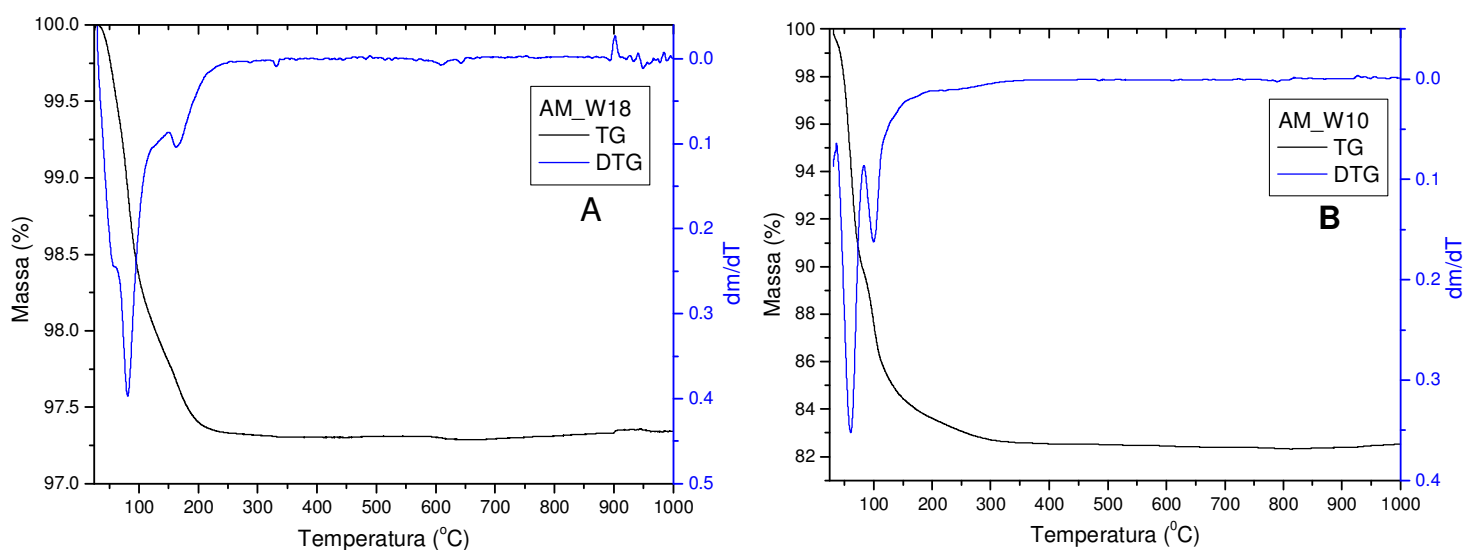


Figura 36. Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min em cadinho de platina aberto.

A) amostra AM_W18, m= 28,50 mg e **B)** AM_W10, m = 31,85 mg.

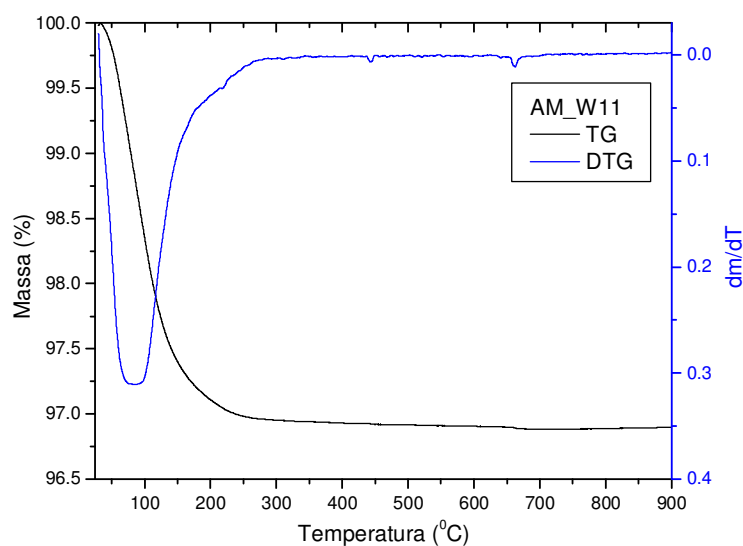


Figura 37. Curvas TG e DTG da amostra sintetizada AM_W11 obtidas em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de platina aberto e m= 34,95 mg.

As curvas de TG e DTG da amostra sintetizada AM_W11 (figura 37) apresentam somente uma etapa de perda de massa entre as temperaturas de 25 e 200 °C, que é indicativa do processo de desidratação, com perda de 3,0 % em massa.

Não foi possível determinar o número de moléculas de água para cada amostra devido a estes compostos apresentarem variações de massa mesmo deixadas no dessecador.

A tabela 13 reúne as variações de temperatura com as respectivas perdas de massa para cada amostra analisada.

Tabela 13. Variações de temperatura relacionadas às perdas de massa para cada amostra.

Amostra	ΔT_1 (°C) / perda de Massa (%)	ΔT_2 (°C) / perda de Massa (%)
PWA_C	32-212 / 6,5	335-479 / 0,60
PWA_S	32-210 / 4,9	338-466 / 0,55
PMoA_C	22,8-125 / 20	687-816 / 60,7
PMoA_S	25,5-128 / 11	707-846 / 70,7
AM_W30	25-200 / 1,0	
AM_W30_Eu	25-215 / 3,5	400-530 / 0,5
AM_W18	25-125 / 2,2	125-225 / 0,5
AM_W10	22-139 / 3,2	-
AM_W11	25-200 / 3,0	-

4.2.4.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A figura 38 mostra as curvas de DTA das amostras AM_W30, AM_W30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AMW11.

Pode-se observar que as AM_W30 e AM_W30_Eu apresentam dois picos exotérmicos em 578 e 625 °C e em 590 e 600 °C, respectivamente. Estes picos são atribuídos ao fenômeno físico de cristalização, pois nenhuma variação de massa é observada nessa região de temperatura, de acordo com a curva TG (Figura 35). Dois picos endotérmicos também são observados, em 830 e 900 °C para a amostra AM_W30 e 840 e 915 °C para a amostra AM_W30_Eu e estão relacionados ao fenômeno físico da fusão, pois de acordo com a análise termogravimétrica apresentada anteriormente, também não houve variação de massa nessas temperaturas. Esses picos provavelmente estão relacionados a dois isômeros presentes nessas amostras, levando em consideração que os isômeros podem apresentar

propriedades diferentes como mostrados nas curvas de análise térmica diferencial.

A curva de DTA da amostra AM_W18, de acordo com a figura 38, apresenta um pico exotérmico em 565 °C, indicativo de cristalização e dois picos endotérmicos em 824 e 898, indicativos de fusão.

As amostras AM_W10 e AM_W11, apresentam somente um pico exotérmico em 400 e 560 °C, e um endotérmico em 726 e 930 °C, respectivamente. O pico exotérmico está relacionado ao fenômeno físico de cristalização, ao passo que o endotérmico à fusão.

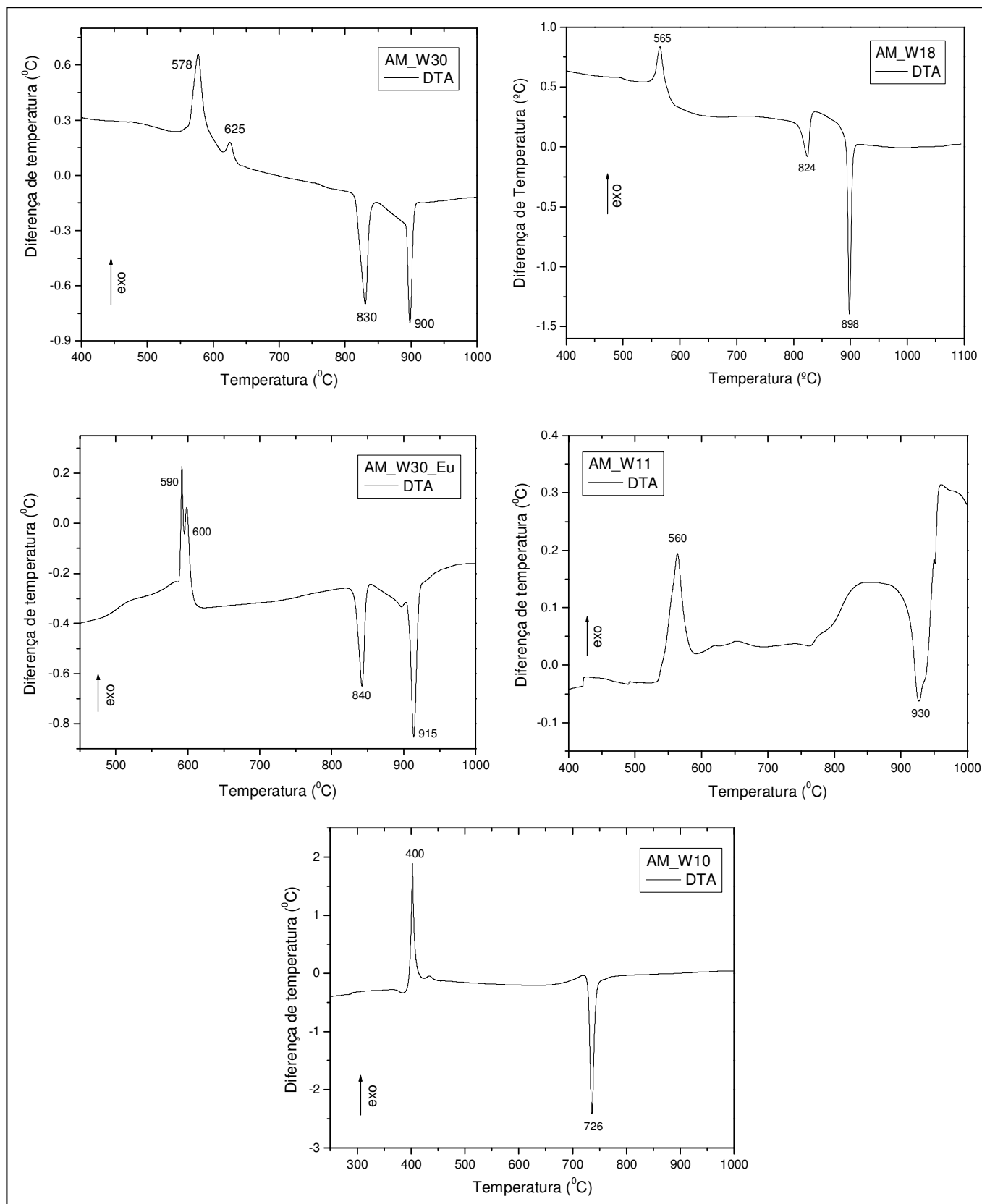


Figura 38. Curvas de DTA das amostras AM_W30, AM_W30_Eu, AM_W18, AM_W10 e AMW11.

4.2.5 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido

As figuras 39 e 40 apresentam os espectros de RMN de ^{31}P das amostras dos heteroácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PWA) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (PMoA), comercial e sintetizado, respectivamente.

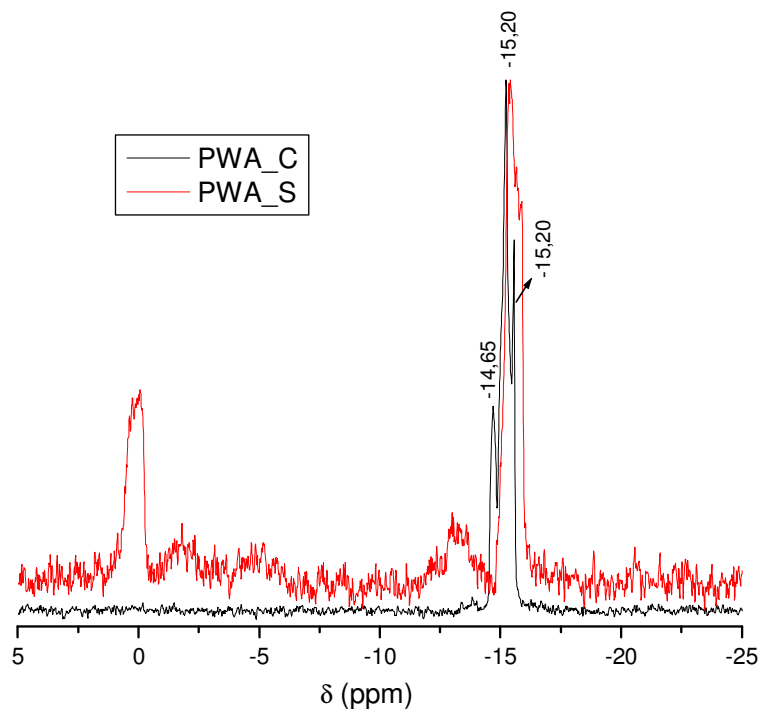


Figura 39. Espectros RMN de ^{31}P das amostras de PWA comercial (PWA_C) e sintetizado (PWA_S).

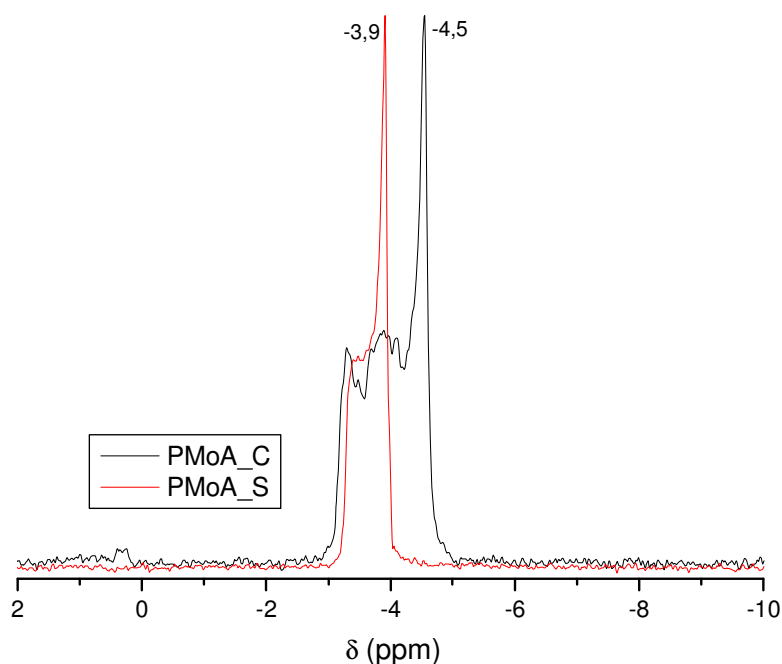


Figura 40. Espectros RMN de ^{31}P das amostras de PMoA comercial (PMoA_C) e sintetizado (PMoA_S).

Vários trabalhos relatados na literatura, utilizam a técnica de ressonância magnética nuclear em solução [7,92] e os ânions $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ apresentam um pico simétrico intenso (singlete) em -14,9 ppm, considerando que em solução, todos os fósforos presentes são equivalentes, devido à mobilidade apresenta pelos mesmos.

De acordo com a análise feita neste trabalho, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN-MAS), a amostra PWA_C apresenta vários picos em torno de -15 ppm, levando a pensar que o ânion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ é formado por tetraédros de grupos fosfatos ou o composto comercial é constituído provavelmente de isômeros α , β e γ da estrutura tipo Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Enquanto que, a amostra PWA_S (figura 39) apresenta um pico de baixa resolução em -15 ppm e outro em torno de 0,2 ppm. O pico em 0,2 ppm, provavelmente, se refere aos grupos ortofosfatos livres (PO_4^{3-}) residual do processo da síntese.

Estudos recentes [93] mostraram que no caso específico do PWA, o desvio químico (δ) no espectro do ^{31}P RMN-MAS fornece informações importantes como grau de hidratação e que o desvio químico isotrópico é fortemente dependente do grau de hidratação no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o qual pode variar de -16,5 ppm ($n=6$) e -11,0 ppm ($n=0$). Esta diferença, segundo o autor, se deve ao fato de que, no sólido hidratado o próton solvatado pela água $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, está conectado ao heteropoliânion por ligações de hidrogênio com os oxigênios terminais e, no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ anidro, os prótons estão diretamente ligados aos átomos de oxigênio do poliânion [100].

Os ânions $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, segundo a literatura [7,92], apresentam um pico por volta de -3,9 ppm, mas os espectros não são apresentados.

A amostra PMoA_S (figura 40) apresenta um pico largo entre -2ppm e -4ppm, sendo que é possível observar em -3,9 ppm, um sinal fino e intenso, que pode está relacionado a formação da fase cristalina dos ânions $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, enquanto que a amostra PMoA_C apresenta faixa de frequência do sinal maior com um pico intenso em -4,9 ppm. Provavelmente, o deslocamento do desvio químico observado para a amostra PMoA comercial também pode estar relacionado com o grau de hidratação ou à formação de

outros ânions, por exemplo, em -3,4 ppm pode ser um indício de formação do ânion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ que apresentam pico nesta posição [7].

A figura 41 apresenta o espectro de RMN de ^{31}P RMN-MAS do pó referente à amostra AM_W18 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

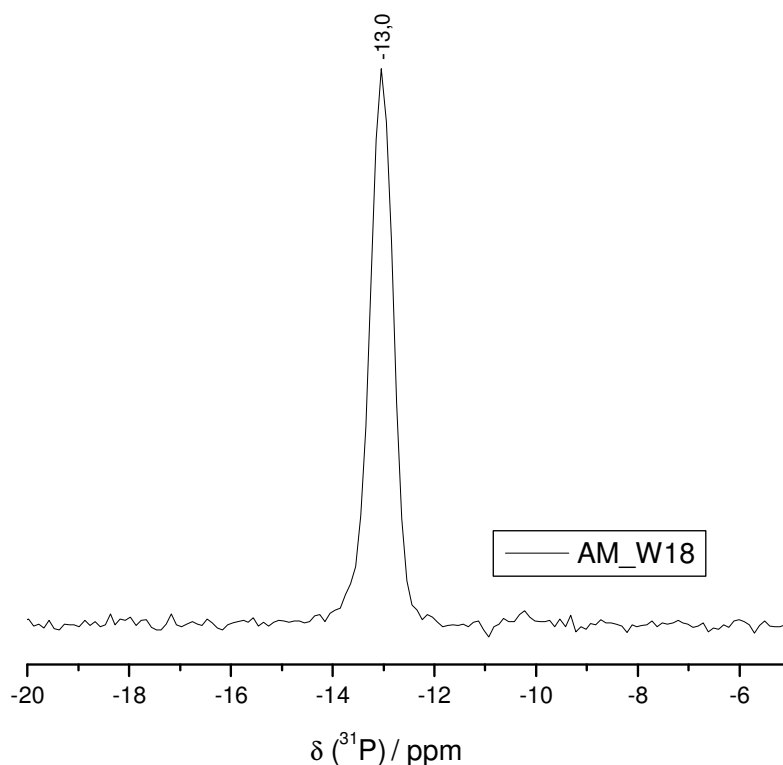


Figura 41. Espectro de RMN-MAS de ^{31}P da amostra AM_W18 ($[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$).

Na literatura encontra-se somente a análise de ^{31}P RMN no estado líquido [72,94], e esta técnica identifica os isômeros α e β do ânion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. O isômero α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ apresenta um pico simétrico em -12,5 ppm e o isômero β - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ apresenta dois picos em -11,0 ppm e -11,7 ppm. Logo, o espectro representado na figura 42 apresenta somente um pico simétrico em -13,0 ppm, podendo mostrar que a AM_W18 possui apenas a estrutura de isômero α , pois os resultados sugerem que os fósforos presentes na amostra AM_18 são equivalentes.

Neste sentido, para definir o eixo e a orientação espacial da estrutura de $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ foi feito o espectro estático a partir do pó. Para uma medida de uma amostra na forma de pó é possível calcular os parâmetros de interação da anisotropia do desvio químico (ΔCSA) a partir da simulação do espectro estático, padrão de pó, apresentado na figura 42. Para moléculas

sem simetria esférica, como se trata de um sistema rígido, a blindagem do núcleo também depende da sua orientação em relação ao campo magnético. As diferentes orientações, em relação ao campo magnético B_0 , observam-se freqüências diferentes para as diferentes orientações dos cristalitos. Assim, o espectro de pó observado (padrão de pó), nele está contido todas as freqüências referentes a todas as orientações. Por convenção, o tensor δ_{33} é sempre a seleção ao longo do eixo único para o qual $\theta = 0$. Quando temos uma simetria axial $\delta_{11} = \delta_{22} \neq \delta_{33}$ ou $\delta_{11} \neq \delta_{22} = \delta_{33}$ e o parâmetro de simetria igual a zero ($\eta = 0$). A partir da simulação desse espectro foi possível obter os elementos dos tensores de desvio químico, onde $\delta_{11} = 21,2$ ppm, $\delta_{22} = -26,8$ ppm e $\delta_{33} = -32,85$ ppm. O parâmetro de simetria obtido foi $\eta = 0,18$, $\delta_{iso} = -12,8$ ppm e $\Delta_{CS} = 33,97$ ppm. O valor de desvio químico isotrópico obtido a partir da simulação está de acordo com o valor obtido a partir do espectro de MAS ($\delta_{iso} = -12,5$ ppm). Esses dados corroboram com os dados cristalográficos da estrutura α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ reportados na literatura [80].

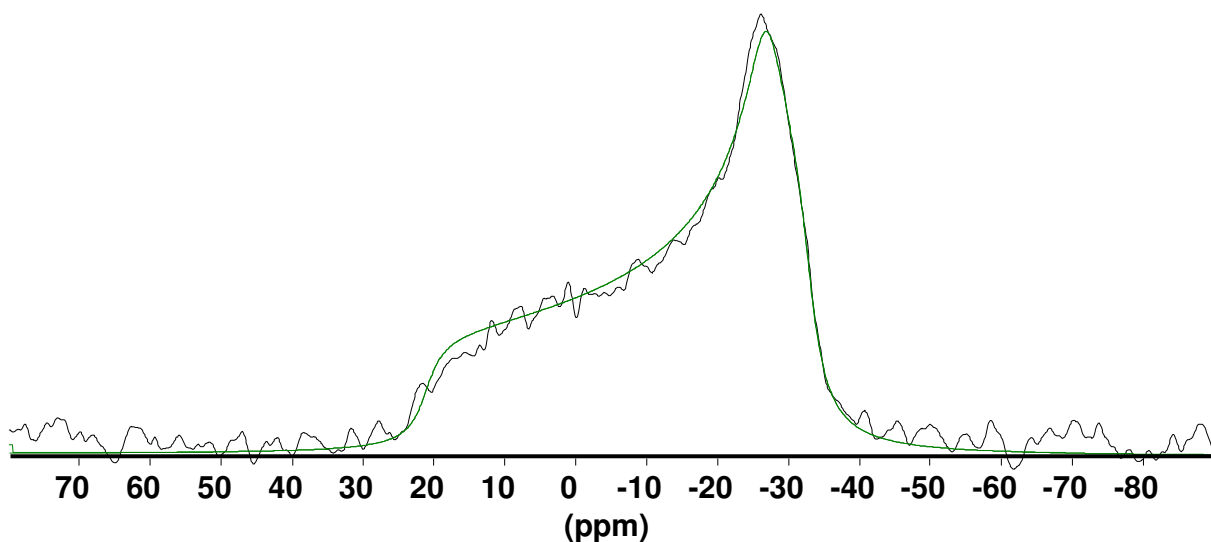


Figura 42. Espectro de RMN estático do ^{31}P da amostra AM_W18. (-) espectro do pó e (-) simulação da anisotropia de desvio químico. Onde $\delta_{iso} = 1/3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$, $\Delta\delta = \delta_{33} - 1/2(\delta_{11} + \delta_{22})$ e $\eta = (\delta_{22} - \delta_{11}) / (\delta_{33} - \delta_{iso})$.

Os ânions $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, segundo os dados de RMN no estado líquido encontrados na literatura [10,75,94], apresentam um pico simétrico (1 sítio de fósforo) em -10,4 ppm ou 9,1 ppm, indicando que todos os fósforos presentes são equivalentes. Esta estrutura cristalina possui dois isômeros, α e β . De acordo com os dados cristalográficos da cela unitária de cada isômero apresenta cinco sítios diferentes dos grupos tetraédricos de PO_4 . A figura 43 apresenta o espectro de RMN-MAS de ^{31}P do pó referente à amostra AM_W30 ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$), onde é possível observar na região entre -8 e -11 ppm o aparecimento de uma sobreposição de sinais, relacionados aos diferentes sítios de fósforo presentes na estrutura cristalina. Dessa forma, foi feito a deconvolução dos sinais utilizando o programa DMFT [102] para quantificar e obter os valores do desvio químico isotrópico dos diferentes sítios dos grupos fosfatos presentes nos isômeros, α e β .

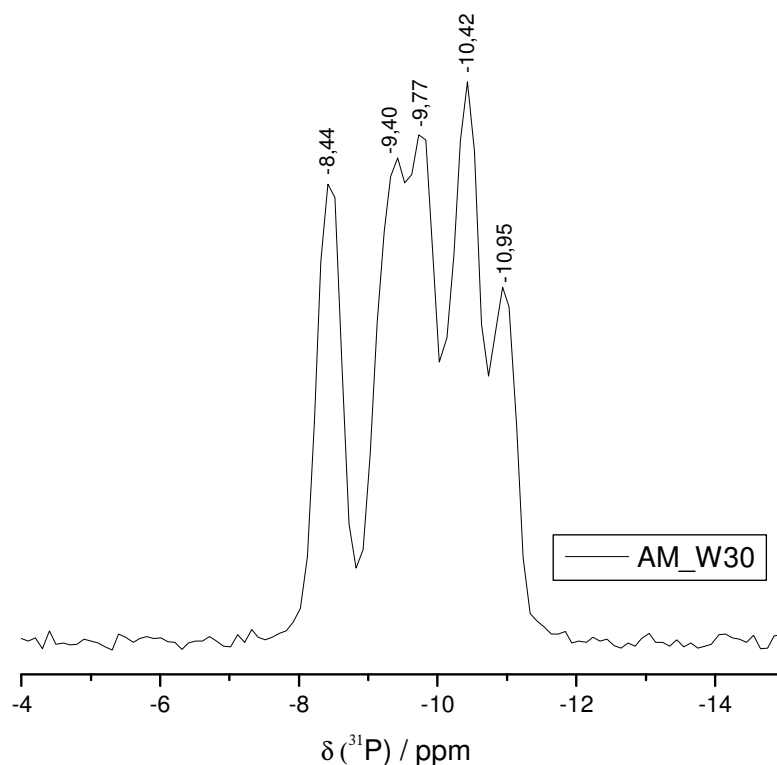


Figura 43. Espectro de RMN-MAS de ^{31}P da amostra AM_W30 ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$).

A figura 44 mostra o resultado da deconvolução dos sinais. O melhor ajuste obtido foi utilizando seis funções do tipo gaussiana/lorenciana ($xG/(1-x)L$). As porcentagens das áreas e os valores de desvio químico dos diferentes grupos fosfatos estão sumarizados na tabela 11.

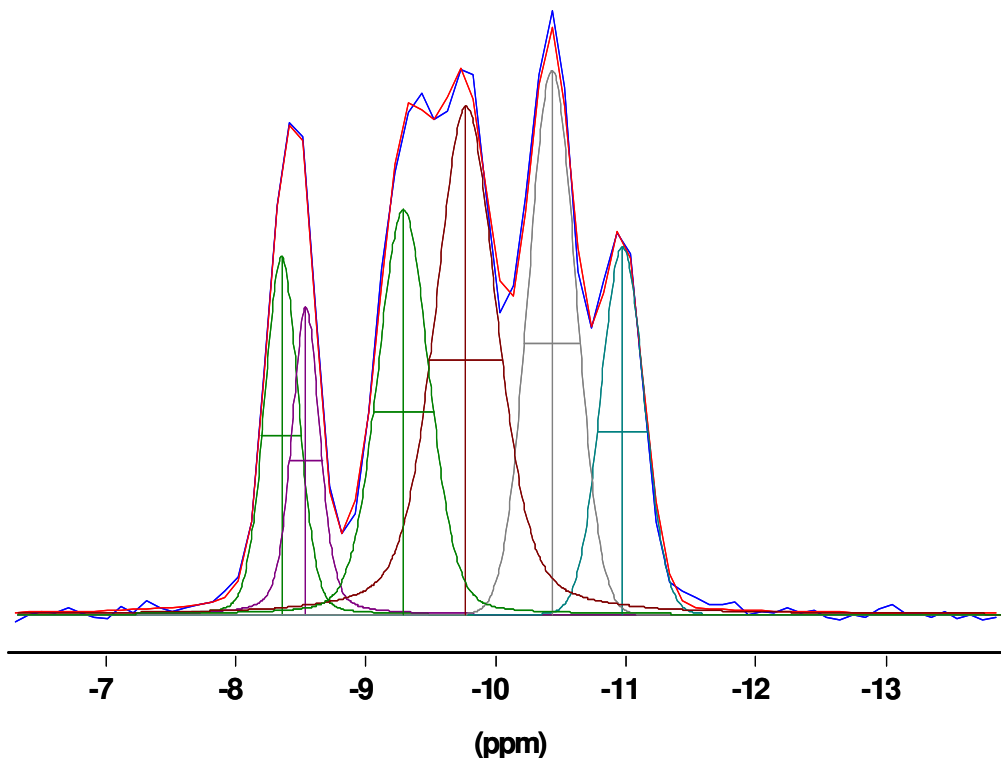


Figura 44. Deconvolução dos picos presentes no espectro do ^{31}P RMN-MAS da amostra AM_W30 ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$).

A partir dos dados obtidos da deconvolução do espectro pode-se observar que a região de desvio químico entre -9 e -10 ppm há uma sobreposição de sítios com desvio químico muito próximos e/ou equivalentes, onde a porcentagem da área obtida para os valores de desvio químico de -9,29 ppm indica a presença de dois sítios dos grupos fosfatos, e em -9,77 ppm, três grupos fosfatos. Para o pico em -10,43 ppm os dados da deconvolução indica a presença de dois grupos fosfatos magnéticamente equivalentes.

Os valores de desvio químico com as respectivas porcentagens da área correspondentes são apresentados na tabela 14.

Tabela 14. Deconvolução espectral do ^{31}P -RMN e desvio químico da amostra AM_W30.

Sítios	δ (ppm)	Área (%)	Nº de P equivalentes
1	-8,35	10,3	1
2	-8,54	8,00	1
3	-9,29	18,2	2
4	-9,77	29,5	3
5	-10,43	21,0	2
6	-10,97	13,0	1

Deve-se ressaltar que na literatura, não existe informações em relação à formação de isômeros deste ânion ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$) através desta técnica. É necessário salientar que na síntese realizada neste trabalho, ocorreu a formação dos isômeros α e β de 50 % cada um.

Os dados do ^{31}P RMN no estado líquido encontrados na literatura para o ($[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$), é observado somente à presença de um pico no espectro, mostra que em solução a distorção dos tetraedros não é observada devido ao movimento browniano das moléculas em solução.

4.2.6 Luminescência do íon Eu^{3+}

Os espectros de emissão e excitação das amostras contendo o íon Eu^{3+} (AM_W30_Eu, AM_W10 e AM_11) foram obtidos no intuito de complementar o estudo da identificação das estruturas sintetizadas.

A figura 45 representa os espectros de emissão e excitação da amostra AM_W30_Eu.

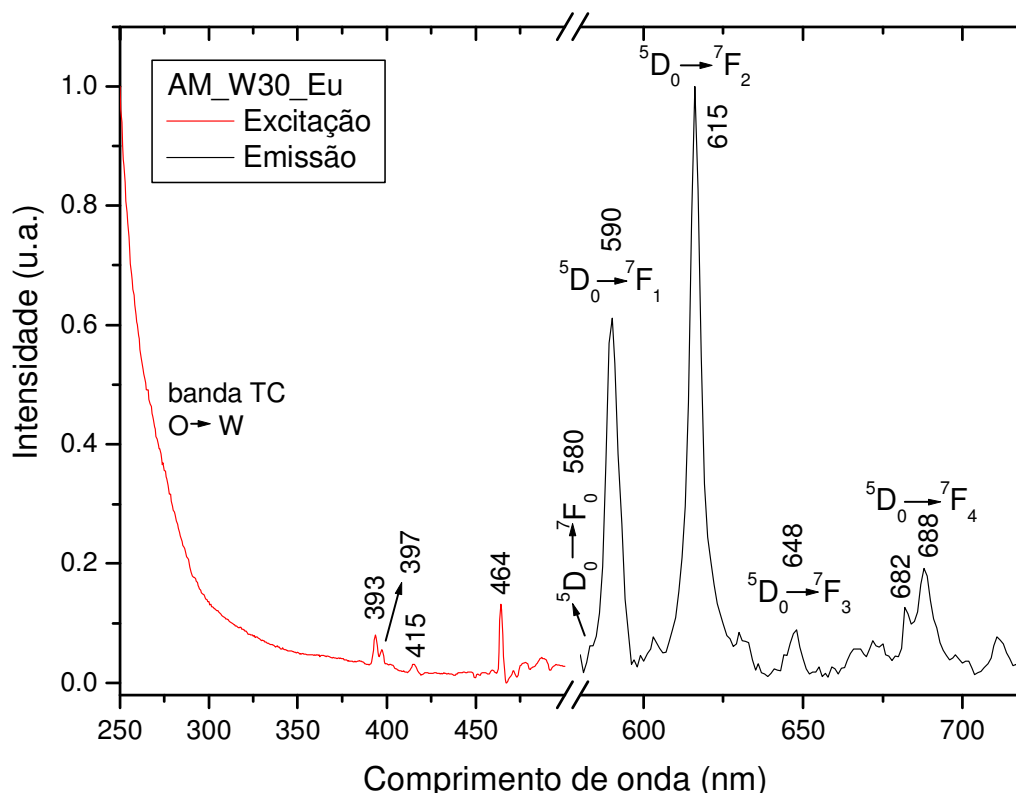


Figura 45. Espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente, $\lambda_{em} = 616$ nm e $\lambda_{exc} = 394$ nm, respectivamente, da amostra em pó AM_W30_Eu ($K_{12}[Eu(H_2O)P_5W_{30}O_{110}].nH_2O$).

De acordo com a figura 45, o espectro de emissão mostra duas bandas de maior intensidade em 590 e 615 nm, associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [94]. A intensidade relativa (razão de I_{615}/I_{590}) é sensível à primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . A intensidade luminescente do íon Eu^{3+} em 615 nm, num ambiente aquoso é menor que a intensidade em 590 nm ($I_{615}/I_{590} = 0,3$) [94] e para a amostra AM_W30_Eu, a intensidade luminescente em 615 nm é maior que em 590 nm ($I_{615}/I_{590} = 1,6$), indicando o encapsulamento do íon Eu^{3+} na estrutura Preyssler.

A figura 46 mostra os espectros de emissão e de excitação da amostra AM_W10 (ânion $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$), muito semelhantes às encontradas na literatura [103]. O espectro de emissão exibe as transições características do íon Eu^{3+} , que são atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0,1,2,3,4$). A transição predominante é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que apresenta caráter de dipolo magnético e desdobrada em duas componentes em 588 e 592 nm. Bandas com menor intensidade são observadas para as transições de dipolo elétrico como a

transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 607, 612, 617, 619 e 623 nm; a $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ em 645 e 650 nm e a $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, em 688, 690, 695 e 698 nm. Na literatura o estudo espectroscópico do composto $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ levou a observação de intensidade anômala para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ o que foi atribuído a dois fatores conjuntos: a simetria local dos íons Eu^{3+} (D_{4d}) e a polarizabilidade pronunciada do campo ligante [104].

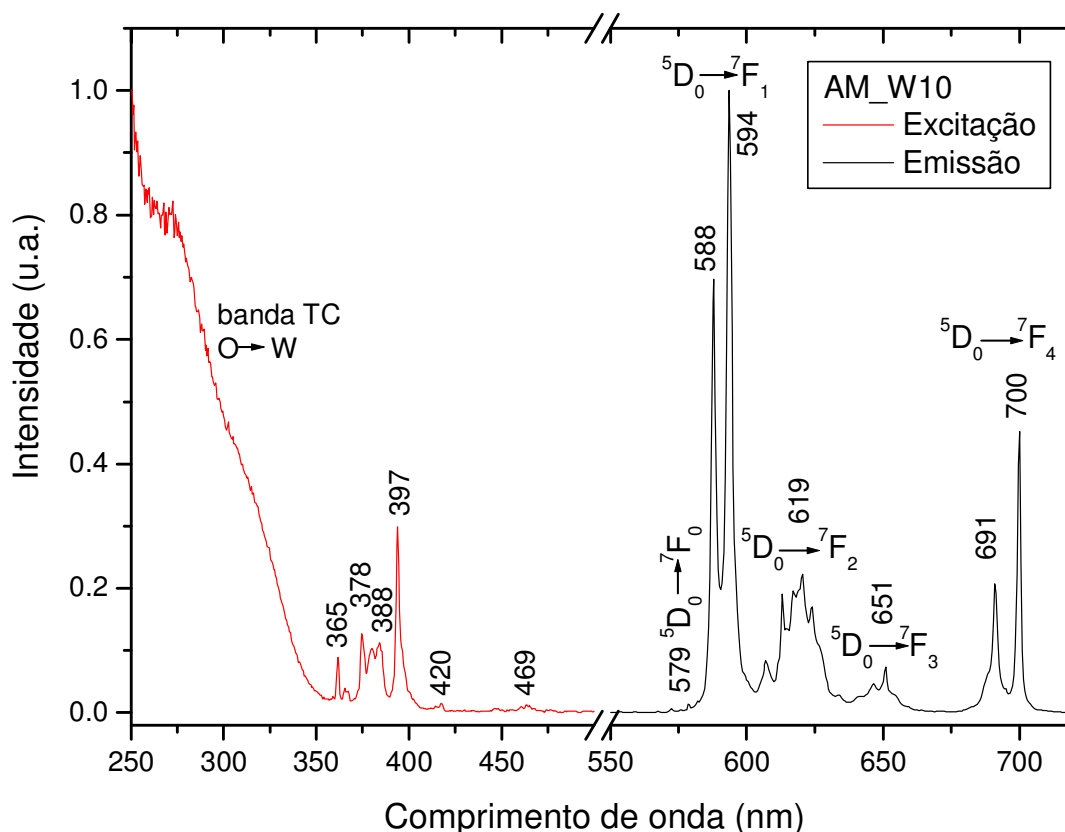


Figura 46. Espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}} = 593$ nm e $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm, respectivamente, da amostra em pó AM_W10 ($\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Os resultados obtidos a partir de espectroscopia de luminescência podem ser comparados com dados encontrados na literatura e devido a grande semelhança, certamente se referem ao ânion $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ como mostra a figura 47.

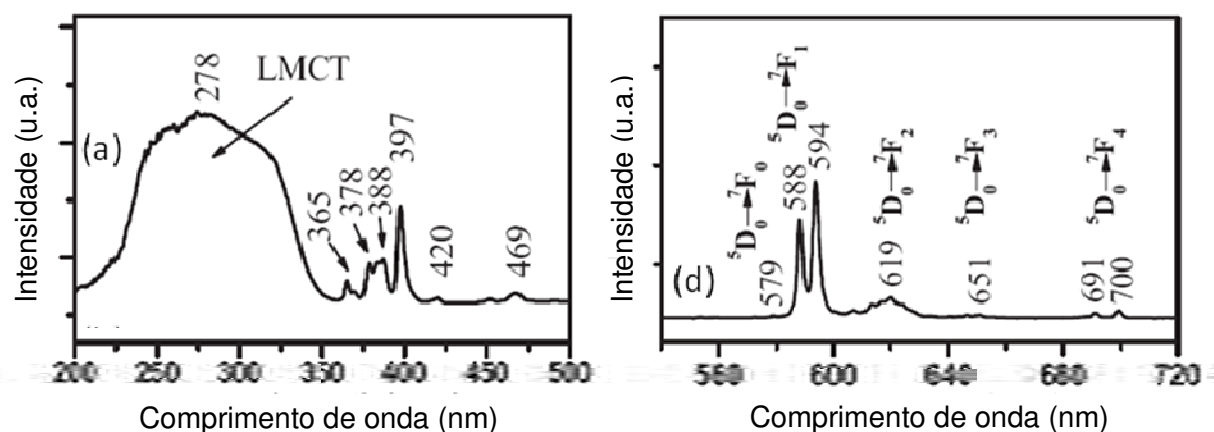


Figura 47. (a) e (d) representam os espectros de excitação e de emissão do polioxometalato $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. [103]

A figura 48 apresenta os espectros de emissão e excitação da amostra AM_W11 (ânion $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$).

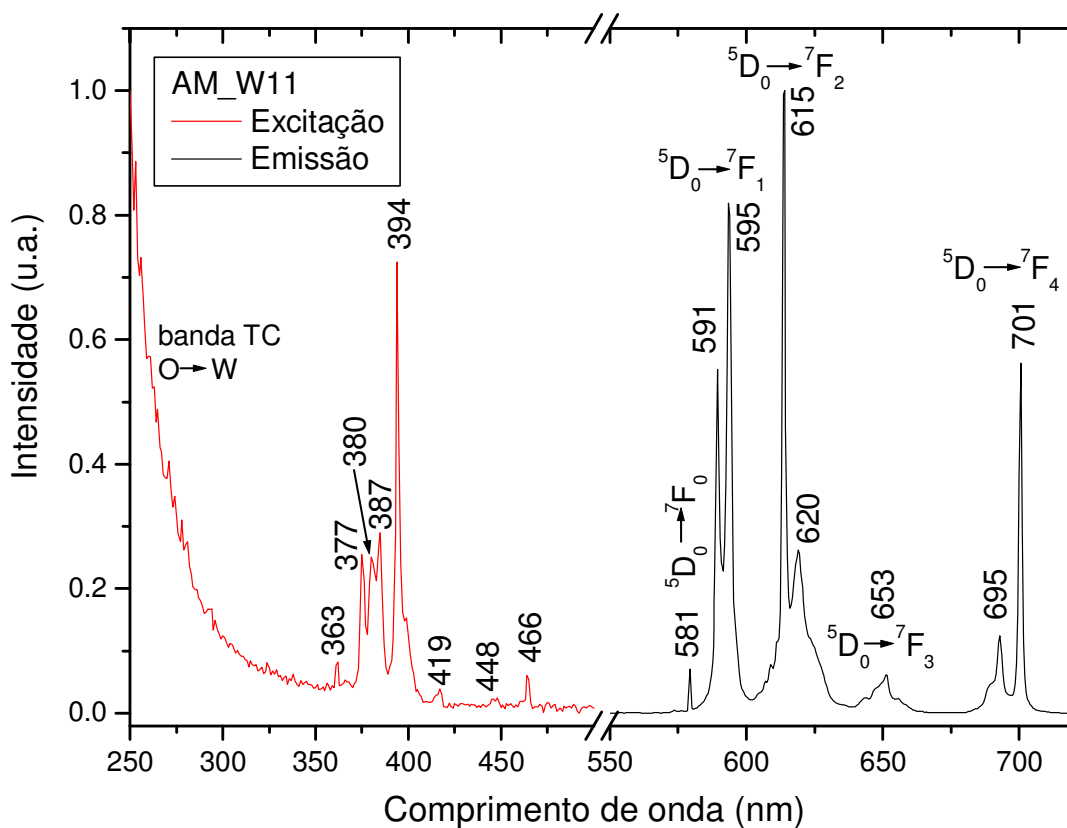


Figura 48. Espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{em}}=614$ nm e $\lambda_{\text{exc}}=394$ nm, respectivamente, da amostra em pó AM_W11 ($\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

A figura 49 mostra os espectros de excitação e emissão encontrados na literatura do polioxometalato contendo o ânion $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ [90].

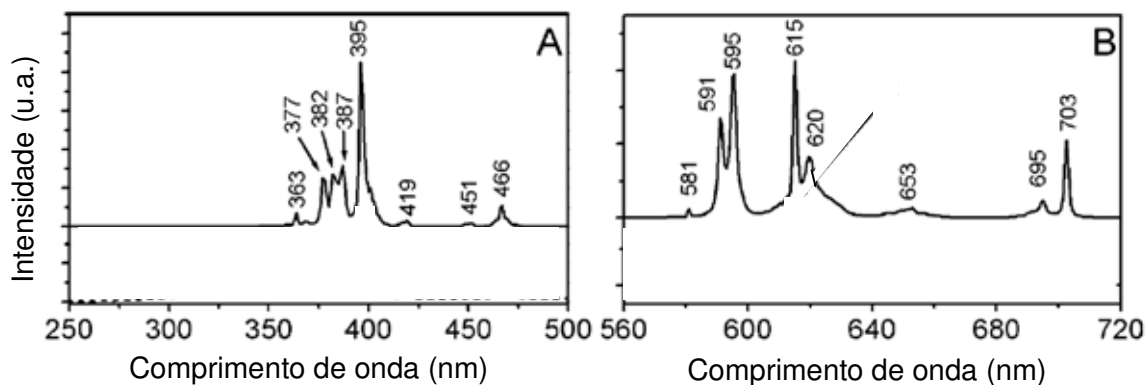


Figura 49. Espectros de excitação (A) e emissão (B) do polioxometalato contendo o ânion $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$, em pó a temperatura ambiente. [90]

Os espectros obtidos mostraram-se muito semelhante ao espectro descrito na literatura, indicando que o ânion em estudo $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ está presente na amostra AM_W11 sintetizada e que os grupos de politungstatos consistem em grupos de octaedros distorcidos que possuem simetria C_{4v} [105].

4.3 Incorporação de polioxometalatos na matriz polimérica

Os polioxometalatos foram incorporados em uma matriz polimérica de polietileno glicol de massa molecular 600. A escolha do polímero se deve ao fato de que esses apresentam propriedades físico-químicas interessantes, diversas aplicações dependendo da sua massa molecular [106] e são de baixo custo. O polietileno glicol, em geral, é inodoro, não tóxico, agente não irritante e neutro. É utilizado em hidratantes, fármacos e surfactantes, bem como solvente na preparação de nano materiais e compostos orgânicos [107,108]. Além disso, o PEG é facilmente incorporado em proteínas, drogas e lipídios que podem se unir com várias combinações biologicamente ativas [106]. Nos últimos anos, propriedades muito interessantes estão sendo descobertas com a utilização deste polímero como, por exemplo, a memória de forma e Numata e colaboradores [109] mostraram que este efeito é

dependente da temperatura, mas um estudo detalhado do mecanismo envolvido ainda não foi proposto até o momento.

Recentemente, Schubert e colaboradores [110] descreveram a preparação de polioxometalatos funcionalizados com ácido metacrílico, com um bom controle da estrutura molecular. A co-polimerização destes polioxometalatos com metacrilato de metila produz híbridos de poli(metacrilato de metila), PMMA, com óxidos com excepcional transparência e boa estabilidade térmica.

A partir dos relatos descritos anteriormente, decidiu-se então funcionalizar os polioxometalatos com grupos metacrílicos e conseqüente adição de PEG.

Testes foram realizados com a adição de polioxometalatos, ácido metacrílico e PEG-600, numa razão de 1:1:5 em volume. Após 2 horas de agitação a temperatura ambiente, observou-se a formação de uma solução quase transparente de aspecto viscoso. A solução foi aquecida com o intuito de aumentar a transparência e logo após um minuto de aquecimento, a solução apresentou o efeito de opalescência com aspecto de madrepérola a $T \sim 70^\circ\text{C}$, conforme é mostrado na figura 50.

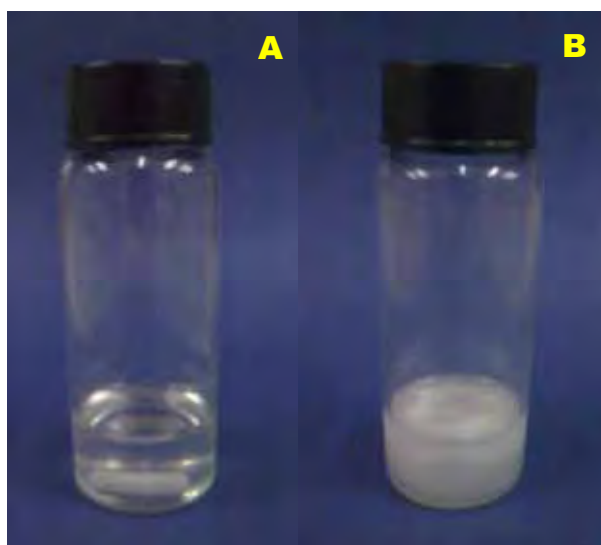


Figura 50. Fotos das soluções antes (A) e depois (B) do aquecimento a $T \sim 70^\circ\text{C}$.

Inicialmente, este fenômeno foi obtido a partir do polioxometalato do tipo Preyssler, AM_W30, e é fortemente dependente da ordem de adição dos precursores e da concentração do polioxometalato. Observou-se também que após o resfriamento a temperatura ambiente, a solução retorna ao aspecto inicial quase transparente, demonstrando que esse fenômeno é reversível.

Com o objetivo de elucidar o estudo desse fenômeno, a solução opalescente foi deixada por vários dias na estufa a $T \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a secagem e cura. Mas foi observado ao olho nu cristais no interior da solução de aparência mais viscosa. Estes cristais foram visualizados com o auxílio de um microscópio óptico com luz polarizada e são apresentados na figura 51.

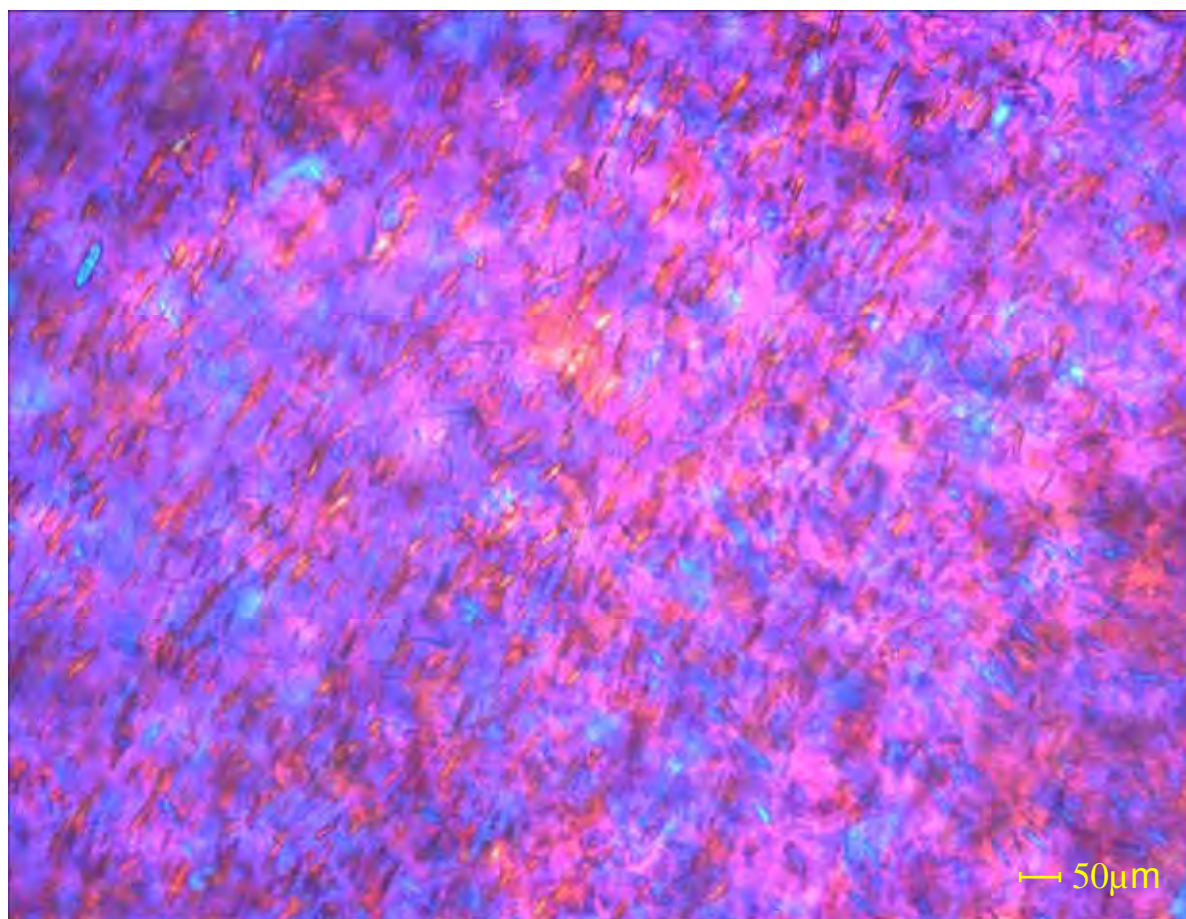


Figura 51. Microscopia óptica com luz polarizada da solução viscosa após tratamento térmico a $T \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, por vários dias.

A partir da figura 51, pode-se observar que os cristais estão orientados, apresentam a mesma forma e praticamente o mesmo tamanho.

As soluções sem aquecimento e com aquecimento rápido também foram visualizadas no microscópio óptico com o mesmo aumento utilizado para a amostra anterior. A solução sem aquecimento não apresentou cristais e de acordo com a figura 52, a seguir, a solução aquecida a $T \sim 70^\circ\text{C}$, apresentou cristais, mas em quantidade menor e com orientação invertida em relação à figura 51, apresentada anteriormente.

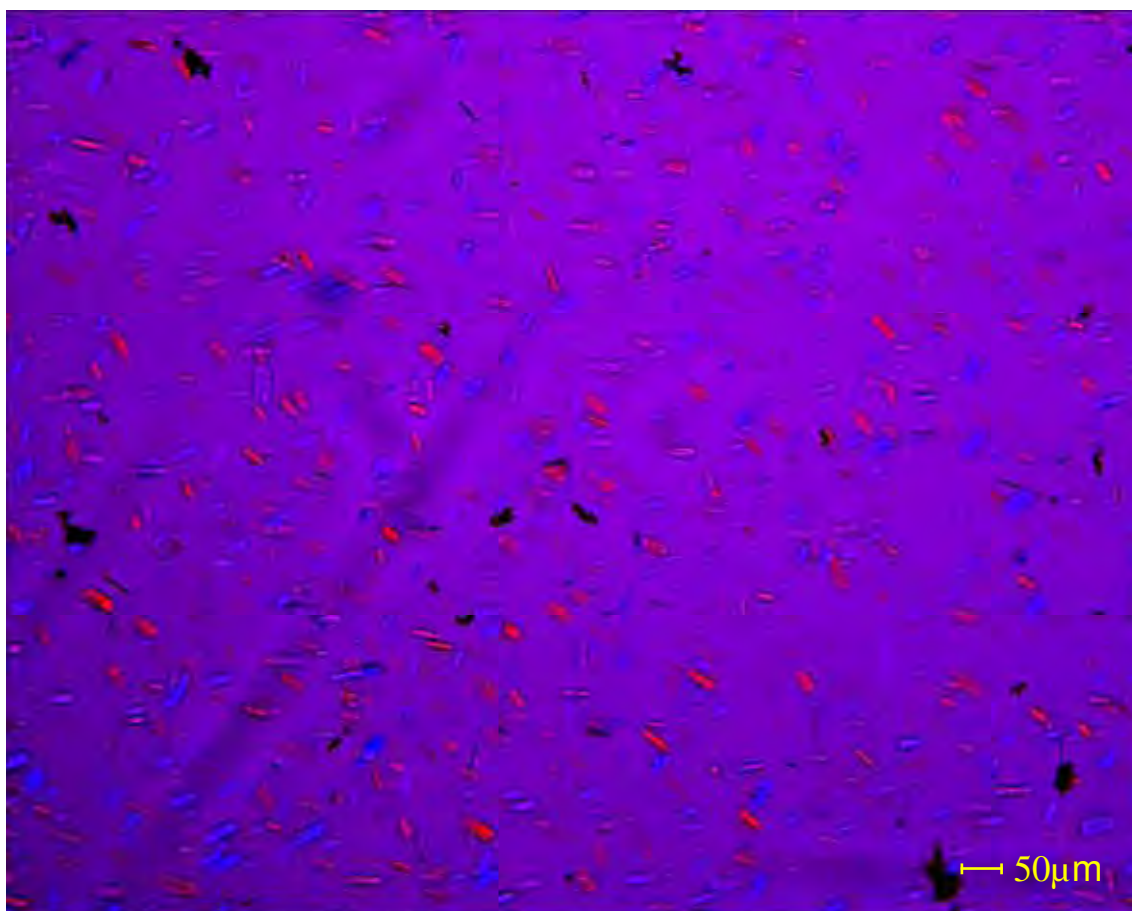


Figura 52. Microscopia óptica com luz polarizada da solução aquecida rapidamente a $T \sim 70^\circ\text{C}$, sob agitação.

Um estudo estrutural das amostras preparadas foi realizado com o auxílio das técnicas de espectroscopia de espalhamento Raman e ressonância magnética nuclear (MAS-RMN) do ^{31}P .

Entretanto, os espectros vibracionais obtidos na região do infravermelho, apresentaram várias bandas sobrepostas relacionadas às vibrações das ligações químicas presentes na matriz, bem como às ligações

características presentes no polioxometalato incorporado, impossibilitando a identificação do mesmo.

A figura 53 apresenta os espectros de espalhamento Raman da amostra AM_W30 e do gel preparado (AM_W30_PEG).

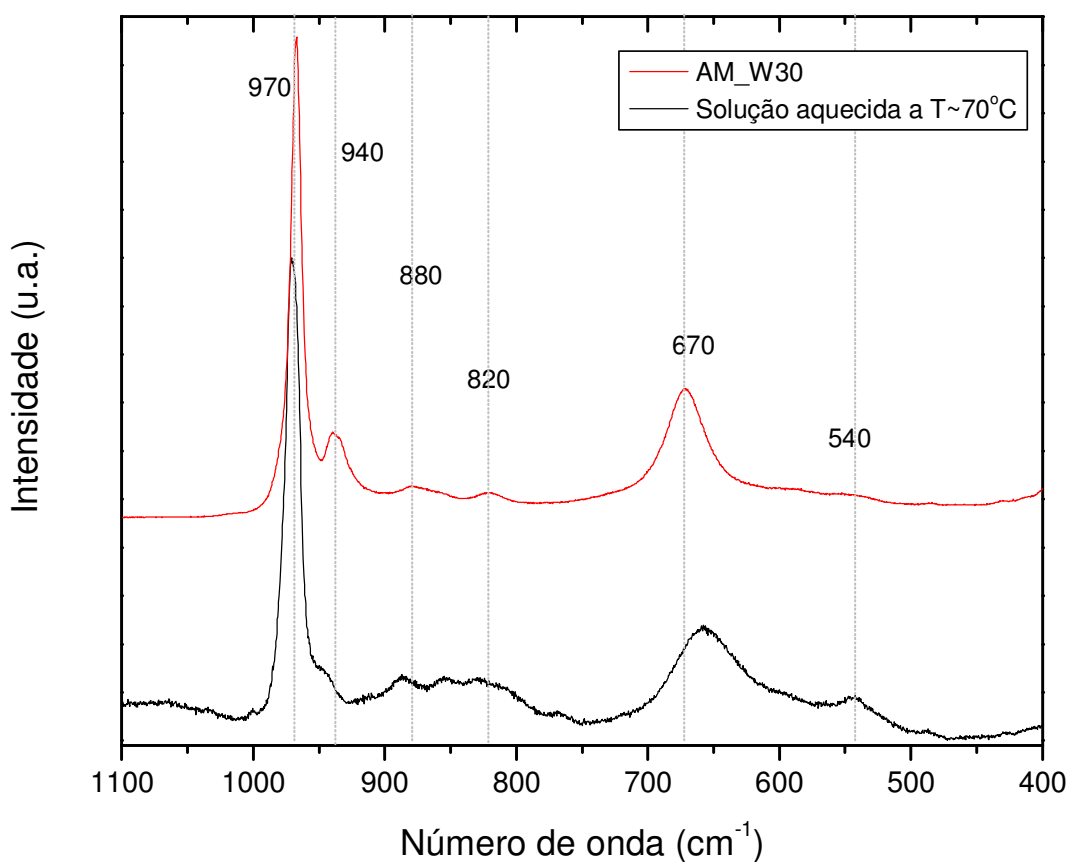


Figura 53. Espectros de espalhamento Raman na região entre 1100-400 cm^{-1} do gel (AM_W30_PEG) após tratamento térmico a $T \sim 70^\circ\text{C}$ por vários dias e da amostra AM_W30.

É possível verificar a partir da figura 53, que os modos vibracionais relativos ao espalhamento Raman presentes na solução aquecida a $T \sim 70^\circ\text{C}$ (gel) correspondem aos modos presentes na AM_W30, levando em consideração que a diferença de intensidade das bandas e o deslocamento

das mesmas podem estar diretamente ligados à baixa cristalinidade apresentada pela amostra AM_W30_PEG.

Com o auxílio da análise de Ressonância Magnética Nuclear (MAS-RMN) do ^{31}P foi possível verificar de acordo com a figura 54, a convolução de vários picos, entre -8 e -12 ppm, presentes na amostra AM_W30_PEG, na mesma região dos sítios de ^{31}P , relacionados ao polioxometalato tipo Preyssler, contidos na AM_W30 conforme determinado anteriormente.

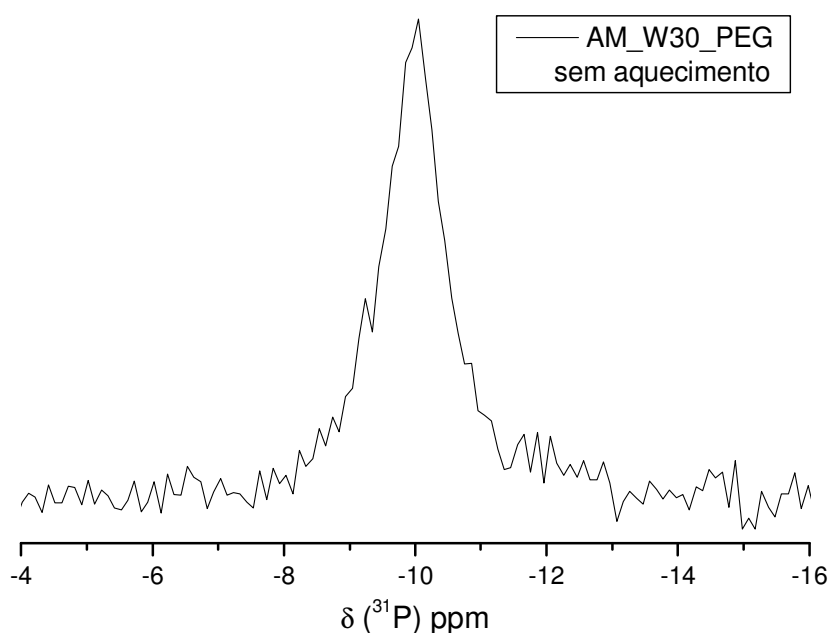


Figura 54. Espectro de RMN-MAS de ^{31}P da amostra AM_W30_PEG sem aquecimento.

Estes resultados podem indicar que os sítios de ^{31}P se mantiveram após a incorporação da AM_W30 na matriz polimérica, pois a região em análise é equivalente à apresentada na AM_W30 precursora. O estreitamento apresentado pela intensidade máxima do pico em -10 ppm, pode estar relacionado à mobilidade destes íons na matriz.

5 CONCLUSÃO

Diversos tipos de polioxometalatos foram sintetizados e caracterizados. Através de estudos utilizando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espalhamento Raman, os modos vibracionais característicos de ligações presentes em cada ânion foram identificados.

A partir da técnica de difração de raios X do pó, as estruturas cristalinas dos polioxometalatos não puderam ser identificadas. Entretanto, com o auxílio da técnica de difração de raios de monocristal foi possível determinar os parâmetros cristalográficos, bem como a obtenção de um novo composto de polioxometalato, o $\text{Na}_4\text{K}_2[\text{P}_2\text{O}_{62}\text{W}_{18}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) mostraram que os polioxometalatos sintetizados neste trabalho, possuem estabilidade térmica de até $T \sim 550^\circ\text{C}$, com exceção da amostra AM_10 até $T \sim 390^\circ\text{C}$.

A análise de RMN ^{31}P , no estado sólido, das amostras cristalinas, mostrou a presença de um pico simétrico relacionado ao isômero α na amostra AM_W18 sintetizada. Em relação à amostra AM_W30 contendo o ânion $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ pode identificar pela deconvolução a presença de vários sítios distintos de fosfatos, sugerindo a formação dos isômeros α e β .

A incorporação dos polioxometalatos na matriz polimérica (PEG 600) abriu uma nova frente de pesquisa. Através da microscopia óptica, observou-se a formação de cristais orientados e que os mesmos apresentam forma e tamanho semelhantes. Foi mostrado também, que o comportamento desses cristais é dependente da variação de temperatura, visto que esse comportamento é reversível e a cristalização ocorre provavelmente a $T \sim 70^\circ\text{C}$.

Numa primeira hipótese, as observações experimentais levam a supor a formação de um cristal líquido.

6 PERSPECTIVAS

- ❖ Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão da solução sem aquecimento contendo AM_W30 incorporada;
- ❖ Realizar medidas de DSC reversível para confirmação do comportamento de um cristal líquido;
- ❖ Incorporar esses polioxometalatos em outros polímeros;
- ❖ Estudar o processo fotocromico, irradiando os compósitos no visível e no UV.

REFERÊNCIAS

- 1 HALBERT, T. R.; HO, T. C.; STIEFEL, E. I.; CHIANELLI, R. R.; DAAGE, M. J. Synthesis and activity of hydrotreating catalysts prepared via promotion by low-valent transition-metal complexes. **J. Catal.**, v. 130, n. 1, p. 116-129, July 1991.
- 2 CADOT, E.; BÉREAU, V.; SÉCHERESSE, F. Sulfur in Keggin heteropolyanions. Syntheses and multinuclear NMR characterizations (P-31, W-183 and Mo-95) of gamma-[PW(10)M(2)S(2)O(38)](5-) (M=Mo,W). **Inorg. Chim. Acta.**, v. 252, n. 1-2, p. 101-106, Nov. 1996.
- 3 CADOT, E.; SALIGNAC, B.; HALUT, S.; SÉCHERESSE, F. [Mo₁₂S₁₂O₁₂(OH)(₁₂)(H₂O)(₆)]: a cyclic molecular cluster based on the [Mo₂S₂O₂](2+) building block. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 37, n. 5, p. 611-612, Mar. 1998.
- 4 BÉREAU, V.; CADOT, E.; BÖGGE, H.; MÜLLER, A.; SÉCHERESSE, F. Addition of {M₂S₂O₂}(2+), M = Mo, W, to A-alpha-[PW₉O₃₄](9-). Synthesis and structural characterizations in the solid state and in solution. **Inorg. Chem.**, v. 38, n. 25, p. 5803-5808, Dec. 1999.
- 5 BINO, A.; ARDON, M.; LEE, D.; SPINGLER, B.; LIPPARD, S. J. Synthesis and structure of [Fe₁₃O₄F₂₄(OMe)(₁₂)](5-): the first open-shelf Keggin ion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 17, p. 4578-4579, May 2002.
- 6 ERRINGTON, R. J.; WINGAD, R. L.; CLEGG, W.; ELSEGOOD, M. R. J. Direct bromination of Keggin fragments to give [PW₉O₂₈Br₆]³⁻: a polyoxotungstate with a hexabrominated face. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 39, n. 21, p. 3884-3886, 2000.
- 7 POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Berlin: Springer, 1983. 180 p. (Inorganic Chemistry Concepts).
- 8 FERNÁNDES, X. L. **Theoretical study of the basicity and the redox properties of heteropolyanions**. 2003. 208 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2003.

- 9 JEANNIN, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 51-76, Jan./Feb. 1998.
- 10 ALIZADEH, M. H.; HARMALKER, S. P.; JEANNIN, Y.; MARTIN-FRERE, J.; POPE, M. T. A heteropolianion with fivefold molecular symmetry that contains a nonlabile encapsulated sodium ion. The structure and chemistry of $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 107, p. 2662-2669, 1985.
- 11 CREASER, I.; HECKEL, M. C.; JEFFREY NEITZ, R.; POPE, M. T. Rigid nonlabile polyoxometalate cryptates $[\text{ZP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{(15-n)-}$ that exhibit unprecedented selectivity for certain lanthanide and other multivalent cations. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 1573-1578, 1993.
- 12 PREYSSLER, C. Étude sur l'existence de l'anion 3 phospho 18 tungstique. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, n. 1, p. 30-36, 1970.
- 13 BERZELIUS, J. J. Beitrag zur naheren kenntniss des molybdans. **Poggendorffs. Ann. Phys. Chem.**, v. 6, p. 369-392, 1826.
- 14 ROSENHEIM, A.; TRAUBE, A. On unsaturated molybdanic acid arsenates and molybdenum acid phosphates. **Z. Anorg. Chem.**, v. 91, n.1/2, p. 75-106, Feb. 1915.
- 15 WU, H. Contribution to the chemistry of phosphomolybdic acids, phosphotungstic acids, and allied substances. **J. Biol. Chem.**, v. 43, p. 189-220, 1920.
- 16 PAULING, L. The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 51, p. 2868-2880, Oct. 1929.
- 17 KEGGIN, J. F. Structure of the molecule of i2-Phosphotungstic. **Nature**, v. 131, p. 908-909, June 1933.
- 18 ANDERSON, J. S. Constitution of the poly-acids. **Nature**, v. 140, p. 850-850, Nov. 1937.
- 19 EVANS, H. T. Jr. The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 70, n. 3, p.1291-1292, 1948.

20 WELLS, A. F. **Structural inorganic chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1945. p. 344.

21 TSIGDINOS, G. A. **Bachelor's research (with Baker)**. Boston: Boston University Press, 1952.

22 DAWSON, B. The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$. **Acta Crystallogr.**, v. 6, n. 2, p. 113-126, 1953.

23 DEXTER, D. D.; SILVERTON, J. V. A new structural type for heteropoly anions. Crystal structure of $(NH_4)_2H_6(CeMo_{12}O_{42}) \cdot 12H_2O$. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 90, n. 13, p. 3589-3590, 1968.

24 STRANDBERG, R. Multicomponent polyanions. 12. Crystal-structure of $Na_6Mo_{18}P_2O_{62}(H_2O)_{24}$, a compound containing sodium-coordinated 18-molybdodiphosphate anions. **Acta Chem. Scand. Sect. A**, v. 29, n. 3, p. 350-358, 1975.

25 D'AMOUR, H. Comparison of heteropolyanions $[PMO_9O_{31}(H_2O)_3]^{-3}$, $[P_2MO_{18}O_{62}]^{-6}$ AND $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$. **Acta Crystallogr.**, Sect. B, v. 32, p. 729-740, Mar. 1976.

26 ACERETE, R.; HAMMER, C. F.; BAKER, L. C. W. Direct W-183 nuclear magnetic-resonance – A powerful new structural tool for heteropoly-tungstates and isopolytungstates chemistry. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, n. 1, p. 267-269, 1979.

27 ACERETE, R.; HARMALKER, S.; HAMMER, C. F.; POPE, M. T.; BAKER, L. C. W. Concerning isomerisms and interconversions of 2-18 and 2-17 heteropoly complexes and their derivatives. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, v. 17, p. 777-779, 1979.

28 MÜLLER, A.; PLASS, W.; KRICKEMEYER, E.; DILLINGER, S.; BOGGE, H.; ARMATAGE, A.; PROUST, A.; BEUGHOLT, C.; BERGMANN, U. $[MO_57FE_6(NO)(6)O-174(OH)(3)(H_2O)(24)]^{(15-)}$ - a highly symmetrical giant cluster with an unusual cavity and the possibility of positioning paramagnetic centers on extremely large cluster surfaces. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 33, n. 8, p. 849-851, May 1994.

- 29 MÜLLER, A.; KOGERLER, P.; KUHLMANN, C. A variety of combinatorially linkable units as disposition: from a giant icosahedral Keplerate to multi-functional metal-oxide based network structures. **Chem. Comm.**, v. 15, p. 1347-1358, 1999.
- 30 BAKER, L. C. W.; GLICK, D. C. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 3-49, Jan./Feb. 1998.
- 31 HILL, C. L. Polyoxometalates. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 98, p. 1-389, Jan. 1998.
- 32 YIN, S.; LI, W.; WANG, J.; WU, L. Mesomorphic structures of protonated surfactant-encapsulated polyoxometalate complexes. **J. Phys. Chem. B.**, v. 112, p. 3983-3988, 2008.
- 33 LI, W.; BU, W.; LI, H.; WU, L.; LI, M. A surfactant-encapsulated polyoxometalate complex towards a thermotropic liquid crystal. **Chem. Commun.**, v. 30, p. 3785-3787, June 2005.
- 34 YIN, S.; SUN, H.; YAN, Y.; LI, W.; WU, L. Hydrogen-bonding-induced supramolecular liquid crystals and luminescent properties of europium-substituted polyoxometalate hybrids. **J. Phys. Chem. B.**, v. 113, n. 8, p. 2355-2364, Feb. 2009.
- 35 MÜLLER, A.; KRICKEMEYER, E.; BOGGE, H.; SCHMIDTMANN, M.; BEUGHOT, C.; KOGERLER, P.; LU, C. Formation of a ring-shaped reduced "metal oxide" with the simple composition $[(\text{MOO}(3))(176)(\text{H}_2\text{O})(80)\text{H}-32]$ **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 37, n. 9, p. 1220-1223, May 1998.
- 36 MÜLLER, A.; PETERS, F.; POPE, M. T.; GATTESCHI, D. Polyoxometalates: very large clusters – nanoscale magnets. **Chem. Rev.**, v. 98, p. 239-271, Jan. 1998.
- 37 POPE, M. T.; MÜLLER, A. Polyoxometalate chemistry – an old field with new dimensions in several disciplines. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 30, n. 1, p. 34-48, Jan. 1991.
- 38 GAMELAS, J. A. F.; COUTO, F. A.; TROVÃO, M. C.; CAVALEIRO, A. M. V.; CAVALEIRO, J. A. S.; PEDROSA DE JESUS, J. D. Investigation of the

thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates. **Thermochim. Acta**, v. 326, n. 1-2, p. 165-173, Feb. 1999.

39 BONDAREVA, V. M.; ANDRUSHKEVICH, T. V.; MAKSIMOVSKAYA, R. I.; PHYASOVA, L. M.; ZIBOROV, A.V.; LITVAK, G. S.; DETUSHEVA, L. G. A study of the catalytic properties and phase-composition of products of thermal-decomposition of molybdophosphoric heteropoly acid. **Kin. Cat.**, v. 35, n. 1, p. 114-119, Feb. 1994.

40 BONDAREVA, V. M.; ANDRUSHKEVICH, T. V.; MAKSIMOVSKAYA, R. I.; PHYASOVA, L. M.; LITVAK, G. S.; BURGINA, E. B. Catalytic properties and phase composition of products of thermal decomposition of phosphomolybdic heteropolyacid. 3. Effect of the medium on thermolysis of HPA. **Kin. Cat.**, v. 38, n. 1, p. 106-111, Jan./Feb. 1997.

41 ZHANG, T. R.; FENG, W.; BAO, C. Y.; LU, R.; ZHANG, X. T.; LI, T. J.; ZHAO, Y. Y.; YAO, J. N. Fabrication of heteropolyoxometalate-based photochromic inorganic-organic nanocomposites. **J. Mater. Res.**, v. 16, n. 8, p. 2256-2263, Aug. 2001.

42 KIM, J. D.; HOMMA, I. Synthesis and photon conducting properties of zirconia bridged hydrocarbon/phosphotungstic acid hybrid materials. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3179-3183, 2004.

43 RÉGIS, A.; COLOMBAN, P. H. Chromogenic WPA/TiO₂ hybrid gels and films. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 8, p. 965-971, 1997.

44 ZHANG, T. R.; FENG, W.; LU, R.; BAO, C. Y.; LI, T. J.; ZHAO, Y. Y.; YAO, J. N. Preparation of photochromic sol-gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, p. 380-384, 2002.

45 GÓMEZ-ROMERO, P.; CASAÑ-PASTOR, N. Photoredox chemistry in oxide clusters. Photochromic and redox properties of polioxometalates in connection with analog solid state colloidal systems. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 12448-12454, 1996.

46 LINDSTRÖM, H.; RENSMO, H.; LINDQUIST, S.; HAGFELDT, A.; HENNINGSSON, A.; SÖDERGREN, S.; SIEGBAHN, H. Redox properties of nanoporous TiO₂ (anatase) susface modified with phosphotungstic acid. **Thin Solid Films**, v. 323, p. 141-145, 1998.

- 47 YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 307-325, Jan./Feb. 1998.
- 48 ZHANG, G.; CHEN, Z.; HE, T.; KE, H.; MA, Y.; SHAO, K.; YANG, W.; YAO, J. Construction of self-assembled ultrathin polyoxometalate/1,10-decanediamine photochromic films. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 6944-6948, 2004.
- 49 JIANG, M; WANG, E.; WEI, G.; XU, L.; LI, Z. Photochromic inorganic-organic multiplayer films based on polyoxometalates and poly(ethylenimine). **J. Colloid Interface Sci.**, v. 275, p. 596-600, 2004.
- 50 HENRY, M.; JOLIVET, J. P.; LIVAGE, J. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. **Structure and Bonding**, v. 77, p. 153-206, 1992.
- 51 KLEMPERER, W. Introduction to early transition metal polyoxoanions. In: GINSBERG, A. P. (Ed.). **Inorganic syntheses**. New York: Wiley, 1990. v. 27, p. 71.
- 52 BAKER, L. C. W.; LOEV, B.; McCUTCHEON, T. P. Hydrogen cycle cation exchange for heteropoly acids and salts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, n. 6, p. 2374-2377, 1950.
- 53 BAIDALA, P.; SMUROVA, V. S.; SPITSYN, V. I. Heteropoly molybdouranic acid and its ammonium salt. **Dokl. Chem.**, v. 197, p. 202, 1971.
- 54 KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 171-198, Jan./Feb. 1998.
- 55 MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous catalysis. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 199-217, Jan./Feb. 1998.
- 56 BEN-DANIEL, R.; WEINER, L.; NEUMANN, R. Activation of nitrous oxide and selective epoxidation of alkenes catalyzed by the manganese-substituted polyoxometalate, [(Mn₂ZnW)-Zn-III(Zn₂W₉O₃₄)(₂)](10-). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 30, p. 8788- 8789, July 2002.

57 RHULE, J. T.; HILL, C. L.; JUDD, D. A. Polyoxometalates in medicine. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 327-357, Jan./Feb. 1998.

58 HU, Z. B.; WANG, E. B.; LUAN, G. Y.; LI, Y. G.; ZHANG, H.; DUAN, Y. B.; HU, C. W.; HU, N. H. Synthesis, properties and structural characterization of an intermolecular photosensitive complex: (HGly-Gly)(3)PMo12O40 center dot 4H(2)O. **J. Mater. Chem.**, v. 12, n. 4, p. 1169-1173, 2002.

59 XU, L.; ZHANG, H.; WANG, E. B.; KURTH, D. G.; LI, Z. Photoluminescent multilayer films based on polyoxometalates. **J. Mater. Chem.**, v. 12, n. 3, p. 654-657, 2002.

60 KATSOUSLIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chem. Rev.**, v. 98, n. 1, p. 359-387, Jan./Feb. 1998.

61 POPE, M. T.; MÜLLER, A. (Ed.). **Polyoxometalates**: from platonic solids to anti-retroviral activity. Dordrecht: Kluwer Academic, 1994.

62 SOUZA, F. L.; PILLINGER, M.; SÁ FERREIRA, R. A.; GRANADEIRO, C. M.; CAVALEIRO, A. M. V.; ROCHA, J.; CARLOS, L. D.; TRINDADE, T.; NOGUEIRA, H. I. S. Luminescent polyoxotungstoeuropate anion-pillared layered double hydroxides. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 4, p.726-734, 2006.

63 FRANZO, G.; IACONA, F.; VINCIGUERRA, V.; PRIOLO, F. Enhanced rare earth luminescence in silicon nanocrystals. **Mater. Sci. Eng., B**, v. 69, p. 335-339, Jan. 2000.

64 SUTHERLAND, R. L. **Handbook of non linear optics**. New York: Marcel Dekker, 1996.

65 KIM, S. H.; YOKO, T. Nonlinear-optical properties of TEO₂-based glasses - MO(X)-TEO₂ (M=Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, AND W) binary classes. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 4, p. 1061-1065, Apr. 1995.

66 BERTHEREAU, A.; LELUYER, Y.; OLAZCUAGA, R.; LEFLEM, G.; COUZI, M.; CANIONI, L.; SEGONDS, P.; SARGER, L.; DUCASSE, A. Nonlinear-optical properties of some tellurium(IV) oxide glasses. **Mater. Res. Bull.**, v. 29, n. 9, p. 933-941, Sept. 1994.

67 LINES, M. E. Oxide glasses for fast photonic switching – a comparative-study. **J. Appl. Phys.**, v. 69, n. 10, p. 6876-6884, May 1991.

68 LINES, M. E. Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic-crystals. 2. Nonlinear response. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 6, p. 3383-3390, Feb. 1990.

69 LINES, M. E. Influence of d-orbitals on the nonlinear optical-response of transparent transition-metal oxides. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 14, p. 11978-11990, May 1991.

70 CARDINAL, T.; FARGIN, E.; LE FLEM, G.; LE BOITEUX, S. Correlations between structural properties of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-NaPO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses and non-linear optical activities. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 222, p. 228-234, 1997.

71 CARDINAL, T.; FARGIN, E.; NAZABAL, V.; LE FLEM, G.; DUCASSE, L. Glass local structure and optical nonlinearities of oxide glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 239, p. 131-138, 1998.

72 ZHOU, Y.; WANG, E.; PENG, J.; LIU, G.; HU, G.; HUANG, R.; YOU, X. Synthesis and the third-order optical nonlinearities of two novel charge-transfer complexes of a heteropoly blue type $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_4\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_5$ = quinolin-8-ol) and $(\text{phen})_3\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (phen = 1,10-phenanthroline). **Polyedron**, v. 18, p. 1419-1423, 1999.

73 VASYLYEV, M.; POPOVITZ-BIRO, R.; SHIMON, L. J. W.; NEUMMAN, R. Inorganic-organic hybrid materials based on Keggin type polyoxometalates and organic polyammonium cations. **J. Mol. Struct.**, v. 656, p. 27-35, 2003.

74 ZHANG, L.; ZHOU, Y.; YU, Z.; FANG, G.; YOU, X. Synthesis and structural characterization of two new polyoxometalate-based organic/inorganic charge-transfer hybrids $4(2,2'\text{-DPA})\text{-pseudo-}\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $4(2,2'\text{-DPA})\text{-pseudo-}\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2'-DPA = 2,2'-dipyridylamine). **J. Mol. Struct.**, v. 570, p. 83-90, 2001.

75 OREL, B.; LAVRENCIC-STANGAR, U.; HUTCHINS, M. G.; KALCHER, K. J. Mixed phosphotungstic acid/titanium oxide gels and thin solid xerogel films with electrochromic-ionic conductive properties. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 175, n. 2, p. 251-262, 1994.

76 LI, W.; YI, S.; WU, S.; WU, L. Thermotropic mesomorphic behavior of surfactant-encapsulated polyoxometalate hybrids. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 16961-16966, July 2006.

77 ZHANG, T.; SPITZ, C.; ANTONIETTI, M.; FAUL, C. F. J. Highly photoluminescent polyoxometaloeuropate-surfactant complexes by ionic self-assembly. **J. Chem. Eur.**, v. 11, p. 1001-1009, 2005.

78 ZHANG, T.; LIU, S.; KURTH, D. G.; FAUL, C. F. J. Organized nanostructured complexes of polyoxometalates and surfactants that exhibit photoluminescence and electrochromism. **Adv. Funct. Mater.**, v. 19, p. 642-652, 2009.

79 BAILAR, J. C. Phosphotungstic acid. In: BOOTH, H. S. (Ed.). **Inorganic syntheses**. New York: McGraw-Hill, 1939. v. 1, p. 132.

80 CONTANT, R. Potassium octadecatungstodiphosphates(v) and related lacunary compounds. In: GINSBERG, A. P. (Ed.). **Inorganic syntheses**. New York: Wiley, 1990. v. 27, p. 104.

81 NEMAT KHARAT, A.; ABEDINI, M.; MOHAMMADPOUR AMINI, M.; PENDLETON, P.; BADALYAN, A. Investigation of the Preyssler phosphotungstate heteropolyanion, $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, properties with different counter ions. **Transition Metal Chem.**, v. 28, p. 339-344, 2003.

82 JEANNIN, Y.; MARTIN-FRERE, J. The sodium pentaphosphato(v)-triacontatungstate anion isolated as the ammonium salt. In: GINSBERG, A. P. (Ed.). **Inorganic syntheses**. New York: Wiley, 1990. v. 27, p. 115.

83 SUGETA, M.; YAMASE, T. Crystal structure and luminescence site of $\text{Na}_2[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 66, p. 444-449, 1993.

84 ZUBAIRI, S. A.; IFZAL, S. M.; MALIK, A. Heteropoly complexes of lanthanum with unsaturated heteropolytungstate ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 22, n. 2, p. L29-L30, 1977.

85 MARICQ, M. M.; WAUGH, J. S. NMR in rotating solids. **J. Chem. Phys.**, v. 70, n. 7, p. 3300-3316, 1979.

- 86 DUER, M. J. High-resolution NMR experiments for half-integerquadrupolar nuclei. In: _____. **Introduction to solid-state NMR spectroscopy**. Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 5, p. 256-258.
- 87 ABRAGAM, A. **Principles of nuclear magnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1964.
- 88 GERSTEIN, B.; DYBOWSKI, C. **Transient techniques in NMR of solids**. Orlando: Academic Press, 1985.
- 89 SANTAGNELI, S. H. **Incorporação de tiofosfatos em vidros calcogenetos**: estrutura e fenômenos fotoinduzidos. 2006. 184 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- 90 BU, W.; HAOLONG, L.; WEN, L.; LIXIN, W.; CHUNXI, Z.; YUQING, W. Surfactant-encapsulated europium-substituted heteropolyoxotungstates: structural characterizations and photophysical properties. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 34, p. 12776-12782, 2004.
- 91 ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; FOURNIER, M.; FRANCK, R.; THOUVENOT, R. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure. **Inorg. Chem.**, v. 22, p. 207-216, 1983.
- 92 CHEN, C.; WANG, Q.; LEI, P.; SONG, W.; MA, W.; ZHAO, J. Photodegradation of dye pollutants catalyzed by porous $K_3PW_{12}O_{40}$ under visible irradiation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 3965-3970, 2006.
- 93 JIANG, M.; WANG, E.; XU, L.; KANG, Z.; LIAN, S. The first example of multilayer films with thermochromic properties. **J. Solid State Chem.**, v. 177, p.1776-1779, 2004.
- 94 LIS, S.; ELBANOWSKI, M.; BUT, S. Synthesis and spectroscopy study of europium (iii) in heteropolyanion $[EuP_5W_{30}O_{110}]^{12-}$. **Acta Phys. Pol., A**, v. 90, n. 2, p. 361-366, 1996.
- 95 ZHANG, H. Y.; XU, L.; WANG, E. B.; JIANG, M.; WU, A. G.; LI, Z. Photochromic behavior and luminescent properties of novel hybrid organic-

inorganic film doped with Preyssler's heteropoly acid $H_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$ and polyvinylpyrrolidone. **Mater. Lett.**, v. 57, p. 1417-1422, 2003.

96 NEIWERT, W. A. **Polyoxometalates as nanoscale building blocks for the formation of fundamentally new materials**. 2004. 205 f. Thesis (Doctorate in Philosophy) – George Fox University, Newberg, 2004.

97 TEAGUE, C. M.; LI, X.; BIGGIN, M. E.; LEE, L.; KIM, J.; GEWIRTH, A. A. Vibrational spectroscopy of a Keggin polyoxometalate on metal electrode surfaces. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 1974-1985, 2004.

98 LICA, G. C.; BROWNE, K. P.; TONG, Y. Interactions between Keggin-type lacunary polyoxometalates and Ag nanoparticles: a surface-enhanced raman scattering spectroscopic investigation. **J. Cluster Sci.**, v. 17, n. 2, p. 349-359, June 2006.

99 GAMELAS, J. A. F.; CAVALEIRO, A. M. V.; GOMES, E. M.; BELSLEY, M.; HERDTWECK, E. Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline. **Polyhedron**, v. 21, p. 2537-2545, 2002.

100 OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em zircônia**. 2007. 77 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

101 CHOPPIN, G. R.; WALL, D. E. Interaction of actinide ions with $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ and $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. **J. Radioanalyt. Nucl. Chem.**, v. 255, n. 1, p. 47-52, 2003.

102 MASSIOT, D.; FAYON, F.; CAPRON, M.; KING, I.; LE CALVE, S.; ALONSO, B.; DURAND, J. O.; BUJOLI, B.; GAN, Z. H.; HOATSON, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. **Magnet. Reson. Chem.**, v. 40, n. 1, p. 70-76, 2002.

103 LI, H.; QI, W.; LI, W.; SUN, H.; BU, W.; WU, L. A highly transparent and luminescent hybrid based on the copolymerization of surfactant-encapsulated polyoxometalate and methyl methacrylate. **Adv. Mater.**, v. 17, p. 2688-2692, 2005.

- 104 SÁ FERREIRA, R. A.; NOBRE, S. S.; GRANADEIRO, C. M.; NOGUEIRA, H. I. S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **J. Lumin.**, v. 121, p. 561-567, 2006.
- 105 BU, W.; WU, L.; ZHANG, X.; TANG, A. C. Surfactant-encapsulated europium-substituted heteropolyoxotungstate: the structural characterization and photophysical properties of its solid state, solvent-casting film, and langmuir-blodgett film. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n. 48, p. 13425-13431, 2003.
- 106 MA, J.; LI, Y.; ZHANG, Z.; WU, Q.; WANG, E. A polyethylene-glycol-functionalized ring-like isopolymolybdate cluster. **Inorg. Chim. Acta**, v. 362, p. 2413-2417, 2009.
- 107 KANG, Z. H.; WANG, E. B.; JIANG, M.; LIAN, S. Y.; LI, Y. G.; HU, C. W. Convenient controllable synthesis of inorganic 1D nanocrystals and 3D high-ordered microtubes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2003, n. 2, p. 370-376, 2003.
- 108 KUMAR, R.; CHAUDHARY, P.; NIMESH, S.; CHANDRA, R. Polyethylene glycol as a non-ionic liquid solvent for Michael addition reaction of amines to conjugated alkenes. **Green Chem.**, v. 8, p. 356-358, 2006.
- 109 NUMATA, Y.; MUROMOTO, K.; FURUKAWA, H.; GONG, J. P.; TAJIMA, K.; MUNEKATA, M. Nonvolatile and shape-memorized bacterial cellulose gels swollen by poly(ethylene glycol). **J. Polymer**, v. 41, n. 7, p. 524-525, 2009.
- 110 SCHUBERT, J. Silica-based and transition metal-based inorganic-organic hybrid materials - a comparison **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 26, p. 47-55, 2003.