

**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Química**

Fernando Steffler

Análise termodinâmica da formação de polioxomolibdatos e das propriedades geométricas, eletrônicas, vibracionais e espectroscópicas dos polioxometalatos do tipo Keggin (Mo, W e Nb) a partir de cálculos DFT e TD-DFT.

Belo Horizonte  
2018

UFMG/ICEx/DQ.xxxx  
T.112/2018<sub>ax</sub>

Fernando Steffler

Análise termodinâmica da formação de polioxomolibdatos e das propriedades geométricas, eletrônicas, vibracionais e espectroscópicas dos polioxometalatos do tipo Keggin (Mo, W e Nb) a partir de cálculos DFT e TD-DFT.

Tese apresentada ao  
Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
Doutor em Ciências – Química

Belo Horizonte  
2018



*Esta tese foi orientada pelo*  
*Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte em*  
*colaboração com o Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima.*

*À minha mãe Odir*  
*E minha namorada Joselma.*

# Agradecimentos

À minha mãe

Odir Maria por sempre estar ao meu lado que nos momentos mais difíceis, e mesmo não estando mais aqui ajudou a mostrar um caminho digno;

À minha namorada Joselma pela atenção, puxões de orelha, firmeza e amor;

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa Inorgânica Teórica da UFMG pelo ambiente profissional adequado ao trabalho de todos, agradável, com discussões profissionais e morais elevadas;

À todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para meu desenvolvimento no meio acadêmico;

Ao Prof Hélio Anderson Duarte, por sua orientação durante o Doutorado. Pelos conselhos sobre o meio acadêmico, paciência e suporte;

Ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCT Acqua pelo fomento de nossa pesquisa.

“Mantenham suas posições. Filhos de Gondor, de Rohan, meus irmãos. Eu vejo em vocês o mesmo medo que poderia tirar a minha coragem. Pode chegar um dia em que a coragem dos homens falhe, quando nós abandonaremos nossos amigos e quebraremos todos os laços de amizade, mas esse dia não é hoje. Uma hora de sofrimento e escudos quebrados, quando a era dos homens desabarará, mas esse dia não é hoje. Hoje nós lutaremos! Por tudo que gostamos nessa terra boa, eu vos peço, fiquem firmes, homens do Oeste!”

“Aragorn, O Senhor dos Anéis - O retorno do Rei”

# Sumário

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xii</b>
<b>Listade Abreviações .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>xiv</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>xv</b>
<b>Capítulo 1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Polioxometalatos.....	2
1.2 Heteropoliânions do tipo Keggin.....	5
1.3 Isopoliânions do tipo Lindqvist .....	7
1.4 Heteropoliânions do tipo Anderson .....	9
1.5 Heteropoliânions do tipo Wells-Dawson .....	10
1.6 Estruturas únicas .....	11
1.7 Aplicações e Vantagens .....	11
1.8 Elementos envolvidos na formação de POMs e limitações .....	14
1.9 Molibdatos.....	16
1.10 Tungstos .....	19
1.11 Niobatos .....	20
1.12 Objetivos .....	21
1.13 Bibliografia.....	22
<b>Capítulo 2 Metodologia.....</b>	<b>29</b>
2.1 Teoria do Funcional da Densidade .....	29
2.2 Equações de Kohn-Sham(KS) .....	31
2.3 Aproximações para o termo de Troca e Correlação .....	34
2.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).....	35
2.5 Funcionais de troca e correlação híbridos PBE0 e Cam-B3LYP.....	36
2.6 Pseudopotenciais de caroço efetivos (ECP).....	38
2.7 Teoria do Funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT).....	40
2.8 Bibliografia .....	41
<b>Capítulo 3 Reações de formação dos Polioxomolibdatos .....</b>	<b>44</b>
3.1 Metodologia .....	45
3.2 Resultados e Discussão.....	47
3.2.1 Propriedades geométricas dos Polioxomolibdatos.....	47
3.2.2 Espectro na região do Infravermelho IV .....	52
3.2.3 Mecanismos de formação de Polioxomolibdatos .....	55
3.2.4 Canais de formação de polioxomolibdatos .....	60
3.3 Considerações finais .....	62
3.4 Bibliografia .....	62
<b>Capítulo 4 Heteropoliânions do tipo Keggin.....</b>	<b>67</b>
4.1 Metodologia .....	70
4.2 Resultados e Discussão.....	71
4.3 Considerações finais .....	86

4.4	Bibliografia .....	87
<b>Capítulo 5 Isopoliânions de Polioxoniobatos.....</b>		<b>93</b>
5.1	Metodologia .....	94
5.2	Resultados e Discussão.....	94
5.3	Considerações finais .....	99
5.4	Bibliografia .....	99
<b>Capítulo 6 Considerações Finais e Perspectivas .....</b>		<b>104</b>
6.1	Bibliografia .....	107
<b>Anexo 1: Curriculum Vitae .....</b>		<b>A1</b>

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Disposição dos octaedros para a formação das estruturas dos polioxometalatos. Em A ambos compartilham um átomo de oxigênio, em B dois átomos de oxigênios e em C três átomos de oxigênios são compartilhados. Estas configurações facilitam a formulação de estruturas com alta simetria, que podem ser estruturas padrão ou estruturas únicas. ....	4
Figura 1.2: Estrutura padrão do tipo Keggin, em que: a) representação molecular, na qual as esferas azuis representam o metal principal, a esfera cinza representa o elemento secundário e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. B) representação geométrica, na qual os octaédros roxos representam o óxido base da estrutura e o tetraedro vermelho do heteroátomo. ....	6
Figura 1.3: Representação geométrica dos isômeros $\alpha$ e $\beta$ , dos heteropoliânions do tipo Keggin. ....	6
Figura 1.4: Representação de isopoliânion do tipo Lindqvist <sup>[57]</sup> . a) representação molecular, na qual as esferas roxas representam o metal principal e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. b) representação deste isopoliânion em octaedros. ....	8
Figura 1.5: Estrutura de um heteropoliânion do tipo Anderson. a) representação molecular na conformação esfera bastão as esferas roxas descrevem o átomo do metal principal, as esferas vermelhas os átomos de oxigênio e a esfera chumbo, o heteroátomo. b) representação geométrica, na qual os octaédros do metal principal são descritos pela cor roxa e os do heteroátomo pela cor vermelha. ....	9
Figura 1.6: Estrutura do tipo Wells Dawson. a) representação molecular, na qual as esferas roxas representam o metal principal, as esferas vermelhas o oxigênio e as esferas verdes o elemento secundário. b) representação geométrica, na qual os octaedros da cor roxa são relativos ao metal principal e os tetraedros vermelhos relativos ao elemento secundário. ....	10
Figura 1.7: Representação da tabela periódica para os elementos químicos e sua interação em polioxometalatos: em amarelo estão os elementos que formam polioxometalatos, em ciano os principais ânions que formam ligações como metais secundários, em azul o oxigênio, obrigatório em todos os polioxometalatos e em vermelho os elementos que não interagem com os polioxometalatos (Adaptada da referência <sup>[20]</sup> ). ....	15
Figura 1.8: Formação das estruturas do polioxomolibdatos, em função do pH a 25°C. Em que se define um limitante de concentração de 0,1 Mols para a formação de cada uma das estruturas, figura retirada do trabalho de <sup>[32]</sup> . ....	17
Figura 2.1: Representação do efeito dos pseudopotenciais no formato das funções de onda e como este método facilita os cálculos de primeiros princípios. Adaptada de Referencia <sup>[18]</sup> . ....	39
Figura 3.1: Estruturas otimizadas dos polioxomolibdatos, algumas foram observadas em diferentes trabalhos citados anteriormente e outras projetadas, reportadas no trabalho de Steffler <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> . As esferas roxas são átomos de molibdênio e as vermelhas átomos de oxigênio. ....	48
Figura 3.2: Geometria otimizada do heptamolibdato. a) Estrutura em meio aquoso. b) Estrutura em fase gasosa, reportadas no trabalho de Steffler <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> . As esferas roxas são átomos de molibdênio e as vermelhas átomos de oxigênio. ....	49

Figura 3.3: Espectros de infravermelho teóricos para espécies estáveis. Cada uma das curvas representam as moléculas, sendo estas: (1) Preta para $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , (2) Vermelha $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ , (3) Verde $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ , (4) Azul $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , (5) Amarela $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$ , (6) Marrom $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ , (7) Violeta $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ e (8) Ciano $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . Adaptado de Steffler <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> .....	54
Figura 3.4: Esquema de formação dos polioxomolibdatos, onde muitos dos caminhos são justificável pelo meio reacional adaptado de Steffler <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> . Em que as setas verdes indicam o canal de formação mais favorável, a seta amarela um caminho possível, porém menos favorável e a seta vermelha um caminho desfavorecido termodinamicamente. ....	61
Figura 4.1: Representação de um heteropoliânion tipo Keggin em que: $\text{M-O}_e$ é a ligação metal oxigênio externo, $\text{M-O}_{c1}$ e $\text{M-O}_{c2}$ são as ligações metal oxigênio coordenadas a gaiola, $\text{M-O}_t$ é a ligação entre o metal principal e o oxigênio interno e $\text{X-O}_t$ é a ligação elemento secundário e o oxigênio interno. As esferas prata são o elemento principal M, a esfera cinza escura é o elemento secundário X e as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio $\text{O}_{c1}$ , $\text{O}_{c2}$ , $\text{O}_e$ e $\text{O}_t$ .....	68
Figura 4.2: Espectro na região do infravermelho simulado de Polioxomolibdatos. Para a função Lorentziana utilizou-se o valor de $20 \text{ cm}^{-1}$ para meia largura a meia altura.....	74
Figura 4.3: Espectro na região do infravermelho simulado de Polioxotungstatos. Para a função Lorentziana utilizou-se o valor de $20 \text{ cm}^{-1}$ para meia largura a meia altura.....	75
Figura 4.4: Espectro na região do infravermelho simulado de Polioxoniobatos. Para a função Lorentziana utilizou-se o valor de $20 \text{ cm}^{-1}$ para meia largura a meia altura.....	75
Figura 4.5: Espectro UV-Vis simulado de todos os polioxometalatos estudados. A força do oscilador $f$ foi posta uma mesma escala para facilitar a interpretação, o mesmo para o comprimento de onda (nm). Os espectros experimentais de polioxomolibdatos foram retirados de Hu <i>et al.</i> <sup>[55]</sup> , sendo um $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , de polioxotungstatos de Oterro <i>et al.</i> <sup>[24]</sup> , sendo um $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ e dos polyoxoniobatos de Zhang <i>et al.</i> <sup>[54]</sup> , sendo $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ de cadeia linear.....	79
Figura 4.6: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera verde é o átomo de arsênio, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	80
Figura 4.7: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera laranja é o átomo de fósforo, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	81
Figura 4.8: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera dourada é o átomo de silício, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	81
Figura 4.9: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera cinza escuro é o átomo de germânio, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais	

HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	82
Figura 4.10: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera verde é o átomo de arsênio, as esferas azul claras são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	82
Figura 4.11: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera laranja é o átomo de fósforo, as esferas azul claras são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	83
Figura 4.12: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera dourada é o átomo de silício, as esferas azul claras são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	83
Figura 4.13: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera cinza escuro é o átomo de germânio, as esferas azul claras são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	84
Figura 4.14: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{AsNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ , a esfera verde é o átomo de arsênio, as esferas prata são átomos de nióbio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,015 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	85
Figura 4.15: Orbitais Naturais e NTO, neste caso $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ , a esfera cinza escuro é o átomo de germânio, as esferas prata são átomos de nióbio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em $0,015 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO. ....	85
Figura 5.1: Espectro na região do infravermelho experimental e simulados. O valor para o meio comprimento do alargamento dos picos a partir da função Lorentziana foi de $20 \text{ cm}^{-1}$ para meia largura a meia altura. As esferas verdes são átomos de nióbio as esferas vermelhas são átomos de oxigênio. O espectro experimental foi obtido de <sup>[33]</sup> . .	96
Figura 5.2: Perfil do espectro UV-Vis do polioxoniobato. Reproduzido com permissão da referência <sup>[33]</sup> . ....	97
Figura 5.3: Cargas NBO dos diferentes átomos para os diferentes polioxoniobatos estudados nesse trabalho. Lindqvist tem a fórmula $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ e $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ a fórmula $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ . As esferas verdes são os átomos de nióbio e as esferas vermelhas átomos de oxigênio. ....	98
Figura 5.4: Orbitais naturais dos diferentes polioxoniobatos estudados nesse trabalho. As esferas metálicas são os átomos de nióbio as esferas vermelhas são os átomos de	

oxigênio, a isosuperfície foi pré-definida em 0,02 e<sup>-</sup>/Bohr para a estrutura do Decaniobato e 0,115 e<sup>-</sup>/Bohr para a de Lindqvist as cores para esta são azul e amarelo.  
..... 98

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Formulação para alguns polioxometalatos considerando a proposta de Miolati-Rosenheim e a atual.....	3
Tabela 1.2: Aspectos gerais dos cátions metálicos principais dos polioxometalatos que os tornam viáveis para este tipo de aplicação <sup>[20]</sup> .....	15
Tabela 3.1: Dados gerais das estruturas estudadas: Carga total (C), número de átomos (N) e raio dos átomos aplicado no método PCM.....	46
Tabela 3.2: Comprimentos de ligação de todas as estruturas diretamente comparadas com o obtido em outros trabalhos.....	50
Tabela 3.3: Energia Total e <i>Gap</i> de energia das várias espécies de polioxomolibdatos retirado da referência <sup>[17]</sup> .....	51
Tabela 3.4: Momento Dipolo e Polarizabilidade das espécies intermediárias calculadas no trabalho de Steffler <i>et al.</i> <sup>[17]</sup> .....	52
Tabela 3.5: Constantes de formação e de desprotonação do octamolibdato proposto por Torres <sup>[18]</sup> .....	55
Tabela 3.6: Energias Livres de Gibbs para as reações de formação de polioxomolibdatos no nível PBE/PCM*.....	56
Tabela 4.1: Comprimentos de ligação de todos os heteropolianions do tipo Keggin, onde: M-O <sub>e</sub> é a ligação metal oxigênio externo, M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub> são as ligações metal oxigênio coordenadas a gaiola, M-O <sub>t</sub> é a ligação entre o metal principal e o oxigênio interno e X-O <sub>t</sub> é a ligação elemento secundário e o oxigênio interno. Os valores dos comprimentos de ligação são em Å. ....	72
Tabela 4.2: Valores dos números de onda e tipo de ligação envolvida nas estruturas dos polioxomolibdatos.....	73
Tabela 4.3: Valores dos números de onda e tipo de ligação envolvida nas estruturas dos polioxotungstatos. ....	73
Tabela 4.4: Valores dos números de onda e tipo de ligação envolvida nas estruturas dos polioxoniobatos.....	74
Tabela 4.5: Potenciais de ionização (IP) de todos os polioxometalatos estudados. ....	76
Tabela 4.6: Cargas NBO para todos os heteropoliânions do tipo Keggin calculados nesse trabalho. M é o metal principal, X o heteroátomo, O <sub>c1</sub> e O <sub>c2</sub> são os oxigênios ligados a gaiola da estrutura, O <sub>e</sub> é o oxigênio externo a gaiola e O <sub>t</sub> é o oxigênio ligado ao heteroátomo.....	77
Tabela 4.7: Energias de excitação e comprimento de onda dessas (em eV e nm respectivamente) para todos os polioxometalatos incluindo a força do oscilador f, os valores experimentais foram retirados de Nomiya <i>et al.</i> <sup>[29]</sup> e Zhang <i>et al.</i> <sup>[54]</sup> .....	78
Tabela 5.1: Principais atribuições do espectro na região do infravermelho a partir dos cálculos PBE/aug-cc-PVDZ. ....	95

## Lista de abreviações

POM: Polioxometalato

DFT: *Density Functional theory*

TDDFT: *Time Dependent Density Functional theory*

IV: Infra-vermelho

UV-Vis: Ultravioleta-vível

LDH: *Layer Double Hydroxide*

KS: Kohn-Sham

HF: Hartree-Fock

ECP: *Effective Core Potential*

XC: *Exchange Correlation*

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

B3LYP: Becke, *three-parameter*, Lee, Yang, Parr

CAM-B3LYP: *Coulomb Attenuated method* - B3LYP

PCM: *Polarizable Continuum Model*

cc-PVDZ: *correlation-consistent polarized Valence Double Zeta*

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

NBO: *Natural Bonding Orbital*

NO: *Natural Orbital*

NTO: *Natural Transition Orbital*

# Resumo

Polioxometalatos (POMs) são uma vasta classe de compostos inorgânicos com carga negativa moderada ou elevada (entre -2 a -50), que apresentam em sua composição um metal de alta capacidade de coordenação com oxigênio, formando blocos de coordenação tetraédrico ou octaédrico. Sua síntese pioneira foi protagonizada por Berzelius no ano de 1826, onde sintetizou o fosfomolibdato. Desde então foram descobertas novas estruturas, tais como Lindqvist, Keggin, Anderson, Wells-Dawson, entre outras utilizando diferentes metais tais como molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo, ferro e alumínio. Suas aplicações vão desde processos catalíticos até a formação de nano estruturas ou materiais avançados. Os polioxometalatos podem ser divididos em isopoliânions, que possuem somente estruturas com o metal principal e oxigênio, e heteropoliânions, que possuem além dos elementos constituintes dos isopoliânions um heteroátomo. Neste trabalho foram utilizados métodos de teoria do funcional de densidade (DFT), com o intuito de caracterizar a estrutura eletrônica, geométrica e mecanismo de formação dos polioxometalatos de molibdênio  $[\text{Mo}_x\text{O}_y]^{n-}$  ( $x=1$  a  $8$ ) em meio aquoso, dos polioxometalatos Keggin,  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $X=\text{P, Si, Ge, As; M}=\text{Nb, W, Nb}$ ), e dos Nb-POMs do tipo Lindqvist e decaniobato. O mecanismo de formação de heptamolibdatos e octamolibdatos foi proposto baseado na análise termodinâmica de diferentes canais de formação das espécies a partir da condensação da espécie  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ . O heptamolibdato mais estável formado apresenta a configuração  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$  em que difere do tradicional pela formação de uma molécula de água, que ajuda a manter sua estabilidade. A comparação do espectro calculado de infravermelho (IV) das diferentes espécies está coerente com a especiação química e os espectros experimentais. Observasse um aumento do número de bandas com o aumento do tamanho das estruturas, devido a diversidade de ligações formadas. Os efeitos na estrutura geométrica e eletrônica dos POMs Keggin dos grupos 5 e 6 em relação à mudança do metal e do heteroátomo foram avaliados. Os espectros UV-Vis foram calculados a partir do método TDDFT e os resultados obtidos apresentam discrepâncias da ordem de no máximo 9 nm. O processo de transferência de carga foi avaliada a partir das abordagens de orbitais naturais de ligação (NBO) e de transição (NTO) com o objetivo de fornecer *insights* sobre os mecanismos de reação fotocatalisadas. Por fim, em colaboração com grupos experimentais, em uma abordagem teórico/experimental, foi possível caracterizar detalhes da estrutura de um sólido de polioxoniobatos. Espectros de IV calculados para os Nb-POMs do tipo Lindqvist e decaniobato foram comparados com o espectro experimental. Os resultados demonstraram que o sólido obtido experimentalmente é composto por blocos de construção de estruturas do tipo decaniobatos. Propriedades estruturais e eletrônicas destes Nb-POMs foram reportadas.

Palavras chave: *Polioxometalatos, DFT, TDDFT, Keggin, decaniobato, molibdênio, tungstênio, nióbio, UV-Vis, infravermelho, Lindqvist.*

# Abstract

Polyoxometalates (POMs) are a vast class of inorganic compounds with moderate or higher negative charge (of -2 to -50), that have in their composition a metal with high coordination capacity with oxygen, forming coordination block with tetrahedral and octahedral symmetries. Berzelius in 1826 was pioneer in the synthesis of polyoxometalates when he synthesized the phosphomolybdate. Since then, the field of POMs evolved leading to the synthesis of different structures such as Lindqvist, Keggin, Anderson, Wells-Dawson and many others. Different metals have also been used to synthesize POMs such as molybdenum, tungsten, niobium, tantalum, iron and others. The polyoxometalates can be divided in isopolyanions and heteropolyanions. Isopolyanions have only the main metal and oxygen in their basic structure. Heteropolyanions have in addition the heteroatom present on the core of these structures in contact with oxygen. In this work, density functional (DFT) methods were used aiming to characterize the electronic and geometrical structure of the polyoxometalates of molybdenum  $[\text{Mo}_x\text{O}_y]^{n-}$ , ( $x=1$  to 8) in aqueous medium, of Keggin type  $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $X=\text{P, Si, Ge, As; M}=\text{Nb, Nb, W}$ ), and of Nb-POMs of Lindqvist and decaniobate types. The formation mechanism of heptamolybdates and octamolybdates were proposed based on the thermodynamical analysis of different channels for the species formation from the condensation reaction of  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  species. The most stable heptamolybdate is  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$  during the synthesis, the common heptamolybdate during the protonation process has a fortamion of water, helping to maintain the stability. The calculated and experimental IR spectra for the different species are coherent with the chemical speciation and the experimental spectra. Has observed an increase of bands in increase of size of polyoxomolybdates. The effect on the geometrical and electronic structure of the Keggin POMs of 5 and 6 groups with respect to the change of the metal and heteroatom were assessed. The UV-Vis spectra were calculated using the TDDFT method and the results are close to the experimental values with errors of maximum 9 nm. The charge transfer process was analyzed from the natural bond orbitals (NBO) and natural transition orbitals (NTO) with the goal to provide insights about the reaction mechanism of photocatalysis. Finally, in collaboration with an experimental group, using a theoretical/experimental approach, it was possible to characterize in detail the structure of a polioxoniobate solid. Computer simulations of IV spectra of Lindqvist and decaniobate types Nb-POMs were compared with the experimental spectra. The results indicated that the solid obtained is composed by building blocks of decaniobates. Structural and electronic properties of the Nb-POMs were reported.

**Keywords:** *Polyoxometalates, DFT, TDDFT, Keggin, decaniobate, molybdenum, tungsten, niobium, infra-red, UV-Vis, Lindqvist.*

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos, observa-se o ressurgimento dos agregados de oxi-hidróxidos de metais de transição como uma área de grande interesse científico. Esses apresentam aplicações promissoras em vários segmentos industriais e permitem uma nova estratégia para o desenvolvimento de materiais avançados<sup>[1-17]</sup>.

Os polioxometalatos (POMs), durante muitas décadas, foram investigados com o objetivo de compreender os mecanismos de hidrólise, de formação de sólidos e a especiação química. A síntese desses materiais é simples e bastante efetiva dependendo do metal e do controle do pH<sup>[1, 18, 19]</sup>. Nessa classe de compostos destacam-se os aluminatos, silicatos, molibdatos, vanadatos, tungstatos, niobatos, dentre outros<sup>[18]</sup>.

A formação desses compostos ocorre tanto em meio aquoso como em meio não aquoso, podendo gerar diferentes estruturas<sup>[20]</sup>. Em meio aquoso, com a variação do pH e força iônica, a hidrólise dos íons metálicos leva, invariavelmente, à formação de agregados que podem alcançar algumas centenas de átomos metálicos até a escala nanométrica<sup>[17]</sup>.

No meio ambiente os POM's são precursores para a formação dos sólidos, e responsáveis pela formação dos oxi-hidróxidos metálicos. Nesse processo, a sua formação pode assimilar elementos potencialmente danosos ao ecossistema, tais como terras raras, cádmio, arsênio, enxofre, dentre outros<sup>[9, 18, 20-22]</sup>.

Polioxometalatos podem ser divididos em duas classes distintas, os isopoliânions e heteropoliânions. Os isopoliânions são constituídos pelos metais de transição do grupo 6 ou 5 e átomos de oxigênio. Os heteropoliânions apresentam, além dos elementos químicos presentes nos isopoliânions, um elemento secundário definido como heteroátomo. Na próxima subseção serão abordados aspectos históricos dos

polioxometalatos<sup>[1-17]</sup>.

## 1.1 Polioxometalatos

Os agregados de metais de transição com óxidos foram sintetizados pioneiramente por Berzelius, em 1826<sup>[23]</sup>, sendo este o  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . Berzelius utilizou a reação do molibdato de amônio com ácido fosfórico, formando um precipitado amarelo que corresponde ao composto citado<sup>[20]</sup>. Como no período de Berzelius não havia conhecimento das várias técnicas analíticas de detecção e caracterização de materiais, ele não pôde avançar em seus estudos, sendo necessária uma evolução tecnológica para este fim<sup>[20]</sup>.

Marinac, no ano de 1862<sup>[24]</sup>, foi o pioneiro na síntese dos tungstosilicatos e seus sais, que abriu perspectivas para a descrição da composição desses materiais. Durante a primeira década do século XX, conhecia-se, aproximadamente, 60 compostos de diferentes heteropoliácidos<sup>[20, 25]</sup>. Marinac também foi responsável pela descrição dos isômeros desses compostos ampliando as possibilidades de síntese de polioxometalatos.

A primeira tentativa de formalizar estruturas para os polioxometalatos foi proposta por Resenheim e Jaenicke<sup>[26]</sup>, baseada na teoria de coordenação de Werner<sup>[27]</sup>, que apresentava muitas deficiências, tanto por não descrever corretamente as cargas por estrutura, portanto em desacordo com o descrito na literatura da época. Um modelo aprimorado foi proposto por Miolatti e Pizzigheli<sup>[28]</sup>.

No ano de 1908, Rosenheim<sup>[29]</sup> adotou as mudanças propostas por Miolatti e Pizzigheli, e as melhorou, tornando-se um dos pesquisadores mais influentes na área química dos poliânions nessa época. Em sua teoria aprimorada, conhecida como teoria de Miolatti-Rosenheim, os heteropoliácidos eram formados pela coordenação de ligantes como  $[\text{MO}_4]^{2-}$  ou  $[\text{M}_2\text{O}_7]^{2-}$ . A Tabela 1.1 (página 3) mostra um comparativo desta nomenclatura com a atual.

Tais mudanças foram criticadas abertamente por Pauling<sup>[30]</sup>, que mesmo aceitando as mudanças propostas por Rosenheim para moléculas de proporção 6:1, percebeu que as espécies  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{W}^{6+}$  apresenta raio cristalino de 1,9 Å, apropriados para coordenação octaédrica. A sua proposta de formulação pode ser descrita como

$H_4[SiO_4Mo_{12}O_{18}(OH)_{36}]$ , e prediz de maneira correta as basicidades<sup>[20]</sup>. Pauling em sua formulação ainda levou em conta a possibilidade dos octaedros compartilharem vértices (vide Figura 1.1, página 4)<sup>[20]</sup>.

Tabela 1.1: Formulação para alguns polioxometalatos considerando a proposta de Miolati-Rosenheim e a atual.

Formulação de Miolati-Rosenheim	Formulação atual
$H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$	$H_4[GeMo_{12}O_{40}]$
$H_{12}[(W_2O_7)_4P(O)W_2O_7[(W_2O_7)_4]]$	$H_6[P_2W_{18}O_{62}]$
$K_6[Te(MoO_4)_6]$	$K_6[TeMo_6O_{24}]$

Em 1933, Keggin<sup>[31]</sup> utilizou métodos de difração de Raios-X para a descrição das estruturas de polioxometalatos. Esse tipo de estrutura foi agraciado com seu nome. Ele também sugeriu a nomenclatura atual a partir de suas predições.

Em meados dos anos 50, as estruturas de Anderson e Lindqvist foram descritas também por difração de Raios-X.<sup>[19, 20, 22, 32, 33]</sup> Desde então, essa nova classe de materiais despertou o interesse do meio científico que propiciou a síntese de novas estruturas com formas cada vez mais complexas<sup>[19, 20, 22, 32, 33]</sup>.

A formação de estruturas dos polioxometalatos envolve uma série de fatores, tais como pH, temperatura do meio de reação e uso de catalisadores. Estes fatores permitem uma síntese simples desses materiais e garantem uma elevada estabilidade termodinâmica, por não demandar elevadas pressões ou condições extremas para sua síntese<sup>[19, 20]</sup>.

Diferentes estruturas geométricas são encontradas em polioxometalatos: octaédrica, piramidal quadrada e tetraédrica, sendo que as estruturas preferencialmente formadas são octaédrica e tetraédrica<sup>[12, 34]</sup>. A geometria piramidal quadrada é menos estável e ocorre em íons do tipo Keggin, que pode ser interpretada como um octaedro distorcido pelo tetraedro central de um heteroátomo<sup>[20]</sup>.

Os octaedros formados tendem a interagir com os demais octaedros como representado na Figura 1.1(página 4)<sup>[2, 9, 12, 20, 22]</sup>. A configuração A é observada em polioxometalatos

com menor número de octaedros, que demandam uma elevada quantidade de cátions próximos para manter a estabilidade. Os polioxometalatos formados na configuração B tendem a necessitar de uma quantidade menor de cátions para sua estabilização em relação a A. Finalmente os polioxometalatos formados pela configuração C praticamente não necessitam da estabilização por cátions.

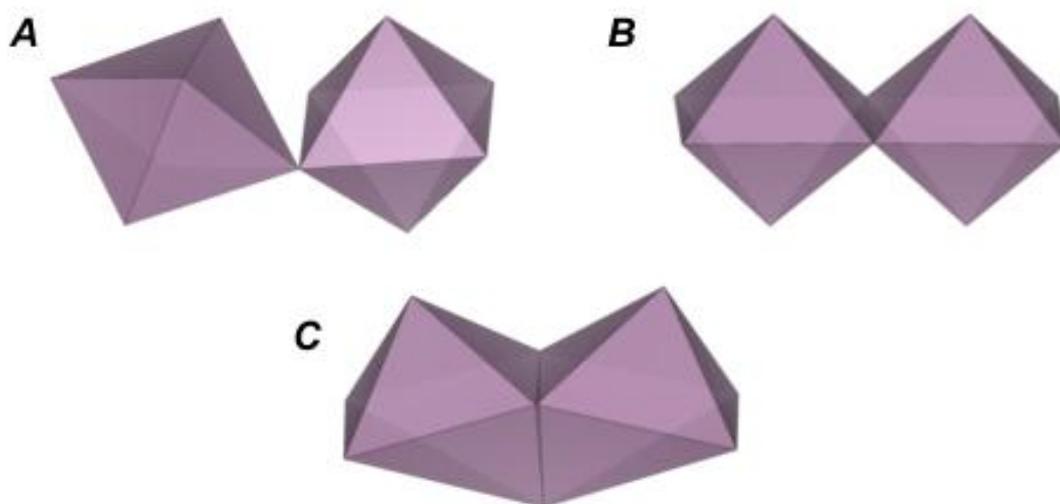


Figura 1.1: Disposição dos octaedros para a formação das estruturas dos polioxometalatos. Em A ambos compartilham um átomo de oxigênio, em B dois átomos de oxigênios e em C três átomos de oxigênios são compartilhados. Estas configurações facilitam a formulação de estruturas com alta simetria, que podem ser estruturas padrão ou estruturas únicas.

As estruturas dos polioxometalatos apresentam uma combinação dessas configurações, necessitando uma quantidade mínima ou moderada de cátions em função do tamanho da estrutura do polioxometalato. O cátion aparece como estabilizante externo realizando o impedimento espacial e evitando, assim, a quebra de estrutura<sup>[35]</sup>.

Os isopoliânions possuem somente um metal principal, átomos de oxigênio e átomos de hidrogênio. Eles apresentam poucas aplicações em relação ao análogo polioxometalato, contudo são proeminentes na formação e participação como blocos de construção para sólidos, como por exemplo na formação de *Polyoxometalates Organic Framework* –

POMOF's<sup>[36]</sup>.

Os polioxometalatos podem apresentar estruturas de heteropoliânions com um elemento secundário ou heteroátomo, além do metal e átomos de oxigênio. Essas estruturas são as mais estudadas, com aplicações que vão da fotoeletrocatalise, até a formação de outros polioxometalatos ou novos materiais sólidos<sup>[11, 15, 37]</sup>.

Heteropoliânions apresentam um formato que permite um encapsulamento de heteroátomos, também conhecidos como íons do tipo clatratos. Eles formam uma espécie de gaiola de carga neutra em presença de um heteroátomo. Essa característica permite uma infinidade de estruturas.

Dentre os poliânions de estrutura conhecida pode-se citar: Keggin, Lindqvist, Anderson e Wells-Dawson e esses serão descritos nas próximas seções.

## 1.2 Heteropoliânions do tipo Keggin

Foi à primeira estrutura de um polioxometalato sintetizada, neste caso o fosfomolibdato ( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ), e sua geometria foi comprovada por Keggin em 1930<sup>[31]</sup>. É representada pela junção de dois poliânions  $[\text{M}_6\text{O}_{20}]^{x-}$ , com um heteroátomo ao centro. O formato de gaiola permite diversas aplicações, como mostrado nos trabalhos de Ueda *et al.* e Rodriguez-Albelo *et al.*<sup>[36, 38]</sup>.

A Figura 1.2 (página 6), representa esse tipo de heteropoliânion e a disposição de seus octaedros, assim como alguma das vastas possibilidades de formação. Tanto pela variação do metal principal como do heteroátomo.

Estas estruturas apresentam, nomenclaturas em relação a sua simetria, na qual as estruturas com simetria  $T_d$  apresentam o prefixo  $\alpha$ , as de simetria  $c_{2v}$  o prefixo  $\beta$  e de simetria  $C_1$  o prefixo  $\gamma$ . A estrutura mais abundante e estudada é a do tipo  $\alpha$ -Keggin, que é a mais estável e simétrica<sup>[11, 12, 39]</sup>. A Figura 1.3 (página 6), descreve como pode variar a geometria de um heteropoliânion.

As estruturas do tipo Keggin são aplicáveis na catálise de reações orgânicas com um alto rendimento. Alguns heteropoliânions são mais eficientes em relação à determinada reação orgânica, ou seja, o tipo de heteropoliânion tende a ser utilizável em determinada

reação em relação à outra. Como exemplo essas estruturas são utilizadas na catalise ácida em reações de transesterificação<sup>[36, 38]</sup>.

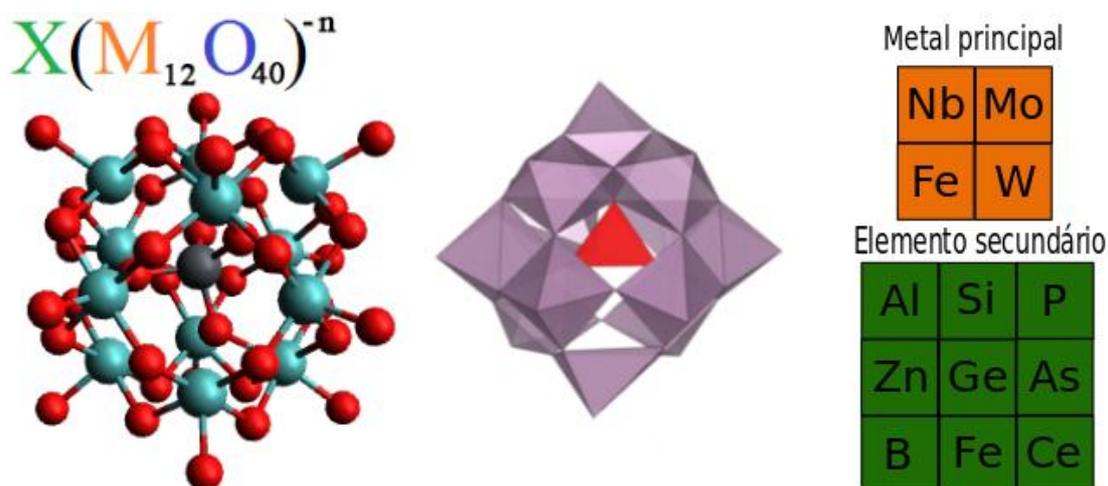


Figura 1.2: Estrutura padrão do tipo Keggin, em que: a) representação molecular, na qual as esferas azuis representam o metal principal, a esfera cinza representa o elemento secundário e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. B) representação geométrica, na qual os octaédros roxos representam o óxido base da estrutura e o tetraedro vermelho do heteroátomo.

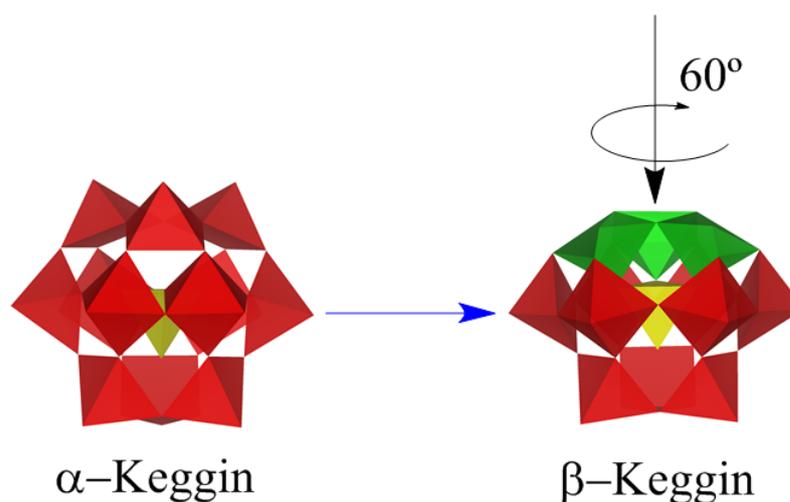


Figura 1.3: Representação geométrica dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , dos heteropoliânions do tipo Keggin.

Um fator importante é a alta simetria desse tipo de estrutura que possui um formato de

dodecaedro, que é próxima a simetria esférica  $R^{3[20]}$ . Esse formato permite a distribuição de cargas em sua superfície facilitando a conexão com cátions maiores e permitindo a formação de POMOF's<sup>[36]</sup>.

As estruturas do tipo Keggin com elementos do grupo 6 apresentam a capacidade de alterar suas cargas sem alteração de sua estrutura. Essa “robustez” é importante em técnicas como transporte de carga ou fotoeletroquímica, que necessitam elevada mobilidade eletrônica, assim como manutenção de estrutura<sup>[3, 10, 12, 18, 40-45]</sup>.

Polioxometalatos do tipo Keggin, formados por elementos do grupo 6 da tabela periódica, são aplicados em reações de transesterificação entre outras.<sup>[46][3, 6, 11, 13, 33, 44, 45, 47-50]</sup>. Os polioxometalatos do tipo Keggin também podem ser suportados em uma matriz sólida, possibilitando além de um reuso maior, processos como transferência de carga e também processos fotoeletroquímicos<sup>[3, 6, 11, 33, 44, 47]</sup>.

Os autores Maestre e López<sup>[12, 25]</sup> descrevem o heteropoliânion como sendo também do tipo clatrato, pois o heteroátomo é “engaiolado” pelo POM, que não apresenta carga (nos casos  $Mo^{6+}$  e  $W^{6+}$ ). Sua formulação, segundo Maestre<sup>[25]</sup> é  $[XO_4^{n-}@M_{12}O_{36}]$ , em que  $XO_4^{n-}$  representa o oxoácido e  $@ M_{12}O_{36}$  a casca sem carga do clatrato.

Nyman et al.<sup>[15, 37, 51-55]</sup>, foram pioneiros na síntese de Polioxoniobatos do tipo Keggin, onde se surpreenderam por esse pertencer a esta classe, devido a elevada carga negativa e seu pH de formação (12,7 aproximadamente). O polioxoniobato é bastante eficiente na catálise básica de reações de química fina (reações de cicloadição de  $CO_2$  e de adição de Knoevenagel) como proposto pelos autores<sup>[6]</sup>. Entretanto, esse heteropoliânion não pode ser considerado do tipo clatrato, por apresentar uma carga expressiva inclusive em sua casca e somente alguns elementos formam um oxoácido estável como  $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$  e  $[GeNb_{12}O_{40}]^{15-}$ <sup>[52]</sup>.

### 1.3 Isopoliânions do tipo Lindqvist

Outro tipo de estrutura bastante estável e com alta simetria<sup>[20]</sup>, com um formato de octaedro, é a Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{x-}$ . Sua síntese pioneira foi em 1950 por Lindqvist.<sup>[56]</sup> Essa estrutura é bastante versátil, podendo ter, como metal principal, os seguintes íons:  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  e  $W^{6+}$ <sup>[20, 57]</sup>.

A Figura 1.4 representa esse poliânion, com sua geometria octaédrica, bem como sua representação molecular. Sua simetria é octaédrica  $O_h$ , entretanto elementos externos dessa estrutura podem ser substituídos conferindo uma menor simetria e aplicações únicas<sup>[34, 58]</sup>.

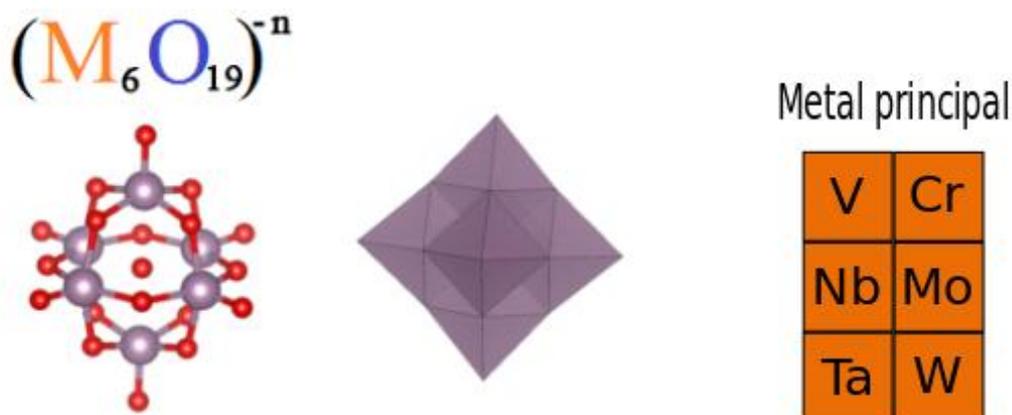


Figura 1.4: Representação de isopoliânion do tipo Lindqvist<sup>[57]</sup>. a) representação molecular, na qual as esferas roxas representam o metal principal e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. b) representação deste isopoliânion em octaedros.

Essa estrutura permite somente a formação de isopoliânions. Contudo os metais e átomos de oxigênio externos podem ser substituídos pelos elementos enxofre, selênio, telúrio, polônio, nitrogênio, fósforo, arsênio e antimônio<sup>[57]</sup>. Geralmente, esses elementos substituem os átomos de oxigênio que atuam, como ponte entre os dois metais (Figura 1.4 a). E também na substituição de um dos metais que geram um conjunto de novas propriedades com possibilidades de aplicações<sup>[11]</sup>.

A estrutura de Lindqvist é precursora na formação do  $[M_{10}O_{32}]^n$ , que comumente ocorre em metais do grupo 6 e Vanádio<sup>[20, 36]</sup>. Estruturas de Lindqvist compostas de metais do Grupo 5 (Nióbio e Tântalo) ocorrem, predominantemente, em meio básico. Essas estruturas não são precursoras dos decametallatos de metais do grupo 5, que ocorrem em meio ácido e formam a estrutura  $[M_{10}O_{28}]^{6-}$ <sup>[15]</sup>.

## 1.4 Heteropoliânions do tipo Anderson

Este é um tipo bastante estável de polioxometalato, podendo ser um isopoliânion ou heteropoliânion. No caso do isopoliânion esse tipo de estrutura assume a forma do heptamolibdato e heptatungstato, mudando também sua simetria<sup>[32, 40]</sup>.

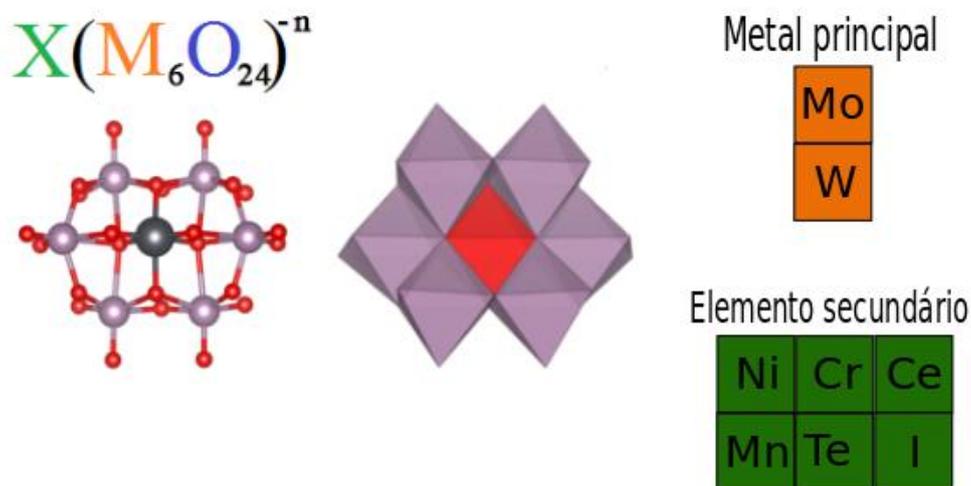


Figura 1.5: Estrutura de um heteropoliânion do tipo Anderson. a) representação molecular na conformação esfera bastão as esferas roxas descrevem o átomo do metal principal, as esferas vermelhas os átomos de oxigênio e a esfera chumbo, o heteroátomo. b) representação geométrica, na qual os octaédros do metal principal são descritos pela cor roxa e os do heteroátomo pela cor vermelha.

Esse polioxometalato é pouco estudado por métodos de primeiros princípios e por métodos experimentais, por apresentar condições específicas de formação e ser mais restrito a elementos lantanóides como heteroátomo. O heteroátomo nessa estrutura possibilita a junção com moléculas específicas e orgânicas, podendo formar materiais híbridos orgânicos/inorgânicos de cadeia linear<sup>[11, 12, 17, 59]</sup>.

Esses polioxometalatos são usados como precursores na síntese de vários polioxometalatos maiores e estáveis. Essas estruturas também apresentam aplicações como carreadoras de fármacos, em que o heteroátomo ou elemento adendo é direcionado nesse tratamento<sup>[20, 35, 60]</sup>.

As estruturas de Anderson possuem diferenças de formato para o isopoliânion em

relação ao heteropoliânion. Isso se deve ao tipo de interação que o heteroátomo propicia ao centro ligante, como descrito por Pope<sup>[20]</sup> onde a razão do raio iônico e tipo de ligação são determinantes.

Sua estrutura encontra-se na Figura 1.5 com a disposição dos octaedros e sua estequiometria. Essa estrutura apresenta a simetria  $D_{3d}$  que é observada em materiais híbridos orgânicos e inorgânicos. Sua conformação em isopoliânion apresenta uma simetria  $C_{2v}$ , que ocorre pela dobra da estrutura<sup>[11, 12, 17, 59]</sup>.

## 1.5 Heteropoliânions do tipo Wells-Dawson

Esse tipo de estrutura apresenta maior número de pirâmides de base quadrada (Figura 1.6). Seu processo de formação é descrito nos trabalhos de Cindric e Jeannin<sup>[61]</sup>, onde para que ele ocorra é necessário à perda de três unidades metálicas dos íons tipo Keggin com posterior rearranjo para os mais diversos isômeros.

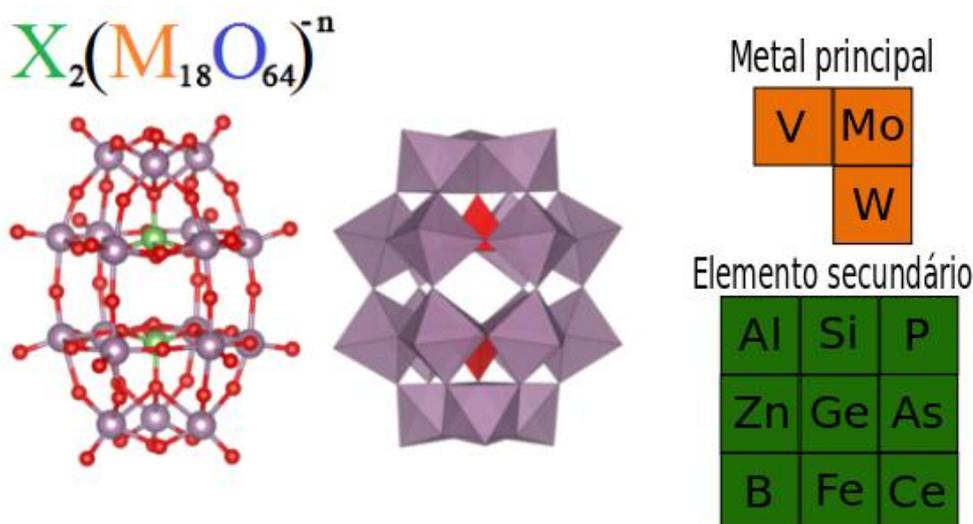


Figura 1.6: Estrutura do tipo Wells Dawson. a) representação molecular, na qual as esferas roxas representam o metal principal, as esferas vermelhas o oxigênio e as esferas verdes o elemento secundário. b) representação geométrica, na qual os octaedros da cor roxa são relativos ao metal principal e os tetraedros vermelhos relativos ao elemento secundário.

## 1.6 Estruturas únicas

De acordo com Poblet *et al.* <sup>[12]</sup> mais de 1000 estruturas únicas foram caracterizadas, muitas com menores simetrias, propriedades e aplicações únicas. Desse ponto de vista, os polioxometalatos são um vasto campo de estudo que ainda necessitam de mais pesquisas.

Long *et al.* <sup>[11]</sup> em seu trabalho de revisão descreveu de maneira geral a árvore de polioxometalatos conhecidos e estruturas únicas possíveis. A vasta maioria são molibdatos e tungstatos pela robustez e alto número de oxidação destes metais de transição.

Essas estruturas são específicas de um determinado íon metálico, como exemplo o  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . Elas também podem ser isopoliânions ou heteropoliânions. A carga do íon metálico principal também pode ser um fator determinante para a formação destas estruturas únicas.

## 1.7 Aplicações e Vantagens

Os polioxometalatos apresentam uma elevada gama de aplicações nas áreas científica e tecnológica. Podendo atuar como catalisadores de várias reações químicas <sup>[2, 9]</sup>, baterias de alto desempenho <sup>[10]</sup>, degradadores de poluentes <sup>[10, 19]</sup>. E também na área médica, pela sua capacidade de imobilização de íons e carreadores de fármacos <sup>[2, 9]</sup>.

As vantagens desse tipo de material são inúmeras. Contudo, podem-se citar as principais:

- A sua síntese é bastante simples. Utilizando-se o óxido com o metal em questão, aplicada a uma alteração no *pH*, pode-se formar um polioxometalato. Assim, seu custo de síntese é baixo sem muitas exigências de instrumentação;
- O material se oxida e reduz com relativa facilidade sem perder a estrutura inicial. Este fator abre precedentes para aplicação na eletrocatalise;
- Os polioxometalatos apresentam um *gap* de energia na região do azul do espectro

visível<sup>[6]</sup>, sendo esse favorável para aplicações em fotocatalise, devido a maior absorção do ultravioleta, possibilitando aplicações em fotoquímica ou mesmo eletrofotocatalise, fator diretamente relacionado ao seu bandgap.

Os principais métodos espectrométricos e espectroscópicos utilizados na detecção e determinação dos POM's são descritos a seguir<sup>[1, 3, 7, 10, 16, 19, 21, 31-33, 38, 41, 62-67]</sup>.

- Métodos potenciométricos são técnicas que medem o potencial em uma célula eletroquímica que é uma das aplicações dos polioxometalatos. Aplicados no estudo do mecanismo de formação heteropoliânions do tipo Keggin e polioxomolibdatos azuis<sup>[14]</sup>.
- Polarografia e Voltametria são técnicas que servem como *fingerprint* de vários heteropoliânions devido a sua capacidade de oxidação/redução. A presença de reduções reversíveis nestes materiais é um indicativo da formação de elementos adenos<sup>[34]</sup>.
- Crioscopia de sal. As depressões nas temperaturas de fusão de sais eutéticos ou sobre um hidrato de sal, em presença de um íon diferente, são um valioso método na determinação da massa iônica de um eletrólito, uma vez que a variação da atividade é minimizada em um meio salino concentrado. Essa técnica é bastante criticada na aplicação em isopoliânions por ser de difícil distinção nas depressões geradas por  $H^+$  e  $HSO_4^-$ . E também quando o equilíbrio hidrolítico impede a extrapolação para diluições infinitas. Entretanto para heteropoliânions a crioscopia consegue definir claramente entre espécies monoméricas e diméricas<sup>[34]</sup>.
- Difusão e Diálise. Medidas dessa técnica foram usadas em 1930 por Jander, Britzinger e colaboradores para estimar a massa molecular de isopoliânions em solução<sup>[68]</sup>. Esta técnica foi criticada por assumir a lei de Riecke,  $D\sqrt{M} = const.$  Pois a massa molecular não afeta o coeficiente de difusão D. Contudo outros parâmetros como coeficiente de sedimentação ou o volume específico parcial do soluto podem afetar essa variável<sup>[34]</sup>.
- Ultracentrifugação. Utilizando técnicas de Archibald, a massa molecular e sua carga iônica aparente podem ser determinadas. Se as medições forem feitas em um eletrólito suporte de concentração moderada, o efeito da blindagem do contra íon é levado em conta na avaliação dos resultados<sup>[34]</sup>. E sua precisão pode 10-15%

- Difração de Raios-X. Tanto a difração de raios-X de alto ângulo (LAXS), como a de baixo ângulo (SAXS), é amplamente difundida na obtenção e caracterização de polioxometalatos. A técnica pode prever satisfatoriamente as estruturas com um comprimento de ligação na ordem de  $0,01\text{\AA}$  <sup>[10, 11, 15, 34, 52]</sup>.
- Espectroscopia Eletrônica. O espectro de transferência de carga de polioxometalatos, resultado da transferência de carga oxigênio-metal ou metal-metal devido a transições de intervalência. Esta técnica não fornece nenhuma informação estrutural, porém fornece informações para propósitos analíticos. O heteropoliânion na parte que contem o heteroátomo pode apresentar os orbitais *d* ou *f* parcialmente preenchidos. Definindo um espectro do campo ligante e também na elucidação da simetria local e o estado de oxidação do heteroátomo <sup>[4, 9, 25, 34, 47, 58]</sup>.
- Espectroscopia Vibracional (Raman e Infravermelho) são utilizados exaustivamente na elucidação das estruturas e na determinação das constantes de força. A região do espectro característica em  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento das ligações metal oxigênio, essa é sensível à variação do metal. Esta técnica tende a gerar resultados satisfatórios <sup>[11, 32, 39, 67]</sup>.
- Ressonância Magnética Nuclear. Uma das técnicas que mais contribui para a identificação de polioxometalatos é a ressonância magnética nuclear. Uma vez que a maioria dos núcleos de metais pesados e elementos presentes em polioxometalatos (ex. W, Mo, Nb, Ta, O e H) apresentam isótopos com momento quadrupolar. O elemento que se destaca na identificação de polioxometalatos é o oxigênio por estar presente em todos os poliânions, pelo seu grande deslocamento químico <sup>[34, 35]</sup>.
- Ressonância Paramagnética eletrônica fornece informações sobre simetria local e estrutura eletrônica de um metal paramagnético em um poliânion. Essa técnica geralmente é aplicada em soluções congeladas, sendo bastante interessante na elucidação de heteropoliânions <sup>[34, 69]</sup>.

A simulação computacional é uma abordagem que pode auxiliar a interpretar resultados experimentais e fornecer estimativas de propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas dos polioxometalatos. A abrangência desses métodos vai desde os métodos *ab initio* até a dinâmica molecular clássica. Os modelos teóricos podem conter

centenas de átomos até 10000 átomos aproximadamente, dependendo da abordagem adotada. Dentre os métodos de simulação computacional destaca-se a DFT como base para cálculos de estruturas menores de polioxometalatos, assim como sua caracterização de propriedades espectroscópicas. O método DFT será discutido em detalhes no Capítulo 2 desta Tese.

## 1.8 Elementos envolvidos na formação de POMs e limitações

Os metais que formam polioxometalatos tendem a apresentar os orbitais *d* semipreenchidos ou completamente vazios, levando a diferentes estados de oxidação. Outro fator importante é a afinidade por átomos de oxigênio que que esses elementos devem apresentar. Portanto, utilizam-se metais como: tungstênio, nióbio, titânio, vanádio, molibdênio e tântalo<sup>[9]</sup>.

A Figura 1.8 (página 17) é a representação da tabela periódica para os principais elementos que formam polioxometalatos. Os íons que podem fazer parte da estrutura, os íons oxofílicos, passíveis de formação de POM's estão também representados.

Elementos como o carbono e hidrogênio tem a tendência de formar ligações covalentes com os polioxometalatos. A presença do carbono é característica das POMOF'S, já o hidrogênio, por sua vez, pode formar ligações covalentes com o oxigênio, estabilizando sua carga.

Alguns elementos como arsênio, silício, fósforo e enxofre são bons ligantes da parte interna e externa dos polioxometalatos devido a sua semelhança ao oxigênio. Elementos como metais alcalinos terrosos, alguns metais de transição e as terras raras tendem a formar ligações iônicas com esses compostos. Eles permitem muitas das aplicações citadas anteriormente, pois parte desses elementos é de grande interesse comercial. Uma das grandes limitações na formação dos poliânions é a carga do metal. Em geral, os polioxometalatos com metais principais de carga +6 são os mais comuns. Diferente dos polioxometalatos com metais principais de carga +5 ou +4, que apresentam estruturas finais de alta carga negativa. A Tabela 1.2 adaptada de Pope<sup>[20]</sup>, apresenta diferentes

cargas iônicas e raios iônicos dos metais envolvidos nestas estruturas.

Tabela 1.2: Aspectos gerais dos cátions metálicos principais dos polioxometalatos que os tornam viáveis para este tipo de aplicação <sup>[20]</sup>.

Íon	Raio Å	Número de coordenação do poliânion
Cr <sup>6+</sup>	1,60	4, 6
Mo <sup>6+</sup>	1,88	4, 6, 7
W <sup>6+</sup>	1,90	6
V <sup>5+</sup>	1,79	4, 5, 6, 7
Nb <sup>5+</sup>	1,90	6
Ta <sup>5+</sup>	1,90	6

Segundo Pope <sup>[20]</sup>, o raio iônico e a possibilidade de ligações  $\pi$  oxigênio-metal são os fatores cruciais para a estabilidade de polioxometalatos. Por consequência, a capacidade de formar octaedros e tetraedros que apresentem cargas negativas é o que determina suas formações.

Figura 1.7: Representação da tabela periódica para os elementos químicos e sua interação em polioxometalatos: em amarelo estão os elementos que formam polioxometalatos, em ciano os principais ânions que formam ligações como metais secundários, em azul o oxigênio, obrigatório em todos os polioxometalatos e em vermelho os elementos que não interagem com os polioxometalatos (Adaptada da referência <sup>[20]</sup>).

Os polioxometalatos interagem principalmente com elementos oxofílicos como fósforo, silício, enxofre e nitrogênio.

## 1.9 Molibdatos

Os molibdatos são a classe mais versátil de POM's, podendo formar todas as estruturas padrão e também muitas das estruturas únicas<sup>[33]</sup>. Esses apresentam aplicações promissoras nos mais diversos ramos da tecnologia pelas suas diferentes estruturas, sendo muitas estáveis em temperatura ambiente. Estudos sobre esse material voltaram a ser conduzidos recentemente, verificando sua viabilidade como precursores ou componentes em materiais avançados ou nanoestruturados.

Os molibdatos formam todas as estruturas padrão dos polioxometalatos, sendo um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e nos oceanos. O molibdênio tem a configuração eletrônica  $[\text{Kr}]4d^55s^1$ , seus números de oxidação mais comuns são +4 e +6. As estruturas envolvendo polioxomolibdatos tem estados de oxidação +6, que formam estruturas mais estáveis e por facilitar a formação de octaedros<sup>[20]</sup>.

Outra característica dos polioxomolibdatos é a menor carga negativa em relação ao tamanho de estrutura, o que facilita o cálculo de estrutura eletrônica e comparação de propriedades com dados experimentais<sup>[12, 42]</sup>.

Corcout *et al.*<sup>[68]</sup> descreveram os molibdatos em função do *pH* através das técnicas analíticas clássicas. Os resultados indicaram o predomínio do octamolibdato  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  com diferentes graus de protonação. Esse fator não foi observado nos anos 60 por Sasaki e Lindqvist<sup>[71]</sup> que descreveram em temperatura ambiente a formação do heptamolibdato  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Davantès e Lefèvre<sup>[32]</sup>, descreveram a formação e adsorção do heptamolibdato na superfície de camada dupla de hidróxidos (LDH). Esse sistema foi submetido a diversas análises de infravermelho, com o intuito de avaliar a influencia do tempo na estabilidade e no *pH* do sistema. Esse trabalho identificou a formação do heptamolibdato entre camadas de LDH por meio do comportamento do espectro infravermelho desta espécie

e sua evolução. Davantès e Lefèvre<sup>[32]</sup> sintetizaram uma solução de nujol e verificaram a formação do heptamolibdato protonado e do desprotonado em baixas concentrações.

Para cada condição de pH, formam-se estruturas propostas na Figura 1.9 (página 19), que foi calculada utilizando o software medusa e comparada ao trabalho de Cruywagen *et al.*<sup>[19]</sup>. A geometria dessas espécies é difícil de ser analisada do ponto de vista experimental, tendo em vista o rápido rearranjo das estruturas.

Há vários estudos indicando que a formação e a estrutura dos molibdatos depende do pH, força iônica e concentração dos reagentes. O aumento do pH leva à formação do monomolibdato  $X[MoO_4]$ . Com a diminuição do mesmo, inicia-se o processo de formação do heptamolibdato (pH 3-4). Em pH na faixa de 3-2 é formado o octamolibdato, e, para  $pH \leq 1$  ocorre a formação do  $[Mo_{36}O_{110}]^{4-}$  como explicado no texto de Davantès e Lefèvre<sup>[32]</sup>.

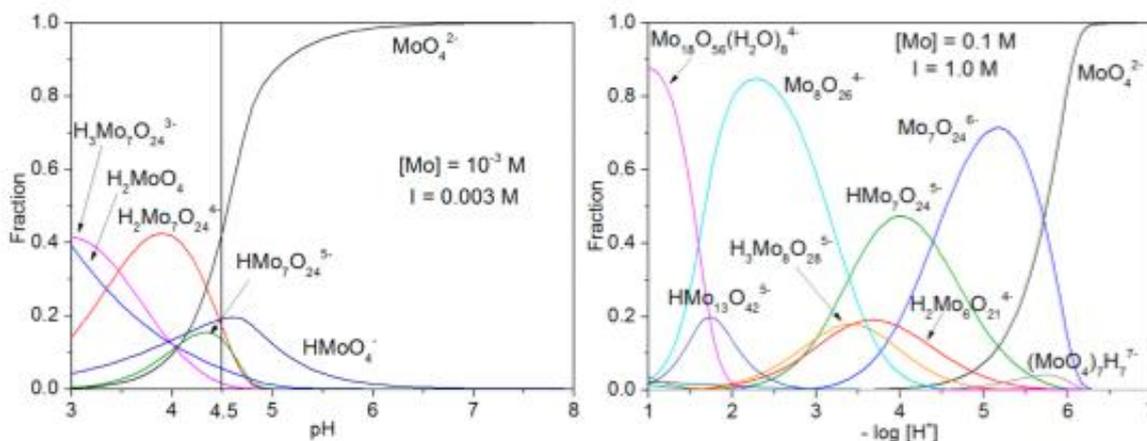


Figura 1.8: Formação das estruturas do polioxomolibdatos, em função do pH a 25°C. Em que se define um limitante de concentração de 0,1 Mols para a formação de cada uma das estruturas, figura retirada do trabalho de<sup>[32]</sup>.

Jónca *et al.*<sup>[41]</sup> descreveram um novo método eletroquímico para síntese de polioxomolibdatos a partir da oxidação do molibdênio presente nos oceanos. As estruturas, segundo os autores, apresentam aplicações na identificação de silício e fósforo nos oceanos.

Cruywagen *et al.*<sup>[19]</sup> descreveram a formação de vários polioxomolibdatos em função do pH. Assim propuseram dois modelos para a formação desses POM's. Descreveram, também, a formação de espécies protonadas para esses casos, entretanto não encontraram os ânions  $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$  e  $[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$ , citados em trabalhos anteriores<sup>[64, 71]</sup>.

Krishnan *et al.*<sup>[64]</sup> avaliaram a formação de polioxomolibdatos por meio da titulação potenciométrica, voltametria cíclica, capacitância e condutância com o objetivo de obter a estrutura  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . Entretanto, as análises indicaram a formação do poliânion  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  e a sua forma hidratada  $[\text{H}_8\text{Mo}_7\text{O}_{28}]^{6-}$ . Um fator observado durante a análise foi a oscilação da cor do analito, que se deve a variação do pH, bem como da formação de intermediários atribuídos a alteração do número de oxidação do molibdênio, que varia de +2 a +6.

Wei *et al.*<sup>[72]</sup> sintetizaram um agregado sólido contendo o heptamolibdato formando estruturas com terras raras, se mostrando uma estrutura bastante estável. Esse agregado foi analisado utilizando a técnica de XPS e ultravioleta, onde se notou ser semelhante ao heptamolibdato pela formação de uma fase cristalina com a terra rara.

Noack *et al.*<sup>[33]</sup> utilizaram a autoclave, com o intuito de controlar a síntese de várias espécies de molibdatos em um ambiente hidrotermal. Verificaram que a atividade ou força iônica de cada uma das espécies influencia na formação de outras espécies químicas. Observaram que, além das espécies descritas nos trabalhos anteriores, em pH inferior a 1 ocorreu a formação da espécie  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ . Além do controle pelo pH, o controle pela temperatura revelou que acima de 80°C com pH inferior a 1,5 ocorre a formação da fase sólida hexagonal do óxido de molibdênio.

Li *et al.*<sup>[70]</sup> realizaram cálculos computacionais de várias estruturas do poliânion  $(\text{M}_8\text{O}_{26})^{4-}$  em que M = Cr; Mo; W; com o intuito de avaliar a resposta ótica não linear, bem como a estabilidade termodinâmica e os orbitais HOMO e LUMO. Puderam, assim, prever a formação de sítios de reação, carga efetiva de cada átomo e comprimento de ligação.

Rodriguez-Albelo *et al.*<sup>[36]</sup>, estudaram o comportamento de uma série de polioxomolibdatos presentes na constituição de MOF's (*metal organic frameworks*), e os descreveram do ponto de vista experimental e teórico. Nesse trabalho, descreveram a

parte experimental por difração de raios-X, e do ponto de vista teórico foi verificada a estabilidade termodinâmica, comprimento de ligação e a estrutura como um todo.

Ueda *et al.*<sup>[38]</sup> sintetizaram dois tipos de íons utilizando polioxometalatos dos íons do tipo Wells-Dawson e Keggin, para os metais molibdênio e tungstênio, em que os tungstatos são levemente mais ácidos que os molibdatos. Os polioxometalatos estudados foram aplicados nas seguintes reações orgânicas: rearranjo de pinacol, formação de acetal, acilação de friedel-craft e acilação etil-piruvato.

Portanto molibdatos são uma classe variada de polioxometalatos, sendo o de mais fácil síntese e obtenção, na próxima seção serão reportados os tungstatos.

## 1.10 Tungstatos

Tungstatos são uma classe comum de polioxometalatos. Em geral, apresentam uma aplicabilidade análoga aos molibdatos pela proximidade de raio de iônico, carga relativa igual e sua proximidade na tabela periódica<sup>[70]</sup>.

A configuração eletrônica do metal tungstênio é  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$ . A sua orbitais  $4f$  completamente preenchida não afeta o raio atômico do metal. Porém, gerando discrepâncias na densidade eletrônica para diversas estruturas, nas quais esses íons são comuns<sup>[70]</sup>. Essa classe também apresenta as mesmas estruturas padrão dos molibdatos. Sua síntese apresenta as mesmas facilidades que as observadas para polioxomolibdatos. Também formam estruturas em função do *pH* e concentração dos reagentes demaneira análoga<sup>[20]</sup>.

Esse tipo de íon tem uma formação preferencial da estrutura Wells-Dawson em relação aos demais polioxometalatos. Os tungstatos são estruturas, com maior estabilidade e robustez.

A abundância na crosta terrestre do tungstênio é igual à observada para o molibdênio, entretanto é menor em oceanos. Sua observação por RMN se tornou possível pelo isótopo  $^{196}\text{W}$  de spin  $\frac{1}{2}$ , sendo uma alternativa para o estudo de polioxomolibdatos.

Courcot e Bridgeman<sup>[40]</sup> utilizaram métodos de primeiros princípios na descrição do heptamolibdato e do heptatungstato. Nesse trabalho, geraram um campo efetivo para simular o efeito do solvente com o método COSMO, e incluíram os efeitos escalares relativísticos por meio do método ZORA, implementado no código ADF. Seu comprimento de ligação e estrutura eletrônica são equiparáveis aos valores experimentais, com valores totais na ordem de 1,97-2,10Å.

Ritchie *et al.*<sup>[73]</sup> avaliaram polioxotungstatos de com átomos adendo de Térbio em complexos orgânicos. Em que esses apresentaram ângulo de ligação Tb-O-W entre 96° a 106°, e a formação das estruturas alteradas de Keggin e Wells-Dawson, que condiz com aspectos gerais dos tungstatos. Eles também avaliaram as propriedades ópticas deste material.

Wen *et al.*<sup>[74]</sup> descreveram propriedades de luminescência para complexos de terras raras baseado em polioxotungstatos, nas quais a estrutura do POM é constituída por dois íons Keggin, sem um dos metais principais, conectados por uma terra rara, que descreve esta propriedade de luminescência.

Jeannin<sup>[61]</sup> descreveu a formação de heteropoliânions do tipo Wells-Dawson partindo das estruturas do tipo Keggin por meio da perda de três unidades do metal óxido e junção de ambos os lados<sup>[61]</sup>.

Polioxotungstatos são uma classe mais estável e robusta de polioxometalatos que dispõe de propriedade variadas aos demais, na próxima seção serão descritos os niobatos.

## 1.11 Niobatos

A configuração eletrônica do nióbio é [Kr] 4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup>, que por consequência permite um número de oxidação máximo de +5. Tal configuração em conjunto a outros aspectos como raio atômico e formação de ligações  $\pi$  torna-o um excelente candidato para formar POMs. Os polioxometalatos formados com esse metal tendem a ser bastante estáveis quando em tamanhos elevados e possuem uma grande afinidade com o vanádio. Entretanto, muitas estruturas sofrem desnaturação ou quebra devido à elevada carga negativa dos POM's formados com o nióbio.

A síntese desses polioxometalatos pode envolver um meio de reação mais complexo que o observado nos tungstatos e molibdatos. Há a possibilidade de formação de estruturas mais complexas que os íons Keggin com carga menor<sup>[15]</sup>.

Shen *et al.*<sup>[75]</sup> comunicaram a formação de íons do tipo Keggin em Polioxoniobatos, contendo 6 unidades de VO, sendo um *framework* para sólidos. Sua carga total é próxima a dos polioxometalatos do grupo 6, porém a estrutura final é bastante complexa.

Nyman<sup>[15]</sup> descreveu, em seu trabalho de revisão, perspectivas do uso de polioxoniobatos para aplicações análogas aos demais polioxometalatos baseando-se nas estruturas do tipo Lindqvist, o primeiro polioxoniobato de estrutura conhecida que foi sintetizado. Essas estruturas só são estáveis em meio básico, uma vez que apresentam carga negativa elevada (-8 ou menos). Esse autor também descreveu a formação de íons do tipo Keggin e outras estruturas promissoras para os polioxoniobatos, que são sintetizadas em meio ácido. Bontchev *et al.*<sup>[51]</sup> sintetizaram polioxoniobatos do tipo Lindqvist, em junção com cobre, formando uma fase cristalina sólida.

Os niobatos são uma classe exótica de polioxometalatos, devido a sua elevada densidade eletrônica e aplicações distintas. Na próxima seção serão abordados os objetivos deste trabalho.

## 1.12 Objetivos

Este trabalho tem três objetivos:

1) A investigação dos diferentes caminhos de formação dos octamolibdatos, em que as várias espécies intermediárias foram caracterizadas em fase gasosa e em meio aquoso.

2) Estudo sistemático de vários heteropoliânions com o intuito de avaliar propriedades eletrônicas e estruturais para os diferentes poliânions do tipo Keggin, e a influência do heteroátomo na estrutura geométrica e eletrônica do POM. Dois fatores foram analisados em detalhes: o primeiro é a possibilidade de formação destes

heteropoliânions, com metais de transição do grupo 5 e o outro é a simulação do espectro eletrônico destes materiais.

3) Utilização dos cálculos teóricos para auxiliar na interpretação de resultados experimentais, com o objetivo de elucidar a estrutura de um catalisador sólido de polioxoniobato.

## 1.13 Bibliografia

- [1] Tripuramallu, B. K.; Das, S. K. *Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Metal Organophosphonate Oxide Materials: Role of Metal-Oxo Clusters in the Self Assembly of Metal Phosphonate Architectures*. **Crystal Growth & Design**, 13, 6, 2426-2434, **2013**.
- [2] Cindric, M.; Veksli, Z.; Kamenar, B. *Polyoxomolybdates and Polyoxomolybdovanadates - from Structure to Functions: Recent Results*. **Croatica Chemica Acta**, 82, 2, 345-362, **2009**.
- [3] Kim, Y.; Shanmugam, S. *Polyoxometalate Reduced Graphene Oxide Hybrid Catalyst: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties*. **Acs Applied Materials & Interfaces**, 5, 22, 12197-12204, **2013**.
- [4] Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G. *Structure and bonding in dinuclear oxoanions of V, Nb, Ta, Mo, and W*. **Journal of Physical Chemistry A**, 105, 29, 7111-7117, **2001**.
- [5] Evans, H. T.; Gatehouse, B. M. *Crystal-structure of Heptamolybdate(VI) (Paramolybdate) ion,  $MO_7O_{24}^{6-}$ , in Ammonium and Potassium Tetrahydrate Salts*. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, 6, 505-514, **1975**.
- [6] Ge, W.; Wang, X.; Zhang, L.; Du, L.; Zhou, Y.; Wang, J. *Fully-occupied Keggin type polyoxometalate as solid base for catalyzing  $CO_2$  cycloaddition and Knoevenagel condensation*. **Catalysis Science & Technology**, 6, 2, 460-467, **2016**.
- [7] Guo, J.; Zhao, Y.; Zhao, J.; Wu, J.; Song, Y.; Tan, Y.; Wang, F.; Hao, X.; Lu, Y.; Bao, F. *Aqueous Crystallization Strategy for Metastable  $h$ - $MoO_3$  Crystals with Polyvinylpyrrolidone Induction*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 21, 3322-3329, **2014**.

- [8] Hubbard, D. J.; Johnston, A. R.; Casalongue, H. S.; Sarjeant, A. N.; Norquist, A. J. *Synthetic approaches for noncentrosymmetric molybdates*. **Inorganic Chemistry**, 47, 19, 8518-8525, **2008**.
- [9] Izarova, N. V.; Pope, M. T.; Kortz, U. *Noble Metals in Polyoxometalates*. **Angewandte Chemie-International Edition**, 51, 38, 9492-9510, **2012**.
- [10] Katsoulis, D. E. *A survey of applications of polyoxometalates*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 359-387, **1998**.
- [11] Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems*. **Angewandte Chemie International Edition**, 49, 10, 1736-1758, **2010**.
- [12] Lopez, X.; Carbo, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective*. **Chemical Society Reviews**, 41, 22, 7537-7571, **2012**.
- [13] Macht, J.; Janik, M. J.; Neurock, M.; Iglesia, E. *Catalytic consequences of composition in polyoxometalate clusters with Keggin structure*. **Angewandte Chemie**, 119, 41, 8010-8014, **2007**.
- [14] Müller, A.; Serain, C. *Soluble Molybdenum Blues "des Pudels Kern"*. **Accounts of Chemical Research**, 33, 1, 2-10, **2000**.
- [15] Nyman, M. *Polyoxoniobate chemistry in the 21st century*. **Dalton Transactions**, 40, 32, 8049-8058, **2011**.
- [16] Spassky, D. A.; Nagirnyi, V.; Mikhailin, V. V.; Savon, A. E.; Belsky, A. N.; Laguta, V. V.; Buryi, M.; Galashov, E. N.; Shlegel, V. N.; Voronina, I. S.; Zadneprovski, B. I. *Trap centers in molybdates*. **Optical Materials**, 35, 12, 2465-2472, **2013**.
- [17] Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Electronic Structures of Oxo-Metal Ions*. **Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes I**, 142, 17-28, **2012**.
- [18] Muller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Polyoxometalates: Very large clusters - Nanoscale magnets*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 239-271, **1998**.
- [19] Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. *Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media. Formation constants and thermodynamic quantities*. **Inorganica Chimica Acta**, 331, 322-329, **2002**.
- [20] Pope, M. T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1983**. 180.

- [21] Pandita, S.; Hangloo, V.; Bamzai, K. K.; Kotru, P. N.; Sahni, N. *Crystal growth of praseodymium molybdate by gel method*. **International Journal of Inorganic Materials**, 3, 7, 675-680, **2001**.
- [22] Roman, P.; Gutierrezorrilla, J. M.; Martinezripoll, M.; Garciablanca, S. *Synthesis, Structure and Bonding of 2-Aminopyridinium Heptamolybdate Trihydrate*. **Transition Metal Chemistry**, 11, 4, 143-150, **1986**.
- [23] Berzelius, J. J. **Annual Physic Chemistry**, 131, 908, **1826**.
- [24] Marignac, C. CR Acad. SC& 55 (1862) 888. **Ann. Chim**, 25, 362, **1862**.
- [25] Maestre, J. M.; Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casan-Pastor, N. *Electronic and magnetic properties of alpha-Keggin anions: A DFT study of  $XM_{12}O_{40}^{(n-)}$  ( $M = W, Mo$ ;  $X = Al-III, Si-IV, P-V, Fe-III, Co-II, Co-III$ ) and  $SiM_{11}VO_{40}^{(m-)}$  ( $M = Mo$  and  $W$ )*. **Journal of the American Chemical Society**, 123, 16, 3749-3758, **2001**.
- [26] Rosenheim, A.; Jaenicke, J. *Zur Kenntnis der Iso-und Heteropolysäuren. XV. Mitteilung. Kritische Untersuchungen über die Konstitution der Heteropolysäuren*. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 100, 1, 304-354, **1917**.
- [27] Werner, A. *Über strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 40, 1, 765-788, **1907**.
- [28] Miolati, A.; Pizzighelli, R. *Zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen*. **Advanced Synthesis & Catalysis**, 77, 1, 417-456, **1908**.
- [29] Rosenheim, A. *Über die Konstitution der Polymolybdänate, Polywolframate und Polyvanadinate*. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 96, 1, 139-181, **1916**.
- [30] Pauling, L. *The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds*. **Journal of the American Chemical Society**, 51, 10, 2868-2880, **1929**.
- [31] Keggin, J. F. *Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid*. **Nature**, 132, 351, **1933**.
- [32] Davantes, A.; Lefevre, G. *In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides*. **Journal of Physical Chemistry A**, 117, 48, 12922-12929, **2013**.
- [33] Noack, J.; Rosowski, F.; Schloegl, R.; Trunschke, A. *Speciation of Molybdates under Hydrothermal Conditions*. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, 640, 14, 2730-2736, **2014**.
- [34] Pope, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Springer Verlag, **1983**.

- [35] Vankova, N.; Heine, T.; Kortz, U. *NMR Chemical Shifts of Metal Centres in Polyoxometalates: Relativistic DFT Predictions*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 34, 5102-5108, **2009**.
- [36] Marleny Rodriguez-Albelo, L.; Rabdel Ruiz-Salvador, A.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gomez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Secheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *Zeolitic Polyoxometalate-Based Metal-Organic Frameworks (Z-POMOFs): Computational Evaluation of Hypothetical Polymorphs and the Successful Targeted Synthesis of the Redox-Active Z-POMOF1*. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 44, 16078-16087, **2009**.
- [37] Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. *A general synthetic procedure for heteropolyoniobates*. **Science**, 297, 5583, 996-998, **2002**.
- [38] Ueda, T.; Yamashita, K.; Onda, A. *New extraction procedure for protonated polyoxometalates prepared in aqueous-organic solution and characterisation of their catalytic ability*. **Applied Catalysis a-General**, 485, 181-187, **2014**.
- [39] Bridgeman, A. J. *Computational Study of the Vibrational Spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Keggin Polyoxometalates*. **Chemistry—A European Journal**, 10, 12, 2935-2941, **2004**.
- [40] Courcot, B.; Bridgeman, A. J. *Structural and vibrational study of  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  and  $[W_7O_{24}]^{6-}$* . **J Phys Chem A**, 113, 39, 10540-8, **2009**.
- [41] Jonca, J.; Barus, C.; Giraud, W.; Thouron, D.; Garcon, V.; Comtat, M. *Electrochemical Behaviour of Isopoly- and Heteropolyoxomolybdates Formed During Anodic Oxidation of Molybdenum in Seawater*. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 8, 7325-7348, **2012**.
- [42] Lopez, X.; Fernandez, J. A.; Poblet, J. M. *Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect*. **Dalton Transactions**, 9, 1162-1167, **2006**.
- [43] Lopez, X.; Fernandez, J. A.; Romo, S.; Paul, J. F.; Kazansky, L.; Poblet, J. M. *Are the solvent effects critical in the modeling of polyoxoanions?* **Journal of Computational Chemistry**, 25, 12, 1542-1549, **2004**.
- [44] Luo, J.; Ma, X.; Chen, L.; Zhao, J. *Synthesis, structure and properties of an organic-inorganic hybrid independent 1-D double-chain Keggin-type silicotungstate with mixed ligands*. **Inorganic Chemistry Communications**, 54, 25-30, **2015**.
- [45] Macht, J.; Janik, M. J.; Neurock, M.; Iglesia, E. *Mechanistic consequences of composition in acid catalysis by polyoxometalate Keggin clusters*. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 31, 10369-10379, **2008**.

- [46] Sadjadi, S.; M Heravi, M. *Recent Advances in Applications of POMs and Their Hybrids in Catalysis*. **Current Organic Chemistry**, 20, 13, 1404-1444, **2016**.
- [47] Yaqub, M.; Walsh, J. J.; Keyes, T. E.; Proust, A.; Rinfray, C.; Izzet, G.; McCormac, T.; Forster, R. J. *Electron Transfer to Covalently Immobilized Keggin Polyoxotungstates on Gold*. **Langmuir**, 30, 15, 4509-4516, **2014**.
- [48] Macht, J.; Carr, R. T.; Iglesia, E. *Functional assessment of the strength of solid acid catalysts*. **Journal of Catalysis**, 264, 1, 54-66, **2009**.
- [49] Macht, J.; Carr, R. T.; Iglesia, E. *Consequences of acid strength for isomerization and elimination catalysis on solid acids*. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 18, 6554-6565, **2009**.
- [50] Mac-Leod Carey, D.; Munoz-Castro, A.; Bustos, C. J.; Manriquez, J. M.; Arratia-Perez, R.  *$\pi$ -donor/acceptor effect on lindqvist type polyoxomolibdates because of various multiple-bonded nitrogenous ligands*. **Journal of Physical Chemistry A**, 111, 28, 6563-6567, **2007**.
- [51] Bontchev, R. P.; Nyman, M. *Evolution of polyoxoniobate cluster anions*. **Angewandte Chemie-International Edition**, 45, 40, 6670-6672, **2006**.
- [52] Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Parise, J. B.; Vaughan, G.  *$[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$  and  $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ : Highly Charged Keggin Ions with Sticky Surfaces*. **Angewandte Chemie International Edition**, 43, 21, 2787-2792, **2004**.
- [53] Nyman, M.; Burns, P. C. *A comprehensive comparison of transition-metal and actinyl polyoxometalates*. **Chemical Society Reviews**, 41, 22, 7354-7367, **2012**.
- [54] Nyman, M.; Larentzos, J. P.; Maginn, E. J.; Welk, M. E.; Ingersoll, D.; Park, H.; Parise, J. B.; Bull, I.; Bonhomme, F. *Experimental and theoretical methods to investigate extraframework species in a layered material of dodecaniobate anions*. **Inorganic Chemistry**, 46, 6, 2067-2079, **2007**.
- [55] Nyman, M.; Powers, C. R.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Maginn, E. J.; Hobbs, D. T. *Ion-Exchange Behavior of One-Dimensional Linked Dodecaniobate Keggin Ion Materials*. **Chemistry of Materials**, 20, 7, 2513-2521, **2008**.
- [56] Lindqvist, I. *Structure of the paramolybdate ion*. **Acta Crystallographica**, 3, 2, 159-160, **1950**.
- [57] Yan, L.-K.; Wen, S.-Z.; Wang, J.-P.; Su, Z.-M. *Influence of the central atom on the electronic properties of Lindqvist polyoxometalates*. **Computational and Theoretical Chemistry**, 988, 1-5, **2012**.

- [58] Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A.; Bagno, A. *Predicting the UV Spectrum of Polyoxometalates by TD-DFT*. **Journal of Computational Chemistry**, 32, 14, 2983-2987, **2011**.
- [59] Ouahab, L.; Golhen, S.; Yoshida, Y.; Saito, G. *One dimensional face-to-face stacking of Anderson-Evans  $\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{(3-)}$  polyoxometalate anion: synthesis, structure, and physical properties of  $(\text{BEDT-TTF})_4 \text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$  center dot  $2\text{H}_2\text{O}$* . **Journal of Cluster Science**, 14, 3, 193-204, **2003**.
- [60] Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Polyoxometalates in Medicine*. **Chemical reviews**, 98, 1, 327-358, **1998**.
- [61] Jeannin, Y. P. *Arsenic(III) as a Non-Metallic Atom in Heteropolytungstates: Toward Very Large Polyanions*. **Journal of Cluster Science**, 3, 1, 27, **1992**.
- [62] Arumuganathan, T.; Srinivasarao, A.; Kumar, T. V.; Das, S. K. Two different zinc(II)-aqua complexes held up by a metal-oxide based support: Synthesis, crystal structure and catalytic activity of  $[\text{HMTAH}]_2[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HMTAH = protonated hexamethylenetetramine). **Journal of Chemical Sciences**, v. 120, n. 1, p. 95-103, 2008.
- [63] Hakouk, K.; Deniard, P.; Lajaunie, L.; Guillot-Deudon, C.; Harel, S.; Wang, Z.; Huang, B.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Jobic, S.; Dessapt, R. *Novel Soft-Chemistry Route of  $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  center dot  $2\text{H}_2\text{O}$  Nanowires and in Situ Photogeneration of a  $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  center dot  $2\text{H}_2\text{O}$  Plasmonic Heterostructure*. **Inorganic Chemistry**, 52, 11, 6440-6449, **2013**.
- [64] Krishnan, C. V.; Garnett, M.; Hsiao, B.; Chu, B. *Electrochemical measurements of isopolyoxomolybdates: 1. pH dependent behavior of sodium molybdate*. **International Journal of Electrochemical Science**, 2, 1, 29-51, **2007**.
- [65] Sahureka, F.; Burns, R. C.; von Nagy-Felsobuki, E. I. *Electrospray identification of new polyoxochromate species*. **Inorganica Chimica Acta**, 332, 7-17, **2002**.
- [66] Torres, J.; Gonzatto, L.; Peinado, G.; Kremer, C.; Kremer, E. *Interaction of Molybdenum(VI) Oxyanions with +2 Metal Cations*. **Journal of Solution Chemistry**, 43, 9-10, 1687-1700, **2014**.
- [67] Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. *A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide*. **Journal of Physical Chemistry**, 95, 22, 8791-8797, **1991**.
- [68] G. Jander, K. F. J. e. W. H. **Z. Anorganic Chemistry**, 194, 383, **1930**.

- [69] Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A.; Bagnò, A. *Electronic and EPR spectra of the species involved in  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  photocatalysis. A relativistic DFT investigation.* **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, 8, 2890-2896, **2013**.
- [70] Li, F.; Hu, X.; Sa, R.; Niu, L. *Molecular orbital closed loops analysis of the third-order NLO response of polyanion  $M_8O_{26}^{(4-)}$  ( $M = Cr, Mo, W$ ): a TDDFT study.* **Structural Chemistry**, 25, 2, 539-549, **2014**.
- [71] Y. Sasaki, L. G. S. *On Equilibria in Polimolibdate Solutions.* **Acta Chemica Scandinavica**, 18, 1014, **1964**.
- [72] Wei, J.; Yang, L.; Ma, P.; Wang, J.; Niu, J. *A Series of Multi-Dimensional Lanthanide-Containing Peroxoisopolymolybdates.* **Crystal Growth & Design**, 13, 8, 3554-3560, **2013**.
- [73] Ritchie, C.; Moore, E. G.; Speldrich, M.; Koegerler, P.; Boskovic, C. *Terbium Polyoxometalate Organic Complexes: Correlation of Structure with Luminescence Properties.* **Angewandte Chemie-International Edition**, 49, 42, 7702-7705, **2010**.
- [74] Wen, H.-R.; Lu, X.-N.; Liao, J.-S.; Zhang, C.-W.; You, H.-Y.; Liu, C.-M. *Preparation and luminescence properties of phosphors of rare earth complexes based on polyoxotungstates.* **Materials Research Bulletin**, 68, 16-21, N.
- [75] Shen, J.-Q.; Zhang, Y.; Zhang, Z.-M.; Li, Y.-G.; Gao, Y.-Q.; Wang, E.-B. *Polyoxoniobate-based 3D framework materials with photocatalytic hydrogen evolution activity.* **Chemical Communications**, 50, 45, 6017-6019, **2014**.

# Capítulo 2

## Metodologia

Os agregados de polioxometalatos apresentam diâmetros na ordem de angstroms. Por conseguinte são sistemas possíveis de serem tratados pela mecânica quântica, ou seja, pela abordagem de primeiros princípios.

As estruturas dos polioxometalatos foram calculadas utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT). Neste capítulo, os principais conceitos que fundamentam a DFT e a *Time Dependent Density Functional Theory* (TDDFT) são apresentados. Detalhes computacionais e protocolos utilizados nos cálculos serão apresentados nos capítulos relacionados à discussão dos resultados.

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade

No cálculo de um sistema com muitos elétrons é preciso resolver a Equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas, conforme descrito pelo Hamiltoniano<sup>[1]</sup>:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}. \quad (2.1)$$

Em que:

- $T_e$  é a energia cinética dos elétrons;
- $T_N$  é a energia cinética dos núcleos;
- $V_{ee}$  é a energia potencial de interação entre os elétrons;
- $V_{eN}$  é a energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos;

- $V_{NN}$  é a energia potencial de interação entre os núcleos.

A Eq. de Schrödinger somente possui solução analítica para alguns casos simples, como o átomo de hidrogênio. Para sistemas mais complexos são necessárias aproximações que levam em conta os efeitos de muitos corpos. Normalmente, buscam-se soluções aproximadas para esse problema.

Utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>[2]</sup> que consiste em separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Consideram-se os núcleos do sistema como sendo fixos. Os elétrons se movem num campo gerado pelos núcleos, sendo instantânea a resposta dos elétrons em relação ao movimento dos mesmos. Essa aproximação fundamenta-se no fato dos elétrons apresentarem uma massa menor em comparação aos núcleos (cerca de duas mil vezes mais leves). Desse modo separa-se a função de onda total do sistema em duas partes, uma nuclear e outra eletrônica:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) \Phi(\vec{R}). \quad (2.2)$$

Em que:

- $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  corresponde a função de onda;
- $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda dos elétrons;
- $\Phi(\vec{R})$  é a função de onda dos núcleos.

As propriedades eletrônicas de interesse podem ser estimadas da função de onda dos elétrons, tais como: ligações químicas, energias de ionização e estabilidade termodinâmica. Com a parte nuclear, podem-se estimar as energias vibracionais e rotacionais do sistema.

Para um sistema de N elétrons, pode-se reescrever o Hamiltoniano como:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i \sum_I \frac{-Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \quad (2.3)$$

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}, \quad (2.4)$$

$$H = H_{ele} + V_{NN}. \quad (2.5)$$

A teoria do funcional da densidade (DFT) substitui a utilização da função de onda antisimétrica e complexa, pela densidade eletrônica como variável fundamental.

Trata-se de um observável que depende de  $\vec{r}$ .

A estrutura da DFT moderna foi proposta por P. Hohenberg e W. Kohn<sup>[3-5]</sup>, sendo baseada em dois teoremas:

#### Teorema 1

*O potencial externo  $\mathcal{V}(r)$  sentido pelos elétrons é descrito por um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(r)$ .*

#### Teorema 2

*A Energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(r)$  exata.*

Esses teoremas confirmam a existência de um funcional único da densidade eletrônica para descrever a energia total eletrônica de um sistema químico.

## 2.2 Equações de Kohn-Sham (KS)

Os teoremas de Hohenberg-Kohn garantem a existência um de funcional de densidade eletrônica para a energia de um sistema eletrônico, porém não mostram como construí-lo, assim como aplicar para cálculos de estrutura eletrônica. Kohn e Sham<sup>[6]</sup> propuseram equações que permitem a realização de cálculos DFT.

Em um sistema, a energia é representada por:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho]. \quad (2.6)$$

Verifica-se que  $G[\rho]$  é um funcional universal:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.7)$$

Em que  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com a densidade  $\rho(r)$  e  $E_{xc}[\rho]$  contendo a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(r)$ . A parte que contém a correção da energia cinética neste sistema, também está no funcional  $E_{xc}[\rho]$ . No entanto, a fórmula funcional exata para  $E_{xc}[\rho]$  é desconhecida e aproximações devem ser utilizadas.

O funcional da densidade eletrônica para a energia pode ser escrito como:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(r)E_{xc}[\rho]d^3r \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 deve ser minimizada em relação à  $\rho(r)$  sujeito a restrição:

$$\int \rho(r)d^3r = N. \quad (2.9)$$

Onde N é o número de elétrons.

Para garantir que o sistema esteja em um estado estacionário, com a restrição que a densidade eletrônica corresponda ao número N de elétrons, temos:

$$\delta \left( E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r)d^3r - N \right] \right) = 0. \quad (2.10)$$

Substituindo na Equação 2.10, temos:

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0; \quad (2.11)$$

em que o potencial de troca e correlação é dado por  $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}$ .

E o termo de energia cinética é dado por  $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$  e à densidade de carga:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.12)$$

Com a solução da equação (2.11), deve-se satisfazer a Equação (2.10). Assim (2.12) pode ser obtida, resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula:

$$h^{KS} \psi_i(r) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (2.13)$$

Sendo o potencial efetivo de Kohn-Sham (KS) dado por

$$v^{KS} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(\rho). \quad (2.14)$$

Percebe-se que  $v^{KS}$  depende de  $\rho$ , que dependerá de  $v^{KS}$ . Pode-se assim aplicar um método auto-consistente para a solução da Equação (2.13). Essa equação é conhecida como equações de Kohn-Sham (KS) e denomina-se  $\hat{h}^{KS}$ , o Hamiltoniano KS.

Para resolver a equação de Kohn Sham usa-se o método auto-consistente, semelhante ao método Hartree-Fock (HF).

Nesse método auto-consistente, parte-se de uma densidade eletrônica inicial que é um “chute inicial” baseado na estrutura a ser calculada. Estima-se o potencial efetivo de Kohn-Sham. Esse potencial é calculado na equação de Schrödinger para uma partícula, que gera uma nova densidade eletrônica. Essa nova densidade eletrônica é então comparada com a densidade eletrônica anterior. Caso seja muito diferente, a nova densidade eletrônica é utilizada para estimar o potencial efetivo de Kohn-Sham, repetindo o ciclo até atingir uma mesma energia de potencial. O critério que define quanto é igual à densidade eletrônica é chamado de critério de convergência de energia<sup>[1, 5]</sup>.

Na solução da Equação (2.13), as funções de 1-elétron,  $\psi$ , são expandidos em um conjunto de funções de base. Essas funções podem ser do tipo: gaussianas, de Slater, numéricas ou ondas planas dependendo da estratégia utilizada na implementação do programa. Geralmente, a utilização de funções localizadas nos centros metálicos permite uma análise direta entre os resultados e conceitos químicos como ligação química, orbitais moleculares, entre outros.

## 2.3 Aproximações para o Termo de Troca e Correlação

Como foi visto na seção 2.2, mais especificamente nas equações Kohn-Sham, deve-se levar em conta a energia de troca e correlação  $E_{xc}$ . Porém sua solução não é conhecida de forma exata. Assim, as aproximações são o ponto chave no cálculo, uma vez que quanto mais precisa for a aproximação melhor será o funcional de XC, portanto melhor o cálculo. Contudo não existe uma maneira padronizada para determinar uma aproximação<sup>[4, 5]</sup>.

Por essa razão, o desenvolvimento de funcionais segue duas linhas de pensamento. A primeira afirma que não é possível, de início, conhecer o funcional. Logo uma estratégia é propor uma forma parametrizada do mesmo, ajustando com os dados experimentais, tendo ainda uma possibilidade de falha. A segunda linha de pensamento propõe que a aproximação deve ser de primeiros princípios, assimilando exatamente as condições conhecidas, sendo esses funcionais não ajustados por experimentos ou simulações<sup>[4, 5]</sup>.

Existem ainda os funcionais de troca e correlação híbridos, que apresentam uma parte do termo de troca proveniente de cálculos pelo método de Hartree-Fock, sendo bastante eficiente para cálculos de excitações eletrônicas utilizando a TDDFT com discrepâncias com relação ao valor experimental na ordem de 10 a 20nm.

## 2.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Expansão Generalizada em termos de gradientes é um refinamento da aproximação da densidade local (LDA) e é representada pela seguinte equação:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d^3r. \quad (2.15)$$

Neste caso, a energia de troca e correlação depende não somente da densidade  $\rho(r)$ , mas do gradiente da densidade. Por isso, essa é considerada uma aproximação semilocal.

Dentre as propostas para definir o funcional GGA estão os trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof, Lee-Yang-Parr-Becke, Perdew-Wang e Perdew-Becke <sup>[7-13]</sup>. Cada um dos casos apresenta suas especificações, singularidades e aplicações em algum tipo de estrutura.

Pela proposta do funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[7]</sup>, esse funcional é construído com o intuito de manter todas as propriedades da LDA, e adicionar outras propriedades como os limites de Oxford-Lieb, algumas propriedades de escalonamento e do buraco de Fermi conhecidos do funcional de troca e correlação exato. Os resultados utilizando o funcional de troca e correlação PBE apresentam melhorias consideráveis para a energia e geometria, em relação a LDA.

O funcional de troca para o PBE pode ser descrito como:

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) F_x^{PBE}(\rho, \nabla\rho) d^3r. \quad (2.16)$$

E o fator  $F_x^{PBE}(\rho, \nabla\rho)$  é dado por:

$$F_x^{PBE}(\rho, \nabla\rho) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}. \quad (2.17)$$

Em que o gradiente da densidade reduzida,  $s$ , é dada por,

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}}. \quad (2.18)$$

E  $\mu$  e  $\kappa$  são constantes não empíricas.

Portanto, podemos descrever o termo de correlação do funcional de troca e correlação GGA PBE por:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_c^{PBE}(\rho, \nabla\rho) d^3r. \quad (2.19)$$

As densidades de elétrons de valência em sólidos e em metais simples são praticamente as mesmas tanto para a LDA quanto para a GGA. O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação que descrevem melhor interações fracas e energias de reação é ainda necessário e alvo de muitas pesquisas.

## 2.5 Funcionais de troca e correlação híbridos PBE0 e CAM-B3LYP

Funcionais de troca e correlação híbridos são caracterizados por apresentarem uma parte do termo de troca exato oriundo do método de Hartree-Fock (HF). No decorrer desta seção serão abordados os funcionais Híbridos PBE0 e CAM-B3LYP. A conexão adiabática proposta por Levy<sup>[4]</sup> foi utilizada para o desenvolvimento destes funcionais de troca e correlação.

A fórmula da integração das constantes de acoplamento é descrita pela equação:

$$F_\lambda[\rho] = \min_{\rho \rightarrow \psi} \langle \psi | T + \lambda V_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi_\rho^\lambda | T + \lambda V_{ee} | \psi_\rho^\lambda \rangle; \quad (2.20)$$

em que  $F$  é o funcional universal de Kohn-Sham, descrito como a soma dos termos energia cinética e de interação elétron-elétron. Assim se  $\lambda=0$  indica que o sistema não tem interação elétron-elétron, e  $\lambda=1$  indica que a interação elétron-elétron é incluída.

A forma da integração das constantes de acoplamento para a energia de troca e correlação, (2.21) é a base para a construção da classe de funcionais híbridos. Por terem parte do termo exato de troca na expressão matemática do funcional.

Essa aproximação foi utilizada no desenvolvimento do funcional híbrido PBE0, levando a equação:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_{xc}^{DFT}). \quad (2.21)$$

É observado que a contribuição do termo de troca exato Hartree Fock é de 1/4. Essa parametrização fornece resultados semelhantes aos outros métodos funcionais de troca/correlação híbrido parametrizados como o B3LYP.

Becke desenvolveu uma forma de funcional híbrido parametrizado e preciso para muitas moléculas chamadas B3LYP. Esse funcional de troca e correlação tem três parâmetros que mistura o termo de troca de HF, o funcional de troca de Becke (B88) e o termo de correlação eletrônica LYP<sup>[14, 15]</sup>. A Definição da energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_{xc}^{DFT}) + a_x E_x^{Becke} + a_c E_c^{LYP}, \quad (2.22)$$

em que os coeficientes são ajustados empiricamente para melhor descrever cada átomo ou molécula. O funcional de troca e correlação híbrido com correção de longo alcance para o potencial de troca e correlação (CAM-B3LYP) além dos termos conhecidos desse funcional corrige o comportamento assintótico do potencial de troca/correlação. Essa correção é particularmente importante para tratar estados excitados e propriedades óticas não lineares. Os funcionais GGA e híbridos levam a comportamentos assintóticos que decaem para zero muito rapidamente<sup>[14]</sup>. A energia de troca e correlação CAM-B3LYP é corrigida pela equação abaixo:

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\gamma |r_1 - r_2|)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1 - \alpha - \beta \operatorname{erf}(\gamma |r_1 - r_2|)}{|r_1 - r_2|}. \quad (2.23)$$

Onde  $0 \leq \alpha + \beta \leq 1; 0 \leq \alpha; \beta \leq 1$ . Tendo  $\beta = 0$  e  $\alpha$  não zero, tem-se um híbrido normal, no caso  $\beta = 1$  e  $\alpha = 0$ , tem-se o funcional que inclui o termo de longo alcance em toda a parte. Quando os parâmetros da porção de longo alcance não são escalonados, pode-se reproduzir corretamente o comportamento assintótico esperado de  $-1/R$  [15].

O uso mais impactante de funcionais híbridos está na previsão da energia de excitação eletrônica, como nos casos da TDDFT e no cálculo de estrutura de bandas de Si [16].

## 2.6 Pseudopotenciais de caroço efetivos (ECP)

Os pseudopotenciais são uma forma de diminuir o custo computacional relacionado à descrição da interação entre os elétrons de valência e os elétrons de camada profunda. Além disso, permitem levar em conta efeitos que ocorrem em centros metálicos com alto número atômico de uma forma relativamente barata computacionalmente.

A ideia central é substituir a função de onda na região interna, que possui muitos nós, por uma função suave, necessitando um menor número de ondas planas para descrever o sistema [5, 17-20].

Essa construção, no caso de pseudopotenciais de norma conservada, é feita seguindo um conjunto de regras:

- Os autovalores  $\varepsilon_i$  obtidos para os estados de valência atômicos devem, ser, por construção, idênticos aos autovalores  $\varepsilon_i^{PS}$  obtidos com o pseudopotencial;
- As autofunções relativas à “solução exata” e a solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para  $r > r_c$ ;
- As integrais de 0 a  $r$ ,  $r > r_c$  das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a “função de onda exata” para  $r > r_c$ .

Na Figura 2.1 é indicado comportamento de um pseudopotencial padrão. Em que este se adapta ao comportamento de ondas planas pela descrição do raio de corte dessas.

Essa simplificação tem consequência direta na matriz de densidade eletrônica, sendo necessário um número menor de elétrons para a descrição de sistemas maiores, assim como um menor número de orbitais reduzindo consideravelmente o custo computacional para átomo de valência maior, como metais de transição<sup>[14, 21]</sup>.

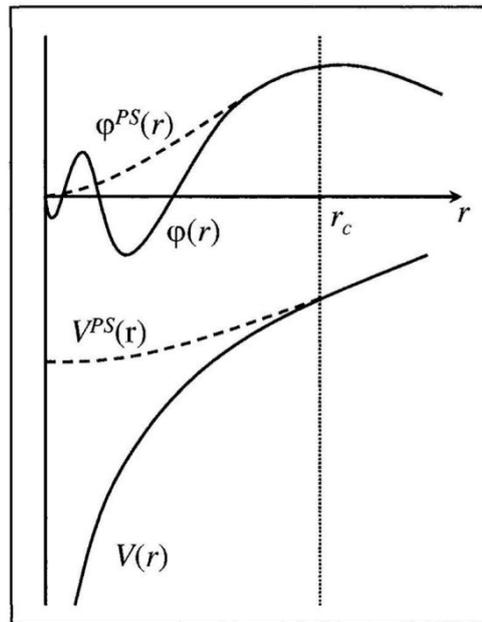


Figura 2.1: Representação do efeito dos pseudopotenciais no formato das funções de onda e como este método facilita os cálculos de primeiros princípios. Adaptada de Referência<sup>[18]</sup>.

Na qual:

- $\varphi^{PS}(r)$  é a pseudofunção de onda descrita pelo pseudopotencial;
- $\varphi(r)$  é a função de onda;
- $V^{PS}(r)$  é o pseudopotencial que substitui o potencial original;
- $V(r)$  é o potencial original;
- $r_c$  é o raio de corte para a pseudofunção.

Detalhes computacionais em relação ao conjunto de funções de base utilizada para resolver as equações Kohn-Sham, critérios de convergência e os ECP's serão descritos ao longo dos capítulos de discussão dos resultados sempre que for necessário.

## 2.7 Teoria do Funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT)

A TDDFT é uma extensão da DFT para um sistema dependente do tempo,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, \dots, x_N, t) = \hat{H}(t) \Psi(x_1, \dots, x_N, t). \quad (2.24)$$

Caso o tempo seja zero,  $t_0$ , a função de onda  $\Psi$  é a mesma do sistema independente do tempo. Para este caso o potencial externo dependente do tempo pode ser escrito como:

$$v(r, t) = v_0(r) + v_1(r, t) \theta(t - t_0). \quad (2.25)$$

A equação de Schrödinger dependente do tempo define um mapa para cada potencial externo dependente do tempo  $v(r, t)$ ,  $v_0(r)$  é a densidade eletrônica inicial estática,  $v_1(r, t)$  é a densidade eletrônica após o intervalo de tempo, produz uma função de onda dependente do tempo  $\Psi(t)$ , dada pelo estado inicial  $\Psi(0)$ . Gerando assim um segundo mapa da densidade eletrônica. Como na equação abaixo

$$v(r, t) \xrightarrow[\Psi_0 \text{ fixo}]{i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi} \Psi_0 \xrightarrow{\langle \Psi(t) | \hat{n} | \Psi(t) \rangle} \rho(r, t). \quad (2.26)$$

A prova desses sistemas foi dada por Runge e Gross, em 1984<sup>[16]</sup>, e seu enunciado segue abaixo.

Teorema de Runge Gross

*Duas densidades  $n(r,t)$  e  $n'(r,t)$ , evoluindo de um estado comum de muitos corpos  $\Psi_0$  sobre influência de dois potenciais diferentes  $v(r,t)$  e  $v'(r,t)$ , passarão a ser diferentes infinitesimalmente após  $t_0$ . Portanto existe uma correspondência um para um entre densidades e potencias para qualquer estado inicial fixo.*

A partir desse teorema pode ser calculada a formação de diferentes densidades eletrônicas. Partindo dessas equações tem-se as funções resposta, uma vez que a TDDFT é uma teoria de funções resposta. Descreve-se esta pela representação de Lehmann<sup>[15]</sup>:

$$\chi(r,r',t) = \sum_i \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(r) | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{n}(r') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_i + i\eta} + c.c.(\omega \longrightarrow -\omega), \quad (2.27)$$

Em que  $\chi(r,r',t)$  é a função resposta,  $\Omega_i$  é a frequência de excitação no ionésimo estado,  $\omega$  é a energia de excitação calculada com as correções do funcional de troca e correlação XC,  $i\eta$  é o elemento do complexo no plano da frequência e  $c.c.(\omega \longrightarrow -\omega)$  é o complexo conjugado do primeiro termo avaliado em  $-\omega$ . A partir da função resposta se calcula funções importantes do sistema para fins de comparação energética, como a força do oscilador e, conseqüentemente, o espectro UV-Vis.

## 2.8 Bibliografia

- [1] Ostlund, A. S. e. N. S. **Modern Quantum Chemistry**. 1996.
- [2] Oppenheimer, M. B. e. J. R. **Ann. Phys**, 84, 457, 1927.

- [3] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. **Physical Review B**, 136, 3B, B864, **1964**.
- [4] Capelle, K. *A bird's-eye view of density-functional theory*. **Brazilian Journal of Physics**, 36, 4A, 1318-1343, **2006**.
- [5] Martin, R. M. **Electronic Structure Basic Theory And Practical Methods**. 1. The Edinburg building: Cambridge University Press, **2004**.
- [6] Kohn, W.; Sham, L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. **Physical Review**, 140, 4A, 1133-&, **1965**.
- [7] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized gradient approximation made simple*. **Physical Review Letters**, 77, 18, 3865-3868, **1996**.
- [8] Becke, A. D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. **Phys Rev A**, 38, 6, 3098-3100, **1988**.
- [9] Becke, A. D. *Exploring the limits of gradient corrections in density functional theory*. **Journal of Computational Chemistry**, 20, 1, 63-69, **1999**.
- [10] Becke, A. D. *Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*. **Journal of Chemical Physics**, 107, 20, 8554-8560, **1997**.
- [11] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density*. **Physical Review B**, 37, 2, 785-789, **1988**.
- [12] Perdew, J. P.; Yue, W. *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. **Phys Rev B Condens Matter**, 33, 12, 8800-8802, **1986**.
- [13] Perdew, J. P. *Density-Functional Approximation for the Correlation-Energy of the Inhomogeneous Electron-Gas*. **Physical Review B**, 33, 12, 8822-8824, **1986**.
- [14] Evarestov, R. A. **Quantum Chemistry of Solids The LCAO First Principles Treatment of Crystals**. Springer, **2006**.
- [15] Maitra, N. T. *Charge transfer in time-dependent density functional theory*. **Journal of Physics: Condensed Matter**, **2017**.
- [16] Ullrich, C. A. **Time-Dependent Density-Functional Theory Concepts and Applications**. Oxford University Press, **2012**.
- [17] Troullier, N.; Martins, J. L. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. **Physical Review B**, 43, 3, 1993-2006, **1991**.

- [18] Nordstrom, D. J. S. e. L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method**. 2 edition. Springer, 2006.
- [19] Springborg, M. **Methods of Electronic-Structure Calculations From Molecules to Solids**. Wiley, 2000.
- [20] Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium*. **Phys Rev B Condens Matter**, 49, 20, 14251-14269, 1994.
- [21] Kresse, G.; Joubert, D. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. **Physical Review B**, 59, 3, 1758-1775, 1999.

## Capítulo 3

# Reações de formação dos Polioxomolibdatos<sup>1</sup>

Polioxomolibdatos são formados em meio aquoso por meio de reações de condensação e liberação de moléculas de água, levando a uma grande variedade de espécies químicas. Essas espécies podem apresentar diferentes graus de protonação ampliando, assim, a complexidade do sistema. O caminho da reação de formação de polioxometalatos ainda não foi completamente compreendido. Neste trabalho, investigou-se a formação dos molibdatos em meio aquoso a partir da espécie mais simples, ou seja, o  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ . A concentração hidrogeniônica, o  $p\text{H}$  da solução, tem enorme influência nesse processo. As espécies polianiônicas são bases de Brønsted-Löwry que, em água, são protonadas dependendo do  $p\text{H}$ <sup>[1-24]</sup>.

O mecanismo para a formação das estruturas do heptamolibdato e o octamolibdato partindo de pequenas unidades de molibdatos ainda não é claro. Diagramas de especiação química não mostram, em quantidades significativas, espécies com duas a seis unidades de molibdatos<sup>[2, 3, 5, 13, 14, 22, 25]</sup>. Contudo essas espécies existem em baixas concentrações, sendo intermediários na formação de polioxometalatos maiores<sup>[3, 13, 14, 22]</sup>.

Cálculos de DFT, em conjunto a experimentos de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS), identificam os mecanismos possíveis da formação de polioxometalatos com Mo e W como metais principais<sup>[19, 26, 27]</sup>. Neste aspecto, muitas estruturas foram identificadas como precursoras no mecanismo de formação de estruturas do tipo Lindqvist como proposto por Vilà-Nadal *et al.*<sup>[19, 26, 27]</sup>.

---

<sup>1</sup> Os resultados foram publicados na revista *Chemical Physics Letters* com a referência: Steffler, F.; de Lima, G. F.; Duarte, H. A. Polyoxomolybdate formation – A thermodynamic analysis from density functional/PCM calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 669, p. 104-109, 2017.

Neste capítulo serão propostos mecanismos de formação de polioxomolibdatos mais especificamente o heptamolibdato e o octamolibdato. Com ênfase em sua estabilidade termodinâmica por cálculos de frequência harmônica, bem como a formulação de canais de formação destes.

### 3.1 Metodologia

As estruturas iniciais para a otimização de geometria foram propostas a partir de dados cristalográficos<sup>[5]</sup> e de modelos baseados em dados espectroscópicos<sup>[3, 4, 28, 29]</sup>. As estruturas foram calculadas inicialmente utilizando o pacote computacional deMon-2K<sup>[30]</sup>. Os cálculos foram realizados utilizando pseudopotenciais *Effective core potential* (Stuttgart/Dresden) (ECP|SD)<sup>[31]</sup>. Para os átomos de molibdênio e para os átomos de hidrogênio e oxigênio utilizou-se o conjunto de funções de base *Double zeta valence polarizable* (DZVP-GGA)<sup>[32]</sup>.

Conjunto de funções de base auxiliares GEN(A2\*) gerados automaticamente foram utilizados para descrever a densidade eletrônica. Uma malha ultra-fina adaptativa<sup>[33]</sup> foi utilizada para a integração numérica do potencial de troca e correlação (XC). O funcional de XC proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) foi utilizado<sup>[34]</sup> por apresentar o melhor custo computacional, bem como um melhor resultado para metais de transição tratados neste trabalho. O programa deMon-2K<sup>[35]</sup> permite utilizar ferramentas de convergência como *smear* e *mixing* que auxiliam nos cálculos de sistemas eletrônicos mal condicionados.

As estruturas otimizadas em fase gasosa no programa deMon-2K foram utilizadas como estrutura inicial para a otimização de geometria, em solução aquosa, no programa Gaussian09<sup>[36]</sup>. O meio condensado foi simulado por meio do modelo PCM (*Polarizable Continuum Model*)<sup>[37]</sup>.

O pseudopotencial utilizado para os átomos de molibdênio foi o LanL2DZ<sup>[38, 39]</sup> (*Los Alamos National Laboratory two double Zeta*). Os átomos de oxigênio e hidrogênio foram descritos pelo conjunto de funções de base cc-pVDZ (*correlation-consistent polarized Valence Double Zeta*). Tanto as funções de base quanto pseudopotencial são

compatíveis. Além disso, não houve necessidade do uso de funções de base difusas ou mais polarizadas (augmented ou cc-pVTZ acima), por aumentar o custo computacional sem melhoras na descrição do sistema.

A análise de PCM consiste em inserir determinada molécula ou estrutura de dimensão 0D, em uma cavidade formada num campo dielétrico contínuo, com uma constante dielétrica de um determinado solvente a ser escolhido por conveniência. Sendo uma forma de descrever seu efeito por métodos *ab initio*, sem a necessidade de adição das estruturas das moléculas que compõem o solvente na simulação. Estruturas que apresentam uma elevada carga negativa, podem apresentar uma dispersão de carga externa gerando resultados errôneos na energia total. O tamanho da cavidade deve ser ajustado de maneira a não haver transferência de carga com o contínuo. Contudo, a cavidade de inserção do soluto não pode ser ampliada em excesso o que gera erros pela não descrição correta do sistema. Neste trabalho, o raio dos átomos para estruturas com relação carga/tamanho  $\geq 0,28$  foi de 2,52 Å. Para as demais estruturas foi utilizado o valor de raio dos átomos de 1,98 Å, com o intuito de evitar a dissipação de carga entre a densidade eletrônica e o dielétrico do solvente água ( $\epsilon = 78,3553$ ). Na Tabela 3.1 estão os valores de carga/número de átomos para todas as estruturas simuladas.

Tabela 3.1: Dados gerais das estruturas estudadas: Carga total (C), número de átomos (N) e raio dos átomos aplicado no método PCM.

Estrutura	Número de átomos		C/N	Raio PCM Å
	N	Carga C		
[MoO <sub>3</sub> ]	4	0	0,00	1,98
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	5	-2	0,40	2,52
[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	9	-2	0,28	2,52
[Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	13	-2	0,15	1,98
[Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]	16	0	0,00	1,98
[Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>2-</sup>	17	-2	0,11	1,98
[Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> ]	21	0	0,00	1,98
[Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	23	0	0,00	1,98
[Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup>	25	-2	0,08	1,98
[Mo <sub>6</sub> O <sub>20</sub> ] <sup>4-</sup>	26	-4	0,15	1,98
[Mo <sub>7</sub> O <sub>23</sub> ] <sup>4-</sup>	30	-4	0,13	1,98
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H] <sup>5-</sup>	32	-5	0,15	1,98
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>	33	-4	0,12	1,98
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	34	-3	0,08	1,98
[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>4-</sup>	34	-4	0,11	1,98

O *Gap* de energia apresentado neste trabalho foi estimado pela diferença dos autovalores de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. No entanto, é preciso salientar que o “gap” é subestimado devido às limitações da DFT e dos funcionais de XC GGA. (Vide Tabela 3.3, página 53)

Análise vibracional, utilizando a aproximação harmônica, foi realizada. A matriz hessiana foi estimada a partir da derivada numérica dos gradientes da energia obtidas analiticamente. Valores reais e positivos das frequências vibracionais harmônicas garantem que um mínimo foi encontrado na superfície de energia potencial (PES). Propriedades termodinâmicas foram calculadas utilizando-se a aproximação do gás ideal na temperatura de 300K.

As espécies protonadas foram calculadas levando-se em conta os trabalhos de Cruywagen *et al.*<sup>[3]</sup>, Davantès *et al.*<sup>[4]</sup> e Torres *et al.*<sup>[18]</sup> que investigaram o efeito do *pH* do meio na distribuição dos polioxomolibdatos em meio aquoso.

## 3.2 Resultados e discussão

### 3.2.1 Propriedades geométricas dos polioxomolibdatos

As estruturas iniciais foram propostas a partir de análise dos trabalhos experimentais reportados na literatura <sup>[2-5, 18, 19, 25, 29, 40]</sup> para polioxomolibdatos. No entanto, vale salientar que muitas estruturas não foram ainda detectadas experimentalmente. No entanto, elas são importantes para se compreender o mecanismo de formação e crescimento dos polioxometalatos, servindo de espécies intermediárias.

As estruturas são todas isopoliânions, portanto apresentam somente átomos de hidrogênio, oxigênio e molibdênio. Uma das dificuldades em modelar os polioxometalatos é o fato de que são espécies altamente aniônicas em meio aquoso. A força iônica do meio tem papel importante na estabilidade da estrutura, pois os cátions interagem eletrostaticamente para estabilizar certas conformações. Nos estágios iniciais deste trabalho, cálculos foram realizados com a presença de íons estrategicamente colocados ao redor da estrutura. No entanto, cátion é uma carga pontual alta que, na

ausência do solvente tratado explicitamente, colapsam com a estrutura deformando-a ou levando-a para conformações não representativas.

A alocação de íons hidrogênio leva a formação de ligação covalente localizada e a formação de ligações de hidrogênio que levam a um efeito semelhante. Além disso, estudos demonstram que muitos dos polioxomolibdatos são protonados dependendo do pH do meio e de sua estrutura<sup>[4]</sup>.

A Tabela 3.1 (página 48) descreve os raios atômicos para os cálculos de PCM, bem como o número de átomos, suas cargas totais e suas cargas em relação ao número de átomos. Essa análise foi necessária para evitar perdas de carga no dielétrico do solvente, sendo importante na descrição do sistema<sup>[37]</sup>.

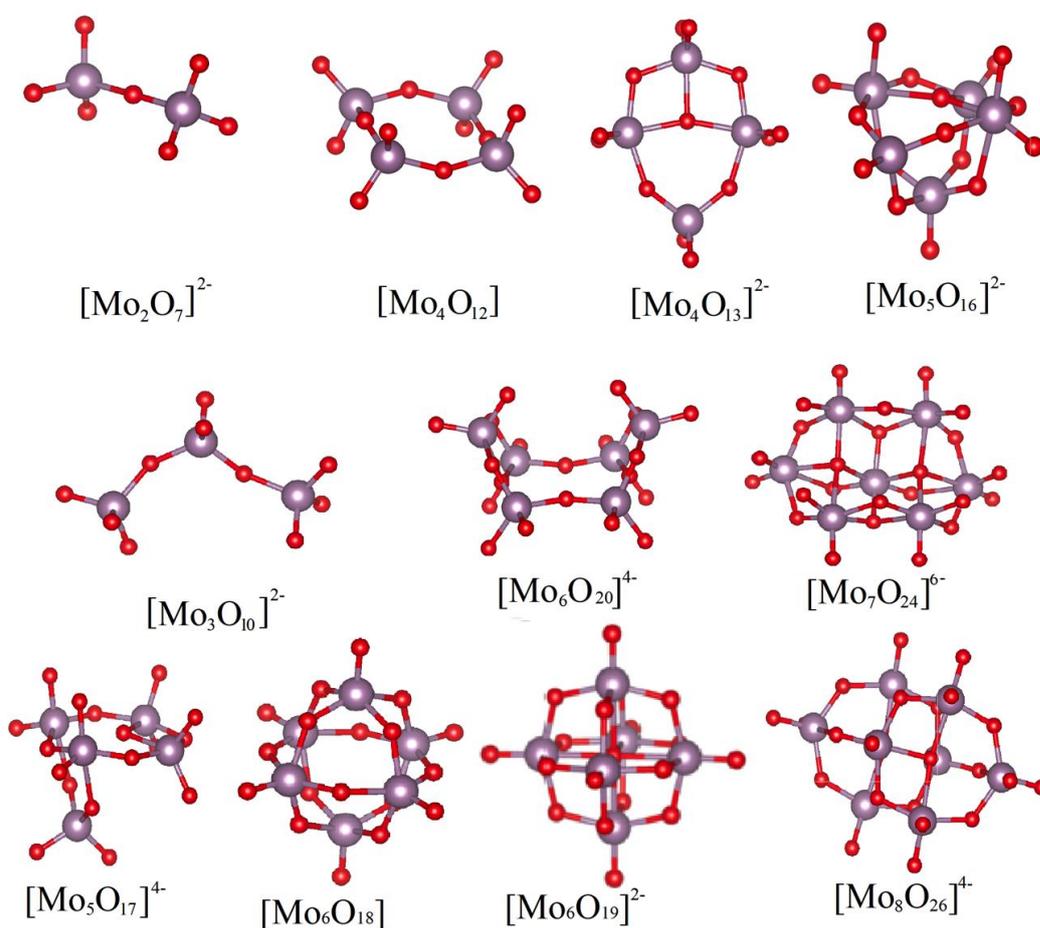


Figura 3.1: Estruturas otimizadas dos polioxomolibdatos, algumas foram observadas em diferentes trabalhos citados anteriormente e outras projetadas, reportadas no trabalho de Steffler *et al.*<sup>[17]</sup>. As esferas roxas são átomos de molibdênio e as vermelhas átomos de oxigênio.

A Figura 3.1 representa os polioxomolibdatos calculados neste trabalho. Muitas dessas estruturas estão bem caracterizadas experimentalmente e foram reportadas na literatura. A estrutura  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$  foi proposta neste trabalho e pode ser considerada um caminho lógico para a formação do heptamolibdato uma vez que possibilita a formação de uma conformação que facilita a entrada do monomolibdato.

A Figura 3.2 ilustra a importância do efeito do solvente. As interações não específicas incorporadas através do método PCM são suficientes para garantir a geometria correta do heptamolibdato  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Na Figura 3.2, a geometria otimizada em fase gasosa e aquosa da espécie  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  é representados. Para evitar que a espécie química seja deformada ou quebre algumas de suas ligações intramoleculares, é preciso protoná-la ou incluir nos cálculos os efeitos do solvente por meio do método PCM.

As estruturas de maior simetria apresentam os átomos metálicos coordenativamente saturados, o que leva à maior estabilidade. As estruturas com menor simetria, por possuem átomos de molibdênio insaturados, levam as estruturas, na ausência do solvente, a se expandir e se reorganizar.

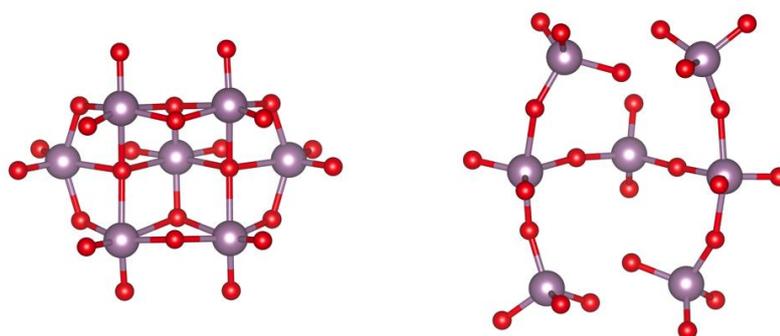


Figura 3.2: Geometria otimizada do heptamolibdato. a) Estrutura em meio aquoso. b) Estrutura em fase gasosa, reportadas no trabalho de Steffler *et al.*<sup>[17]</sup>. As esferas roxas são átomos de molibdênio e as vermelhas átomos de oxigênio.

Tabela 3.2: Comprimentos de ligação de todas as estruturas diretamente comparadas com o obtido em outros trabalhos.

Estrutura		Mo-O <sub>1</sub> Å	Mo-O <sub>2</sub> Å	Mo-O <sub>3</sub> Å	O-H Å **
[MoO <sub>3</sub> ]	PBE	1,73	-*	-*	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,74	-	-	-
	Exp. <sup>[41]</sup>	1,77	-*	-*	-
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	PBE	1,81	-*	-*	0,95
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,76	1,95	-	0,95
	Exp. <sup>[41]</sup>	1,84	-*	-*	-
[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	PBE	1,94	1,77	-*	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,76	1,92	-	0,96
	Exp. <sup>[2]</sup>	1,85	1,79	-*	-
[Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	PBE	-	-	-	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,74	1,98	1,87	-
	B3LYP <sup>[19]</sup>	1,76	1,98	1,89	-
[Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]	PBE	1,71	1,92	-*	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,72	1,92	-	-
[Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>2-</sup>	PBE	1,74	1,97	3,39	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,74	1,95	2,01	-
	B3LYP <sup>[19]</sup>	1,76	1,98	1,99	-
[Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> ]	PBE	1,96	2,15	1,74	***
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,75	1,95	2,25	0,97
	B3LYP <sup>[19]</sup>	1,95	2,37	1,70	-
[Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	PBE	2,03	1,70	-*	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,71	1,91	2,01	-
	GGA <sup>[42]</sup>	1,93	1,68	-*	-
[Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup>	PBE	2,39	1,86	2,02	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,72	2,01	2,31	-
	Exp. <sup>[40]</sup>	2,32	1,68	1,93	-
[Mo <sub>6</sub> O <sub>20</sub> H <sub>4</sub> ]	PBE	1,77	1,94	2,18	0,91
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,73	1,91	2,21	0,98
	B3LYP <sup>[29]</sup>	1,71	1,90	2,22	0,85
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	PBE	1,77	2,25	1,98	0,98
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,75	1,92	2,05	0,98
	Exp. <sup>[5]</sup>	1,74	2,25	1,89	0,97
[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>4-</sup>	PBE	1,78	1,97	2,83	-
	PBE/PCM <sup>[17]</sup>	1,74	1,99	2,54	-
	B3LYP <sup>[25]</sup>	1,76	1,94	2,57	-

\*Moléculas que apresentam um número restrito de ligações.

\*\*Moléculas que necessitam de hidrogênios em suas estruturas para a estabilização.

\*\*\*Sem dados para comprimentos de ligação na literatura.

Na Tabela 3.2 estão dispostos os comprimentos médios de ligação de todas as estruturas calculadas ao nível PBE e PBE/PCM. Dados reportados na literatura foram também incluídos para comparação. Os comprimentos de ligação para as espécies menores (até

$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ ) apresentam uma diferença média de  $\pm 0,05\text{\AA}$  entre o calculado ao nível PBE/gás e PBE/PCM.

Os polioxomolibdatos maiores apresentaram comprimentos de ligação, em comparação ao obtido em outros trabalhos semelhantes, diferenças da ordem de  $\pm 0,03\text{\AA}$ <sup>[17]</sup>.

Tabela 3.3: Energia Total e *Gap* de energia das várias espécies de polioxomolibdatos retirado da referência<sup>[17]</sup>.

Estrutura	Energia total, hartree		<i>Gap de energia</i> , eV	
	PBE	PBE/PCM	PBE/PCM	PBE
H <sub>2</sub> O	-76,356085	-76,365193	-	-
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-76,632152	-76,751941	-	-
[MoO <sub>3</sub> ]	-293,209443	-293,193439	3,14	1,90
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-368,443434	-368,579983	4,52	1,98
[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	-661,870196	-661,929112	3,81	3,72
[Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	-	-955,159211	2,98	-
[Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]	-1173,232971	-1172,879158	3,24	3,07
[Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>2-</sup>	-1248,576219	-1248,391673	2,91	2,95
[Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub> ] <sup>4-</sup>	-	-1617,065003	2,48	-
[Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> H <sub>2</sub> ]	-1542,879959	-1542,384741	2,42	2,50
[Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> H] <sup>-</sup>	-1542,452052	-1542,003411	2,84	2,92
[Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	-1759,853486	-1759,283051	2,43	2,39
[Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup>	-1835,247413	-1834,833042	2,63	2,63
[Mo <sub>6</sub> O <sub>20</sub> H <sub>4</sub> ]	-1912,54305	-1911,970953	2,64	2,56
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-2281,253846	-2280,695307	2,21	2,20
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	-	-2280,251955	1,42	-
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>	-	-2279,86128	2,27	-
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H] <sup>5-</sup>	-	-2279,416512	2,55	-
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup>	-	-2278,958911	2,63	-
[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>2-</sup>	-2496,840319	-2496,755528	2,87	2,87

\*O Band Gap não foi estimado para esta estrutura.

A Tabela 3.3 reporta os valores das energias e do *Band gap* de cada uma das estruturas para a fase gasosa (PBE) e em meio aquoso (PBE/PCM). Algumas espécies são estáveis apenas com a inclusão dos efeitos de solvatação (PCM). Para sistemas maiores, a influência do solvente é menor no *gap* de energia. Este fator é esperado tendo em vista que os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) encontram-se dispersos pela estrutura e sua carga total se mantém constante.

Tabela 3.4: Momento Dipolo e Polarizabilidade das espécies intermediárias calculadas no trabalho de Steffler *et al.*<sup>[17]</sup>.

Estrutura	PBE		PBE/PCM	
	Dipolo (Debye)	Polarizabilidade u.a	Dipolo (Debye)	Polarizabilidade u.a
[MoO <sub>3</sub> ]	4,93	79,90	7,74	48,87
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,21	95,62	0,17	71,51
[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	57,73	208,00	0,37	147,72
[Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	-	-	4,45	-
[Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]	0,36	299,18	0,64	298,37
[Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>2-</sup>	67,83	240,4	2,19	329,26
[Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> H] <sup>-</sup>	76,79	302,77	8,58	395,15
[Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> H <sub>2</sub> ]	6,32	293,30	2,86	406,77
[Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	0,00	362,49	0,00	478,11
[Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup>	144,10	342,82	0,00	496,63
[Mo <sub>6</sub> O <sub>20</sub> H <sub>4</sub> ]	5,53	292,95	10,10	508,98
[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	109,15	426,34	4,17	614,72
[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>2-</sup>	183,30	463,73	0,0328	665,42

A Tabela 3.4 reporta o momento de dipolo e as polarizabilidades dos polioxomolibdatos estudados neste trabalho. O momento de dipolo das espécies é diretamente afetado pela simetria da molécula na qual, quanto menor a simetria, maior seu valor. A polarizabilidade é influenciada por três fatores: (i) o número de unidades de molibdatos, aumenta com o número dessas unidades, (ii) a simetria, gera reduções significativas nesse valor e (iii) a carga do poliânion, aumenta a polarizabilidade dos polioxomolibdatos.

A polarizabilidade e momento de dipolo afetam, diretamente, moléculas menos simétricas, sendo um dos fatores que indicam a protonação e a posição desta. Assim, moléculas como o heptamolibdato tendem a alocar íons hidrogênio pela parte inferior de suas estruturas. Mantendo as ligações Mo-O na parte superior, por conseguinte a estabilizando.

### 3.2.2 Espectro na região do infravermelho IV

Na Figura 3.3(página 56) é apresentado os vários espectros na região do infravermelho calculados para todas as estruturas. Observa-se um comportamento análogo ao

observado no trabalho de Davantès<sup>[4]</sup>, na qual a espécie  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  possui uma banda característica em aproximadamente  $825\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento das estruturas, percebe-se o deslocamento dessa banda para  $850\text{ cm}^{-1}$ .

A espécie  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  apresenta bandas características de sua estrutura com um estiramento Mo-O interno em  $875\text{ cm}^{-1}$  e outra banda em  $775\text{ cm}^{-1}$  representando o estiramento Mo-O terminal.

A estrutura intermediária  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  possui duas bandas características semelhantes à espécie  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Contudo, o estiramento Mo-O terminais dividido em dois tipos: um estiramento em  $750\text{ cm}^{-1}$  representando a ligação Mo-O terminais da molécula. E uma banda centrada em  $800\text{ cm}^{-1}$  representando a ligação Mo-O ao molibdênio central.

A estrutura  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , apresenta 3 estiramentos característicos, em que dois deles na região de  $800\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ , representa as ligações Mo-O internas. O estiramento menor desses dois é referente à ligação Mo-O onde o oxigênio está ligado a 3 Molibdênios. A terceira banda é referente às ligações Mo-O terminais. As intensidades neste caso representam a o numero de estiramentos deste tipo de ligação, portanto o menor estiramento é referente ao oxigênio realizando três ligações.

O espectro do pentamolibdato  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$ , apresenta picos semelhantes aos observados na espécie  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , porém de intensidade maior e deslocados para menores valores de número de onda ( $-25\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro. Como apresenta um maior numero de estiramentos essa molécula possui um maior numero de graus de liberdade, por conseguinte aumentando sua intensidade. Assim como um número de tipo de ligação repetido.

O espectro do hexamolibdato é semelhante ao espectro do heptamolibdato, porém com bandas deslocadas de  $\pm 40\text{ cm}^{-1}$ . Essa espécie é dificilmente identificada sendo também uma estrutura intermediária para as estruturas posteriores. Sua intensidade é ligeiramente maior devido ao número de ligação repetidas e uma quantidade reduzida de diferentes tipos de ligação.

A estrutura do heptamolibdato possui uma série de estiramentos em que os 3 principais são observados no trabalho de Davantès<sup>[4]</sup>. Esses são próximos ao descrito neste trabalho com um desvio de aproximadamente  $20\text{ cm}^{-1}$  para menores valores de número de onda.

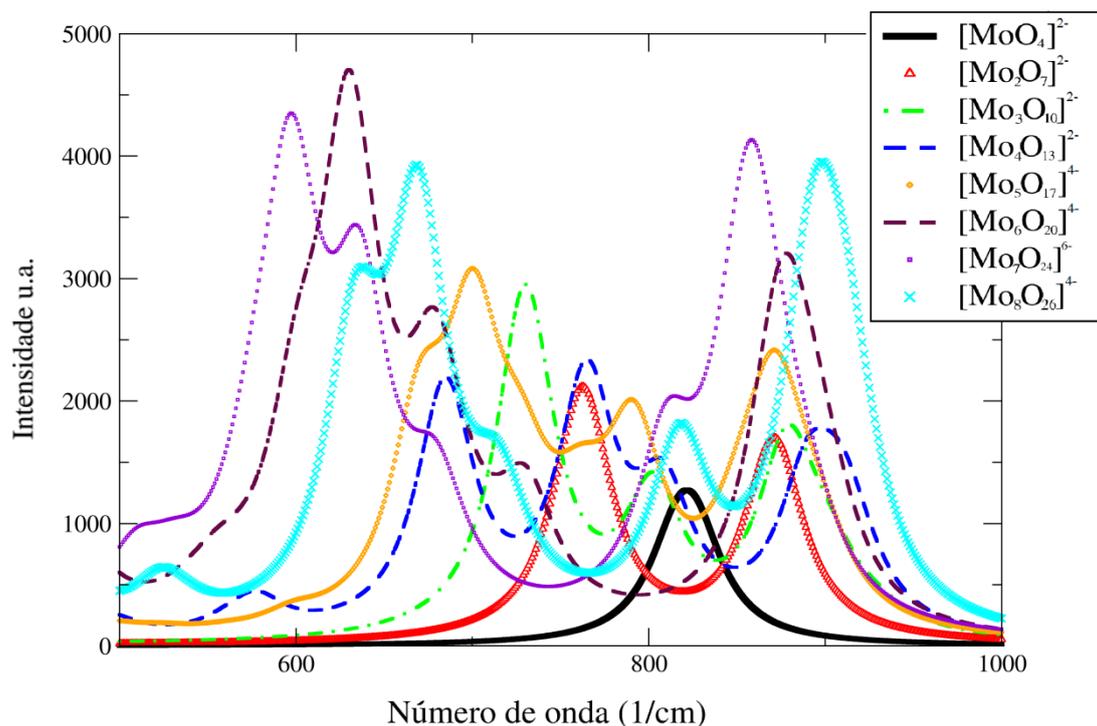


Figura 3.3: Espectros de infravermelho teóricos para espécies estáveis. Cada uma das curvas representam as moléculas, sendo estas: (1) Preta para  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , (2) Vermelha  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ , (3) Verde  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ , (4) Azul  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , (5) Amarela  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$ , (6) Marrom  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ , (7) Violeta  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  e (8) Ciano  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . Adaptado de Steffler *et al.*<sup>[17]</sup>.

O espectro na região do infravermelho do octamolibdato descrito na Figura 3.3 apresenta os estiramentos semelhantes ao observado no trabalho de Davantès *et al.*<sup>[4]</sup>, com diferenças de  $40 \text{ cm}^{-1}$  para os valores de número de onda. O comportamento do espectro em relação ao anterior (heptamolibdato) no mecanismo é alterado pela conformação da molécula.

Outro padrão observado no espectro da região do infravermelho é o seu desdobramento em duas bandas, atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos envolvendo a ligação Mo-O quando comparado ao espectro do  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ .

Observa-se o deslocamento de uma das bandas dos polioxometalatos para valores menores de número de onda até a espécie  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . Com a formação do octamolibdato,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , a estrutura se torna fechada e simétrica levando ao

deslocamento da banda para a direita em direção a valores maiores de número de onda indicando que as ligações M-O ficaram mais fortes .

Os espectros  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  e  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  são análogos pelas estruturas das duas moléculas, pois o octamolibdato é dois discos de  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  sobrepostos. As únicas diferenças, nesse caso é a presença de um estiramento de frequência menor próximo à banda principal. Referente a conexão entre os discos de  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  que apresentam uma alteração de simetria. Na próxima subseção serão discutidas as reações de formação dos diferentes polioxomolibdatos.

### 3.2.3 Mecanismos de formação dos polioxomolibdatos

Na Tabela 3.5, são reportadas as constantes de formação de alguns polioxomolibdatos e de suas espécies protonadas. O  $pK_a$  das espécies protonadas varia de 3,20 a 5,37<sup>[18]</sup>. Isso implica que na faixa de pH 3 – 6 as espécies protonadas estão presentes em equilíbrio no meio aquoso.

Tabela 3.5: Constantes de formação e de desprotonação do octamolibdato proposto por Torres<sup>[18]</sup>.

Equilíbrio	$\text{Log}_{10}K$	$pK_a$
$[\text{MoO}_4]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{MoO}_4\text{H}]^- + \text{H}_2\text{O}$	3,9	3,9
$7[\text{MoO}_4]^{2-} + 8\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + 12\text{H}_2\text{O}$	53,3	-
$7[\text{MoO}_4]^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-} + 13\text{H}_2\text{O}$	58,8	5,47
$7[\text{MoO}_4]^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + 14\text{H}_2\text{O}$	63,2	4,43
$7[\text{MoO}_4]^{2-} + 11\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-} + 15\text{H}_2\text{O}$	66,4	3,20
$8[\text{MoO}_4]^{2-} + 12\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 18\text{H}_2\text{O}$	75,0	-

O  $pK_a$  da espécie  $[\text{MoO}_4\text{H}]^-$  é cerca de 3,9; indicando que essa espécie também está presente na solução nessa faixa de pH. Essa espécie é bem definida na literatura<sup>[4, 18]</sup>, portanto também será utilizada como reagente nas reações de formação dos polioxomolibdatos.

A Tabela 3.5 mostra as constantes de formação do hepta- e octamolibdato. Porém, as constantes de formação de espécies intermediárias entre  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  e o heptamolibdato não foram ainda determinadas. Há uma dificuldade grande nessa determinação experimental, pois, nas condições de síntese, muitas espécies estão em equilíbrio simultaneamente. O equilíbrio é delicado e pode ser perturbado facilmente levando a formação de outras espécies.

A Tabela 3.6 representa as energias relativas de formação de polioxomolibdatos seguindo diferentes canais de reações na presença de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A formação dos polioxomolibdatos ocorre em *pH* baixo, com alta concentração hidrogeniônica (por volta de  $[\text{H}^+]=10^{-1}$  mol/L). Nessas condições, a participação da espécie  $\text{H}_3\text{O}^+$  nas reações de formação dos polioxomolibdatos é facilitada. Além disso, o *pKa* das espécies  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  e  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  é relativamente alto ( $\sim 3 - 5$ ), sugerindo que essas espécies possam estar protonadas em *pH* baixo.

Tabela 3.6: Energias Livres de Gibbs para as reações de formação de polioxomolibdatos no nível PBE/PCM\*.

Espécie	Equação Química	Energia relativa $\Delta G$ em kcal/mol
$[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$		
(1)	$[\text{MoO}_4]^{2-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-108,8
(2)	$2[\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-116,5
(3)	$2[\text{MoO}_4\text{H}]^{1-} \rightarrow [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-101,0
$[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$		
(4)	$[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-93,1
(5)	$[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-85,4
$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$		
(6)	$2[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-73,9
(7)	$[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-97,3
(8)	$[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{MoO}_4\text{H}]^- \rightarrow [\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-89,6
$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$		
(9)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$	-2,4
(10)	$[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$	16,7
$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-}$		
(11)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-47,8
(12)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-}$	-40,5
(13)	$[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-29,0
$[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$		
(14)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-15,3
(15)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-63,1
$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$		

(16)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-} + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$	-39,1
(17)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-99,8
(18)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-92,1
(19)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-54,5
(20)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	-46,8
(21)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$	14,2
(22)	$2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$	10,0
<b><math>[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}</math></b>		
(23)	$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-91,1
(24)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-54,4
<b><math>[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}</math></b>		
(25)	$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	7,73
(26)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	24,4
<b><math>[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-}</math></b>		
(27)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-} + \text{H}_2\text{O}$	-44,4
(28)	$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-}$	-65,4
(29)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-} + \text{H}_2\text{O}$	-20,0
(30)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-}$	25,2
<b><math>[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-}</math></b>		
(31)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	-36,4
(32)	$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-73,1
(33)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-56,4
(34)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	-11,0
(35)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-}$	4,5
(36)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-}$	34,4
<b><math>[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-}</math></b>		
(37)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-2,4
(38)	$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + [\text{MoO}_4\text{H}]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-75,6
(39)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-58,9
(40)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-13,6
(41)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-}$	1,7
(42)	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} + [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-}$	31,7
<b><math>[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}</math></b>		
(43)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-111,5
(44)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-114,0
(45)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-150,4
(46)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-194,9
(47)	$[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-} + [\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-70,6
(48)	$2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	17,4
(49)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-} + [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-77,3
(50)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-} + [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-30,0
(51)	$[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-} + [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	-16,7
(52)	$[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-} + [\text{MoO}_4]^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-95,9

\* Estes resultados foram publicados, veja referência<sup>[17]</sup>.

A formação da espécie  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  ocorre preferencialmente a partir da reação de duas espécies  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  (equação química (2) da Tabela 3.5) com uma variação de energia de  $-116,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , o que é cerca de  $8 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais favorável que os outros caminhos investigados neste trabalho. A espécie  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  é formada preferencialmente a partir do  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  e  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  na presença de 2 íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  com energia de reação de  $-93,1 \text{ kcal/mol}$ .

Três caminhos de formação da espécie  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  podem ser observados na Tabela 3.6. No primeiro, duas moléculas das espécies  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  são os reagentes e a energia de formação é de  $-73,9 \text{ kcal/mol}$ . O segundo caminho considera as espécies  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  e  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  como reagentes, levando a energia de reação de aproximadamente  $-97,3 \text{ kcal/mol}$ . O terceiro mecanismo é o mesmo do segundo, porém com o monomolibdato protonado, assim é o mesmo mecanismo. Portanto, espera-se que com a formação do  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  os dois caminhos sejam favorecidos seja na formação direta do  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  ou passando pela formação do  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ .

O  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  pode também reagir com o  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  para formar o  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$ . A reação é endergônica, com variação de energia por volta de  $16,7 \text{ kcal/mol}$ . A outra possibilidade é a formação do  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$  a partir das espécies  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  e  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ . A energia de reação é  $-2,4 \text{ kcal/mol}$ . Em que no segundo caso é suavemente favorecido, que pelo desvio do erro pode levar o processo a ser exotermico dificultando a formação deste composto por esta reação.

A formação da espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$  é pouco favorecida em relação a espécie  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ . Além disso, é termodinamicamente favorável a reação desta espécie com  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  ou com sua espécie protonada para formar a espécie  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ , com energia de reação de aproximadamente (mais exotérmica)  $-100 \text{ kcal/mol}$ . Isso indica, que, do ponto de vista termodinâmico, a formação da espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$  não é favorecida.

A espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$  tem sua formação favorecida, conforme representado pela Equação (15) que é um processo de condensação, sua energia de reação é de  $-63,1 \text{ kcal/mol}$ , que favorece diretamente esta reação e formação desta espécie. Essa espécie foi observada nos trabalhos de Villà-Nadal *et al.*<sup>[19]</sup> e outros autores<sup>[26, 27]</sup>, portanto pode ser um indicativo de um melhor caminho de reação e formação do hepta- e octamolibdato.

A formação da espécie  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$  e suas formas protonadas não é favorável a partir do

$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$  e  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Ou seja, a formação da espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$ , que é pouco favorecida, não é necessária para a formação do heptamolibdato. Por outro lado, a formação do hexamolibdato,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ . É favorecido conforme representado pela equação (17), levando diretamente a formação da espécie  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$ , que apresenta uma estrutura semelhante ao heptamolibdato.

A espécie  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$  é também formada pelo processo de condensação de água descrito pela equação (23), em que sua energia de reação é estimada em -91,1 kcal/mol. Sua formação se mostrou mais estável e detectável pela espectroscopia  $^{17}\text{O}$  RMN<sup>[22, 23]</sup>.

O efeito da protonação para a manutenção da estrutura é importante na estrutura do heptamolibdato diprotonado,  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-}$ . Esta estrutura também apresenta, como caminho de reação, a protonação de uma estrutura anterior como reação preferencial, Equação (32). As demais são apenas inclusões da protonação direta. Com a segunda protonação, a molécula recupera a simetria  $\text{C}_{2v}$  que garante sua elevada estabilidade, por consequência a reação de formação é favorecida.

A formação do heptamolibdato triprotonado  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-}$ , descrito pela equação (38), é bastante dificultada pela quebra de simetria e pelo excesso de protonações na estrutura. O caminho de reação representado pela equação (41) é impossibilitado de ocorrer por ter um balanço energético positivo, assim como apresenta a formação de  $\text{H}_2$ , que é impossibilitada pelo meio de reação.

A reação de formação do octamolibdato ocorre preferencialmente pela reação representada pela equação (52), por ser a mais estável termodinamicamente e também pelo produto  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$  ser o de maior possibilidade de formação. As demais reações para a formação do octamolibdato são menos favorecidas tanto por exigir reagentes mais escassos no meio de reação (reações (43), (44), (45) e (46)), bem como a estabilidade termodinâmica (reações (47), (48), (49), (50) e (51)).

As reações envolvendo o octamolibdato terminam com a desprotonação da estrutura, mesmo com o baixo pH do meio por volta de 2. A manutenção da estrutura está relacionada com o fator da carga superficial, pois essa estrutura tem uma carga menor que o heptamolibdato, assim justifica o mecanismo de formação. Na próxima subseção serão reportados os canais de formação mais prováveis do octamolibdato.

### 3.2.4 Canais de formação de polioxomolibdatos

As reações de formação de polioxometalatos contendo de 2 a 8 unidades de molibdatos nos permitem propor um sistema de canais de formação do octamolibdato (Figura 3.4). Inicialmente duas unidades de  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  são agregadas através de ataque ácido formando  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  pelo processo de condensação de água. Partindo desta última espécie as estruturas  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  e  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  podem ser formadas. De acordo com os cálculos, a formação mais favorável ocorre pela obtenção prévia da estrutura  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ , com posterior formulação da espécie  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , também pelos métodos de agregação do monomolibdato pelo processo de condensação de água. As simulações indicam que a formação da espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$ , é menos favorável que sua estrutura protonada  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-}$ . Essa espécie converte-se favoravelmente na espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$ , que é justificado pelos dados experimentais de Villa-Nadal *et al.*<sup>[19, 26, 27]</sup>. Portanto a formação da estrutura  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$  passa a ser favorecida com a espécie  $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$  como intermediário.

Diferentes espécies com 7 unidades de molibdatos podem ser formados a partir das reações propostas. Os cálculos de estabilidade mostraram que a  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  completamente desprotonada não apresenta formação favorável. Em baixas concentrações de  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , somente as espécies protonadas ( $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-}$  e  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_3]^{3-}$ ) apresentaram obtenção favorável, contudo em altas concentrações as espécies ( $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ,  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}]^{5-}$  e  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ ) são favoráveis como observado por Davàntes *et al.*<sup>[4]</sup>.

Uma alternativa para a formação de estruturas foi proposta (e reportado em nosso artigo Steffler *et al.*<sup>[17]</sup>), em que as espécies  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$  e  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$  podem ser formadas em baixas concentrações nessa faixa de pH, como intermediários para a formação do octamolibdato. A espécie  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}]^{4-}$  se mostrou estável e pode ser considerada uma forma análoga a  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2]^{4-}$ .

Vale salientar que essa discussão baseou-se no fato de que a reação ocorre em pH baixo e a concentração hidrogeniônica é alta. Efeitos cinéticos é outro ponto importante que

não foram incluídos neste trabalho e podem alterar a formação de cada uma das espécies. Tais efeitos devem modificar sobremaneira os valores absolutos das energias, mas não alteram as principais conclusões deste trabalho.

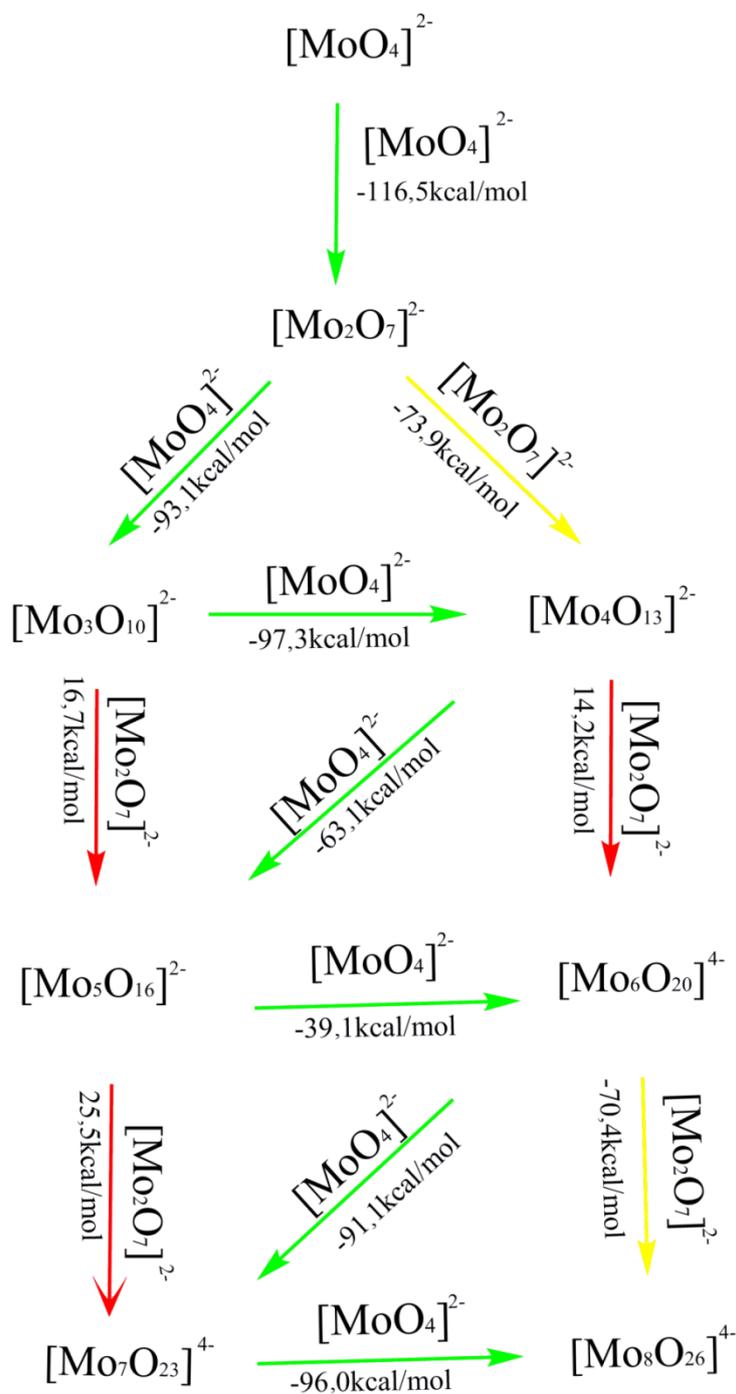


Figura 3.4: Esquema de formação dos polioxomolibdatos, onde muitos dos caminhos são justificáveis pelo meio reacional adaptado de Steffler *et al.*<sup>[17]</sup>. Em que as setas verdes indicam o canal de formação mais favorável, a seta amarela um caminho

possível, porém menos favorável e a seta vermelha um caminho desfavorecido termodinamicamente.

### 3.3 Considerações finais

As principais estruturas dos polioxomolibdatos com até 8 átomos de molibdênio foram calculadas. A inclusão dos efeitos de solvente por meio do método do contínuo é importante para garantir a estrutura adequada das espécies. A análise vibracional mostra um deslocamento das bandas na faixa de  $800\text{ cm}^{-1}$  para maiores valores de número de onda, em acordo com dados experimentais mostrados por Davantès *et al.*<sup>[4]</sup>. Cálculos termodinâmicos das possíveis reações de formação dos polioxomolibdatos a partir do  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  foram realizados.

Os diagramas de especiação química para os molibdatos Mo (VI) são dependentes do pH, força iônica e concentração dos íons  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  [2, 3, 17, 22]. Dependendo destas condições, a espécie  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  é dominante em condições próximas a neutralidade e forma estruturas com 7 ou 8 unidades de molibdatos com diferentes estados de protonação<sup>[2, 3, 17, 22]</sup>.

$[\text{MoO}_4]^{2-}$  é o principal bloco de construção e reações mais favoráveis envolvem esta molécula. A reação principal na formação de polioxomolibdatos frequentemente é acompanhada por mecanismos de agregação e condensação de água. Um cuidadoso balanço entre concentração, pH e força iônica pode favorecer um mecanismo de reação em detrimento de outro alterando completamente os resultados obtidos.

### 3.4 Bibliografia

- [1] Cindric, M.; Veksli, Z.; Kamenar, B. *Polyoxomolybdates and Polyoxomolybdovanadates - from Structure to Functions: Recent Results*. **Croatica Chemica Acta**, 82, 2, 345-362, **2009**.
- [2] Courcot, B.; Bridgeman, A. J. *Structural and vibrational study of  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  and  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$* . **J Phys Chem A**, 113, 39, 10540-8, **2009**.

- [3] Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. *Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media. Formation constants and thermodynamic quantities*. **Inorganica Chimica Acta**, 331, 322-329, **2002**.
- [4] Davantes, A.; Lefevre, G. *In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides*. **Journal of Physical Chemistry A**, 117, 48, 12922-12929, **2013**.
- [5] Evans, H. T.; Gatehouse, B. M. *Crystal-Structure of Heptamolybdate(VI) (Paramolybdate) Ion,  $[MO_7O_{24}]^{6-}$ , in Ammonium and Potassium Tetrahydrate Salts*. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, 6, 505-514, **1975**.
- [6] Guo, J.; Zhao, Y.; Zhao, J.; Wu, J.; Song, Y.; Tan, Y.; Wang, F.; Hao, X.; Lu, Y.; Bao, F. *Aqueous Crystallization Strategy for Metastable  $h$ - $MoO_3$  Crystals with Polyvinylpyrrolidone Induction*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 21, 3322-3329, **2014**.
- [7] Hakouk, K.; Deniard, P.; Lajaunie, L.; Guillot-Deudon, C.; Harel, S.; Wang, Z.; Huang, B.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Jobic, S.; Dessapt, R. *Novel Soft-Chemistry Route of  $Ag_2Mo_3O_{10}$  center dot  $2H_{2O}$  Nanowires and in Situ Photogeneration of a  $Ag@Ag_2Mo_3O_{10}$  center dot  $2H_{2O}$  Plasmonic Heterostructure*. **Inorganic Chemistry**, 52, 11, 6440-6449, **2013**.
- [8] Hou, Y.; Zakharov, L. N.; Nyman, M. *Observing Assembly of Complex Inorganic Materials from Polyoxometalate Building Blocks*. **Journal of the American Chemical Society**, 135, 44, 16651-16657, **2013**.
- [9] Hubbard, D. J.; Johnston, A. R.; Casalongue, H. S.; Sarjeant, A. N.; Norquist, A. J. *Synthetic approaches for noncentrosymmetric molybdates*. **Inorganic Chemistry**, 47, 19, 8518-8525, **2008**.
- [10] Jonca, J.; Barus, C.; Giraud, W.; Thouron, D.; Garcon, V.; Comtat, M. *Electrochemical Behaviour of Isopoly- and Heteropolyoxomolybdates Formed During Anodic Oxidation of Molybdenum in Seawater*. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 8, 7325-7348, **2012**.
- [11] Katsoulis, D. E. *A survey of applications of polyoxometalates*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 359-387, **1998**.
- [12] Krishnan, C. V.; Garnett, M.; Hsiao, B.; Chu, B. *Electrochemical measurements of isopolyoxomolybdates: 1. pH dependent behavior of sodium molybdate*. **International Journal of Electrochemical Science**, 2, 1, 29-51, **2007**.

- [13] Müller, A.; Serain, C. *Soluble Molybdenum Blues “des Pudels Kern”*. **Accounts of Chemical Research**, 33, 1, 2-10, **2000**.
- [14] Noack, J.; Rosowski, F.; Schloegl, R.; Trunschke, A. *Speciation of Molybdates under Hydrothermal Conditions*. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, 640, 14, 2730-2736, **2014**.
- [15] Pope, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Springer Verlag, **1983**.
- [16] Roman, P.; Gutierrezorrilla, J. M.; Martinezripoll, M.; Garciblanco, S. *Synthesis, Structure and Bonding of 2-Aminopyridinium Heptamolybdate Trihydrate*. **Transition Metal Chemistry**, 11, 4, 143-150, **1986**.
- [17] Steffler, F.; de Lima, G. F.; Duarte, H. A. *Polyoxomolybdate formation – A thermodynamic analysis from density functional/PCM calculations*. **Chemical Physics Letters**, 669, 104-109, **2017**.
- [18] Torres, J.; Gonzatto, L.; Peinado, G.; Kremer, C.; Kremer, E. *Interaction of Molybdenum(VI) Oxyanions with +2 Metal Cations*. **Journal of Solution Chemistry**, 43, 9-10, 1687-1700, **2014**.
- [19] Vila-Nadal, L.; Wilson, E. F.; Miras, H. N.; Rodriguez-Forteza, A.; Cronin, L.; Poblet, J. M. *Combined Theoretical and Mass Spectrometry Study of the Formation-Fragmentation of Small Polyoxomolybdates*. **Inorganic Chemistry**, 50, 16, 7811-7819, **2011**.
- [20] Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. *Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions*. **Chemical reviews**, 115, 11, 4893-4962, **2015**.
- [21] Wei, J.; Yang, L.; Ma, P.; Wang, J.; Niu, J. *A Series of Multi-Dimensional Lanthanide-Containing Peroxoisopolymolybdates*. **Crystal Growth & Design**, 13, 8, 3554-3560, **2013**.
- [22] Y. Sasaki, L. G. S. *On Equilibria in Polimolibdate Solutions*. **Acta Chemica Scandinavica**, 18, 1014, **1964**.
- [23] Yamase, T. *Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 307-325, **1998**.
- [24] Zheng, Y.; Liu, J.; Yang, X.; Wang, J. *Interaction between phosphomolybdic anion and imidazolium cation in polyoxometalates-based ionic liquids: a quantum mechanics study*. **Journal of molecular modeling**, 20, 11, 2495, **2014**.
- [25] Li, F.; Hu, X.; Sa, R.; Niu, L. *Molecular orbital closed loops analysis of the third-order NLO response of polyanion  $[M_8O_{26}]^{4-}$  ( $M = Cr, Mo, W$ ): a TDDFT study*. **Structural Chemistry**, 25, 2, 539-549, **2014**.

- [26] Vila-Nadal, L.; Mitchell, S. G.; Rodríguez-Forteza, A.; Miras, H. N.; Cronin, L.; Poblet, J. M. *Connecting theory with experiment to understand the initial nucleation steps of heteropolyoxometalate clusters*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 13, 45, 20136-20145, **2011**.
- [27] Vilà-Nadal, L.; Rodríguez-Forteza, A.; Yan, L.-K.; Wilson, E. F.; Cronin, L.; Poblet, J. M. *Nucleation Mechanisms of Molecular Oxides: A Study of the Assembly–Dissassembly of  $[W_6O_{19}]^{2-}$  by Theory and Mass Spectrometry*. **Angewandte Chemie International Edition**, 48, 30, 5452-5456, **2009**.
- [28] Courcot, B.; Bridgeman, A. J. *Structural and Vibrational Study of  $Mo_7O_{24}^{(6-)}$  and  $W_7O_{24}^{(6-)}$* . **Journal of Physical Chemistry A**, 113, 39, 10540-10548, **2009**.
- [29] Ouahab, L.; Golhen, S.; Yoshida, Y.; Saito, G. *One dimensional face-to-face stacking of Anderson-Evans  $Cr(OH)_{(6)}Mo_6O_{18}^{(3-)}$  polyoxometalate anion: synthesis, structure, and physical properties of  $(BEDT-TTF)_{(4)}Cr(OH)_{(6)}Mo_6O_{18}$  center dot  $2H(2)O$* . **Journal of Cluster Science**, 14, 3, 193-204, **2003**.
- [30] Koester, A. M.; Flores, R.; Geudtner, G.; Goursot, A.; Heine, T.; Patchkovskii, S.; Reveles, J. U.; Vela, A.; Salahub, D. R. *deMon vs. 1.1*, NRC: Ottawa, Canada, **2004**.
- [31] Stoll, H.; Szentpaly, L. V.; Fuentealba, P.; Flad, J.; Dolg, M.; Fraschio, F. X.; Schwerdtfeger, P.; Igel, G.; Preuss, H. *Pseudopotential Calculations including Core-Valence Correlation - Alkali and Noble-Metal Compounds*. **International Journal of Quantum Chemistry**, 26, 5, 725-727, **1984**.
- [32] Davidson, E. R.; Feller, D. *Basis Set Selection for Molecular Calculations*. **Chemical Reviews**, 86, 4, 681-696, **1986**.
- [33] Khattri, S. K. *Grid generation and adaptation by functionals*. **Computational & Applied Mathematics**, 26, 2, 235-249, **2007**.
- [34] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized gradient approximation made simple*. **Physical Review Letters**, 77, 18, 3865-3868, **1996**.
- [35] A.M. Koster, G. G., P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, and D.R. Salahub *Demon-2K version 3*, **2011**.
- [36] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida,

M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

[37] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum - A Direct Utilization of Ab Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects*. **Chemical Physics**, 55, 1, 117-129, **1981**.

[38] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals*. **Journal of Chemical Physics**, 82, 1, 299-310, **1985**.

[39] Dunning, T. H. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. **The Journal of Chemical Physics**, 90, 2, 1007-1023, **1989**.

[40] Pope, M. T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1983**. 180.

[41] Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G. *Structure and bonding in dinuclear oxoanions of V, Nb, Ta, Mo, and W*. **Journal of Physical Chemistry A**, 105, 29, 7111-7117, **2001**.

[42] Mac-Leod Carey, D.; Munoz-Castro, A.; Bustos, C. J.; Manriquez, J. M.; Arratia-Perez, R.  *$\pi$ -donor/acceptor effect on lindqvist type polyoxomolibdates because of various multiple-bonded nitrogenous ligands*. **Journal of Physical Chemistry A**, 111, 28, 6563-6567, **2007**.

## Capítulo 4

### Heteropoliânions tipo Keggin

Polioxometalatos (POMs) são um subgrupo de compostos inorgânicos, caracterizados pela formação de estruturas poliédricas em conjunto com o oxigênio, comumente nas morfologias tetraédrica e octaédrica<sup>[1]</sup>. Os polioxometalatos como campo de estudo são proeminentes no desenvolvimento de materiais baseados em estruturas moleculares, permitindo aplicações em nanociência e nanotecnologia<sup>[2-13]</sup>. Esses materiais são divididos em isopoliânions e heteropoliânions. O primeiro corresponde a um sistema de metal óxido com um tipo de metal. Essas estruturas são blocos de construção para grandes moléculas. Heteropoliânions são um sistema metal óxido com um heteroátomo que garante diferentes propriedades e uma elevada estabilidade<sup>[4-13]</sup>. Heteropoliânions e isopoliânions podem apresentar um elemento adendo que permite a formação de polímeros inorgânicos ou em troca de um elemento em sua casca metálica<sup>[14]</sup>.

O primeiro polioxometalato sintetizado foi o fosfomolibdato por Berzelius no ano de 1826. Esse foi o primeiro exemplo da classe de estruturas do tipo Keggin<sup>[3]</sup>. Sendo amplamente estudado<sup>[6]</sup> e considerado o que apresenta um grande potencial em aplicações tecnológicas<sup>[15]</sup>, como bloco de construção para grandes estruturas<sup>[16]</sup> incluindo eletrofotocatalise<sup>[17-20]</sup>.

As estruturas do tipo Keggin do grupo 6 (Mo e W) apresentaram um rápido desenvolvimento devido a sua estabilidade e robustez em meio ácido ( $\text{pH} < 7$ ), condições simples de síntese e de fácil identificação por métodos como difração de Raios-X<sup>[4-13]</sup>. Polioxometalatos do tipo Keggin possuem como estrutura base uma estrutura do tipo gaiola do oxoácido podendo apresentar diferentes metais como molibdênio, tungstênio, nióbio, ferro e alumínio e um núcleo com um heteroátomo, como representado na Figura 4.1(página 70). Espécies químicas do tipo Keggin do grupo 6 agem como reservatórios de carga, mantendo o caráter ácido do heteroátomo, entretanto suavizando seu comportamento corrosivo<sup>[4-13]</sup>. Muitos isômeros dessa

estrutura são possíveis pela rotação dos 3 octaedros terminais e são classificados como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ <sup>[21]</sup>. Polioxometalatos apresentam um largo *gap* de energia, na faixa de 3 até 5 eV na região do UV-Vis<sup>[9, 12, 15, 16, 20, 22-29]</sup>.

Na última década, estruturas do tipo Keggin contendo nióbio como metal principal foram obtidas. Essas estruturas são sintetizadas em meio básico com uma faixa de pH em 10.5 até 12, com o nióbio apresentando um número de oxidação +5<sup>[6, 9, 10, 14, 23, 30-33]</sup>. Essas espécies podem manter uma alta carga negativa e apresentam aplicações promissoras em catálise básica e na construção de diversos sólidos<sup>[6, 9, 10, 14, 23, 30-33]</sup>.

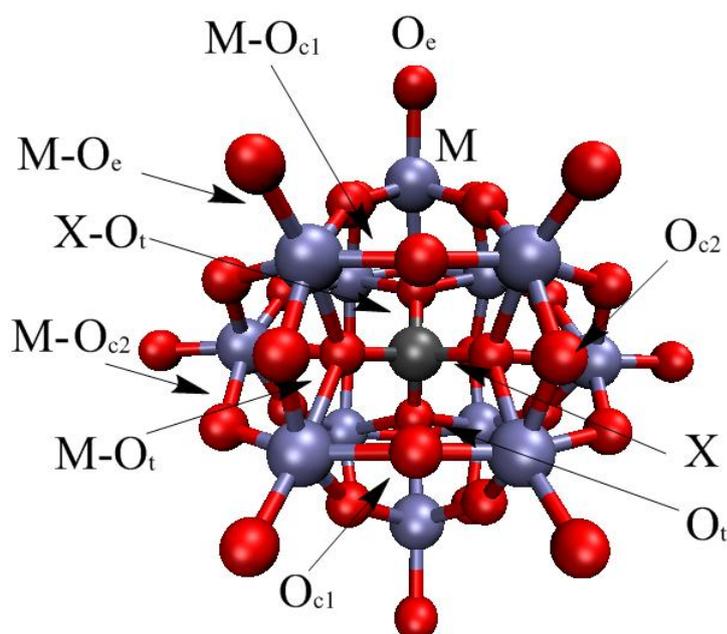


Figura 4.1: Representação de um heteropoliânion tipo Keggin em que:  $M-O_e$  é a ligação metal oxigênio externo,  $M-O_{c1}$  e  $M-O_{c2}$  são as ligações metal oxigênio coordenadas a gaiola,  $M-O_t$  é a ligação entre o metal principal e o oxigênio interno e  $X-O_t$  é a ligação elemento secundário e o oxigênio interno. As esferas prata são o elemento principal M, a esfera cinza escura é o elemento secundário X e as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio  $O_{c1}$ ,  $O_{c2}$ ,  $O_e$  e  $O_t$ .

Nyman *et al.*<sup>[31]</sup>, em 2002, foram pioneiros na síntese de polioxoniobatos do tipo Keggin e no isolamento de sua estrutura para identificação. Em seu trabalho, eles descreveram a obtenção de uma cadeia linear de polioxoniobatos, especialmente com os heteroátomos de Si e Ge, sendo esta caracterizada por difração de raios-X e espectros RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

Ge *et al.*<sup>[23]</sup>, aplicaram um polioxoniobato do tipo Keggin na catálise de reações de cicloadição de CO<sub>2</sub> e condensação de Knoevenagel. A reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> é aplicável em química verde por remover o CO<sub>2</sub> da atmosfera e também em reações de química orgânica por promover a formação de produtos com elevado valor agregado. A condensação de Knoevenagel é aplicável com um propósito parecido à reação anterior. Ambas as reações são realizadas em meio básico e apresentam uma baixa taxa de conversão sem um catalisador apropriado. Os polioxoniobatos do tipo Keggin se mostraram uma alternativa na catálise dessas reações por apresentar uma elevada taxa de conversão e seletividade. Nesse trabalho pioneiro, Ge *et al.*<sup>[23]</sup> mostraram que a basicidade pode ser associada à elevada carga negativa do heteropoliânion.

O ponto central em polioxometalatos do tipo Keggin para sua versatilidade reside em processos de transferência de carga, as quais promovem reações químicas, eletroquímica, fotoquímica e catálise. A abordagem a partir da *Time Dependent Density Functional Theory* (TDDFT) descreve estados excitados, a estrutura eletrônica e processos de transferência de carga em estruturas moleculares<sup>[25, 26, 34]</sup>. Essa abordagem é amplamente utilizada para descrever computacionalmente estes processos fotoquímicos.

Bagno *et al.*<sup>[25, 26]</sup> simularam os polioxometalatos ( $[W_6O_{19}]^{2-}$ ,  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  e  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ) com diferentes funcionais de XC e diferentes funções de base para determinar o melhor nível de cálculo utilizando TDDFT. Os autores utilizaram o método ZORA para incluir efeitos relativísticos e COSMO como método de solvatação para a acetonitrila, todos implementados no código ADF 2009<sup>[35]</sup>. Eles obtiveram energias de excitação em acordo com dados experimentais e concluíram que o melhor nível de cálculo é PBE0/TZVP para a descrição do espectro UV-Vis dos polioxometalatos. Bagno *et al.*<sup>[25, 26]</sup> utilizaram este nível de cálculo para descrever o espectro EPR da espécie  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ .

O entendimento das propriedades eletrônicas e geométricas dos polioxometalatos do tipo Keggin é importante e ajuda a vislumbrar aplicações em catálise e em reações fotoquímicas<sup>[16, 36]</sup>. Este trabalho tem por objetivo investigar a estrutura geométrica, propriedades vibracionais e eletrônicas dos polioxometalatos do tipo Keggin com elementos dos grupos 5 e 6, especificamente, com os heteroátomos P, As, Si e Ge.

## 4.1 Metodologia

As estruturas dos polioxometalatos do tipo Keggin foram otimizadas utilizando o código Gaussian 09<sup>[37]</sup>, com o funcional de troca e correlação PBE. Para o metal principal ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) foi utilizado o pseudopotencial LanL2DZ (*Los Alamos National Laboratory two double Zeta*), para os átomos de oxigênio e heteroátomos (P, As, Si e Ge) foram utilizados o conjunto de funções de base cc-PVDZ<sup>[38]</sup>.

O efeitos de solvente foram incluídos de maneira implícita por meio do método *polarizable continuum model* (PCM), considerando a constante dielétrica da acetonitrila ( $\epsilon=35,668$ ). Pois é um meio de síntese comum e estável desses polioxometalatos. As cavidades foram construídas utilizando um parâmetro alfa 1,2 radii. Uma vez que polioxoniobatos apresentam uma elevada carga negativa, foi aumentado o valor do parâmetro alfa em 1,4 para manter a carga dentro desta cavidade. O raio de Van der Waals foi definido em 1,8 gerando um raio atômico de 2,16 e 2,52 Å. Essa cavidade é em relação aos átomos externos da estrutura que a abriga a molécula<sup>[39-41]</sup>.

Para superar as dificuldades de convergência em função do aumento da carga negativa dos polioxoniobatos, foram protonados os oxigênio terminais com o intuito de neutralizar a maioria das cargas. Após a otimização de geometria, os íons hidrogênio foram removidos e a carga do POM restituída, e foram procedidos cálculos de frequência harmônica, com o intuito de confirmar se a estrutura encontra-se em um mínimo na superfície de energia potencial. Esta aproximação baseou-se no fato que polioxometalatos são moléculas de estrutura rígida, e não são observadas diferenças entre as diferentes formas carregadas e neutras (protonadas).

O potencial de ionização foi calculado avaliando a energia total no ponto de uma estrutura de camada fechada menos a energia da estrutura com um elétron removido.

Os cálculos envolvendo TDDFT foram realizados utilizando o funcional de XC híbrido CAM-B3LYP. Foi utilizado o pseudopotencial LaNL2DZ para metais pesados e o conjunto de funções de base cc-PVDZ para os átomos de oxigênio<sup>[42]</sup>. Foram escolhidos um total de 90 excitações, permitindo abranger a faixa de transições desejadas. O funcional de XC utilizado CAM-B3LYP realiza a correção assintótica do

potencial de XC e melhora os resultados para as transições eletrônicas. O efeito do funcional de XC, de acordo com Ulrich, pode ser descrito pela equação (4.1)<sup>[34]</sup>:

$$\Omega^{TDEXX} = \varepsilon_L^A + \varepsilon_H^D + \Delta_X^A - 1/R \quad (4.1)$$

Onde  $\Omega^{TDEXX}$  é a diferença Homo-Lumo corrigida pelo termo do funcional de troca exato dependente do tempo TDEXX,  $\varepsilon_L^A$  é o primeiro potencial de ionização,  $\varepsilon_H^D$  é a afinidade eletrônica,  $\Delta_X^A$  é a correção do termo de troca em processos de transferência de carga e  $1/R$  é o termo da correção da energia em longo alcance.<sup>[43, 44]</sup>

A análise *Natural Bonding Orbitals* (NBO) e *Natural Transition Orbitals* (NTO)<sup>[45]</sup> foi realizada com o intuito de verificar os processos de transferência de carga nos polioxometalatos e os sítios catalíticos.

## 4.2 Resultados e Discussão

As estruturas iniciais de cada polioxometalato do tipo  $\alpha$ -Keggin, foram retiradas dos dados cristalográficos 433268 e 1536203 disponíveis no *Crystallography open database*. Essas estruturas apresentam uma simetria  $T_d$  e foram utilizadas como protótipos substituindo o metal principal e o heteroátomo. Foi utilizado o isômero  $\alpha$ -Keggin por este ser o mais estável e robusto para todas as aplicações e majoritariamente obtido experimentalmente<sup>[46, 47]</sup>.

Nossos resultados indicam que o comprimento de ligação da gaiola dos polioxometalatos não depende do heteroátomo (Tabela 4.1, página 74). Para as estruturas Mo-POMs os comprimentos de ligação Mo–O<sub>c</sub> estão numa faixa de 2,07 a 1,84 Å. As estruturas W-POMs as ligações M–O<sub>c1</sub> e M–O<sub>c2</sub> estão em torno de 1,94 Å e para Nb-POMs, Nb–O<sub>c</sub> os comprimentos de ligação estão numa faixa de 2,07 a 1,91 Å. As ligações M–O<sub>e</sub> apresentam valores de aproximadamente 1,73 Å para todos Mo- e W-POMs investigados, enquanto que para Nb-POM a ligação é 0,2 Å maior, devido ao

método de otimização aplicado. A ligação  $M-O_t$  é mais sensível a presença do heteroátomo (Tabela 4.1, página 74). Entre os Mo-POMs, por exemplo, os valores variam em 2,40; 2,46; 2,33 e 2,33 Å com os heteroátomos As, P, Si e Ge, respectivamente. Para os W-POM, a ligação  $W-O_t$  é em torno de 2,3 Å com variação de 0,1 Å. O orbital p da ligação do Nb- $O_t$  o comprimento de ligação calculado é 2,35 Å com variação de somente 0,05 Å dependendo do heteroátomo.

Os cálculos envolvendo as estruturas  $[PNb_{12}O_{40}]^{15-}$  e  $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$  não convergiram, mesmo utilizando o método de otimização aqui proposto. Portanto suas propriedades não formam comparadas com as demais.

Tabela 4.1: Comprimentos de ligação de todos os heteropolianions do tipo Keggin, onde:  $M-O_e$  é a ligação metal oxigênio externo,  $M-O_{c1}$  e  $M-O_{c2}$  são as ligações metal oxigênio coordenadas a gaiola,  $M-O_t$  é a ligação entre o metal principal e o oxigênio interno e  $X-O_t$  é a ligação elemento secundário e o oxigênio interno. Os valores dos comprimentos de ligação são em Å.

Estrutura	$M-O_{c1}$	$M-O_{c2}$	$M-O_e$	$M-O_t$	$X-O_t$
$[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$	2,06	1,84	1,72	2,40	1,71
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	2,03	1,87	1,72	2,46	1,59
$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	2,05	1,84	1,73	2,33	1,68
$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$	2,07	1,84	1,73	2,33	1,76
$[AsW_{12}O_{40}]^{3-}$	1,93	-	1,72	2,37	1,70
$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	1,92	-	1,72	2,44	1,58
$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	1,94	-	1,73	2,35	1,67
$[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$	1,94	-	1,73	2,32	1,75
$[AsNb_{12}O_{40}]^{15-}$	2,07	1,91	1,95	2,40	1,73
$[GeNb_{12}O_{40}]^{16-}$	2,04	1,95	1,96	2,35	1,79

As (Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4; páginas 74 e 75) representam os principais estiramentos para polioxomolibdatos, polioxotungstatos e polioxoniobatos, respectivamente. Um bom acordo entre os valores de número de onda experimentais e calculados para os modos vibracionais foi observado, dentro da faixa de erro de  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ [21].

Os cálculos do espectro vibracional para cada POM do grupo 6 são mostrados nas Figuras (4.2 e 4.3; páginas 76 e 77). Estes exibem uma intensa banda entre 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação  $X-O_t$  [48]. Por outro lado, o estiramento em 400  $\text{cm}^{-1}$ , se mostrou característico de uma ligação metal oxigênio mais intensa em W-O do que no estiramento de Mo-O. O espectro vibracional de Mo-POM's e W-POM's são similares em picos principais numa mesma região.

Tabela 4.2: Valores dos números de onda e tipo de ligação envolvida nas estruturas dos polioxomolibdatos.

Estrutura	banda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação
[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	356	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	742	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	818	X-O <sub>t</sub>
	914	X-O <sub>t</sub>
[AsMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	352	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	732	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	828	X-O <sub>t</sub>
	940	X-O <sub>t</sub>
[GeMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	347	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	747	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	821	X-O <sub>t</sub>
	920	M-O <sub>e</sub>
[SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	349	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	742	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	845	X-O <sub>t</sub>
	920	M-O <sub>e</sub>

Tabela 4.3: Valores dos números de onda e tipo de ligação envolvida nas estruturas dos polioxotungstatos.

Estrutura	banda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação
[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	373	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	750	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e X-O <sub>t</sub>
	841	X-O <sub>t</sub>
	935	M-O <sub>e</sub>
[AsW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	368	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	731	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	840	X-O <sub>t</sub>
	954	M-O <sub>e</sub>
[GeW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	363	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	723	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	832	X-O <sub>t</sub>
	938	M-O <sub>e</sub>
[SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	370	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	736	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	834	X-O <sub>t</sub>
	873	X-O <sub>t</sub>
	939	M-O <sub>e</sub>

Tabela 4.4: Valores dos números de onda e tipo de ligação envolvida nas estruturas dos polioxoniobatos.

Estrutura	banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação
$[\text{AsNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$	422	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
	532	M-O <sub>e</sub>
	738	M-O <sub>t</sub>
	843	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>
$[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$	426	M-O <sub>c</sub> , M-O <sub>t</sub>
	542	M-O <sub>e</sub>
	752	M-O <sub>c1</sub> , M-O <sub>c2</sub> e M-O <sub>t</sub>
	835	M-O <sub>c1</sub> e M-O <sub>c2</sub>

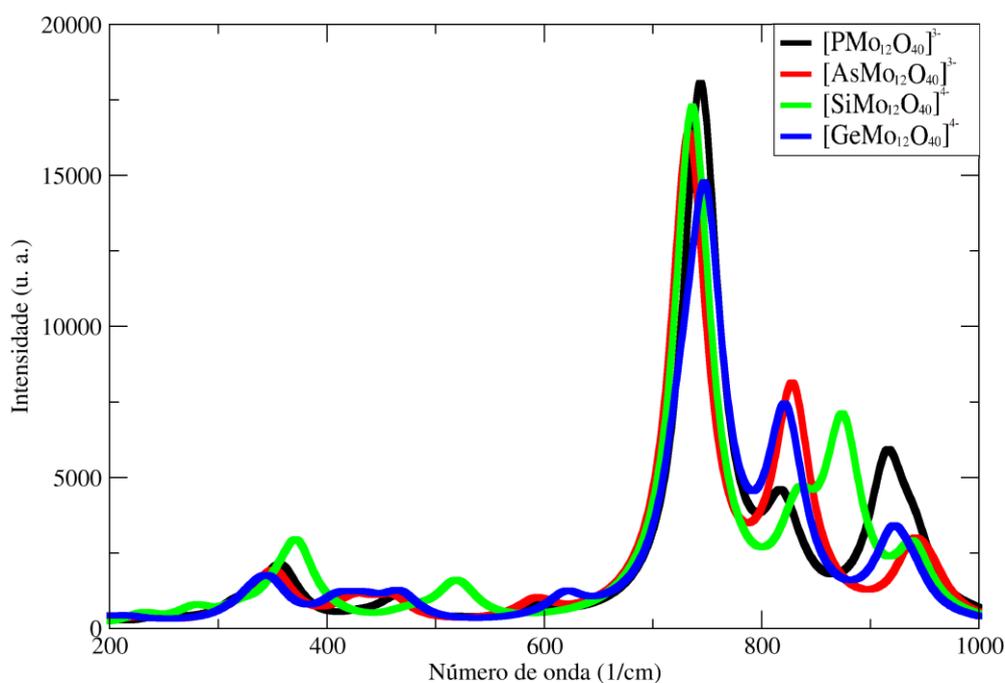


Figura 4.2: Espectro na região do infravermelho simulado de Polioxomolibdatos. Para a função Lorentziana utilizou-se o valor de  $20 \text{ cm}^{-1}$  para meia largura a meia altura.

O espectro na região do infravermelho de Nb-POM's (Figura 4.4, página 77) apresenta as bandas dos estiramentos localizados em diferentes regiões com diferentes intensidades. A maior diferença observada é no estiramento M-O<sub>c1</sub> e M-O<sub>c2</sub> do pico 550

$\text{cm}^{-1}$ , mais intenso nessas espécies que em outros polioxometalatos e um decréscimo do estiramento  $\text{M-O}_t$  no pico próximo a  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

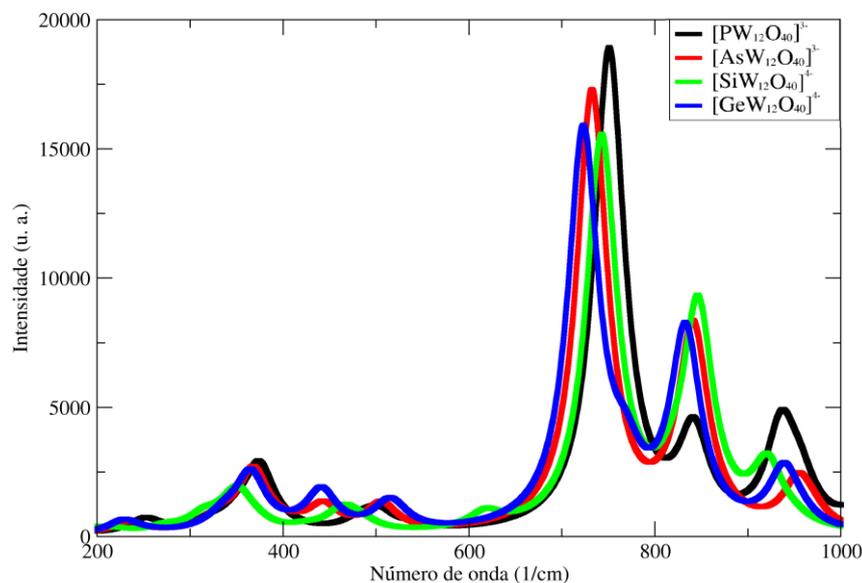


Figura 4.3: Espectro na região do infravermelho simulado de Polioxotungstatos. Para a função Lorentziana utilizou-se o valor de  $20 \text{ cm}^{-1}$  para meia largura a meia altura.

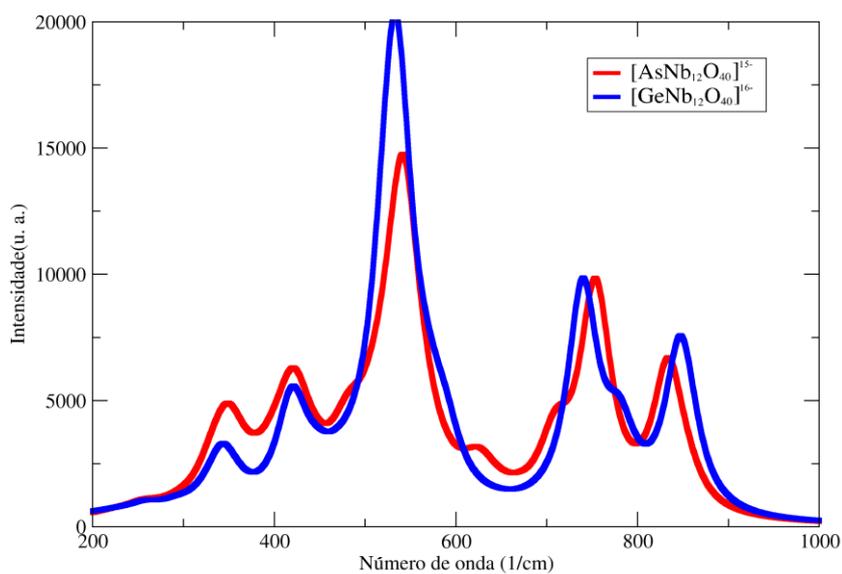


Figura 4.4: Espectro na região do infravermelho simulado de Polioxoniobatos. Para a função Lorentziana utilizou-se o valor de  $20 \text{ cm}^{-1}$  para meia largura a meia altura.

Na Tabela 4.5, são reportados os resultados do potencial de ionização calculados (IP) para as várias espécies de POMs. Mo-POMs e W-POMs apresentam elevados IPs, na ordem de 6 a 7 eV. Essa energia similar é devido em grande parte ao efeito de contração de lantanóides do W, o que torna o W-POM geometricamente e eletronicamente similar ao Mo-POM. Nb-POMs, de maneira geral, apresentam um baixo IP (cerca de 1,12 eV) devidamente explicado pela sua carga altamente negativa (-15 e -16) e por cada metal apresentar um raio atômico próximo aos do observado para o grupo 6.

Tabela 4.5: Potenciais de ionização (IP) de todos os polioxometalatos estudados.

Estrutura	Potencial de ionização (eV)
$[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	6,84
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	6,82
$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	6,37
$[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	7,20
$[\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	7,04
$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	7,02
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	7,09
$[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	6,98
$[\text{AsNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$	1,12
$[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$	2,38

As cargas NBO foram calculadas com o intuito de entender a basicidade ou acidez dos átomos de oxigênio em cada estrutura (Tabela 4.6, página 79), pois esses são na maioria das vezes responsáveis pelo processo catalítico em relação aos metais, que estão impedidos historicamente. Os átomos de oxigênio ligados ao heteroátomo ( $\text{O}_t$ ) possuem uma densidade eletrônica maior que os oxigênios externos ( $\text{O}_e$ ) presentes nos POMs do grupo 6 (Figura 4.1, página 70 e Tabela 4.6, página 79). A carga negativa sobre os oxigênios externos ( $\text{O}_e$ ) está correlacionada com a carga total do POM. Os oxigênios externos ( $\text{O}_e$ ) de Nb-POMs apresentam carga duas vezes mais negativa que os oxigênios de mesmo tipo nas estruturas Mo- e W- POMs<sup>[49-53]</sup>. Esses resultados confirmam a proposta de Ge *et al.*<sup>[23]</sup>.

Tabela 4.6: Cargas NBO para todos os heteropoliânions do tipo Keggin calculados nesse trabalho. M é o metal principal, X o heteroátomo,  $O_{c1}$  e  $O_{c2}$  são os oxigênios ligados a gaiola da estrutura,  $O_e$  é o oxigênio externo a gaiola e  $O_t$  é o oxigênio ligado ao heteroátomo.

Estrutura $XM_{12}O_{40}$	NBO					
	X	M	$O_e$	$O_{c1}$	$O_{c2}$	$O_t$
$[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$	2,533	1,151	-0,339	-0,480	-0,485	-0,947
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	2,548	1,162	-0,348	-0,484	-0,485	-0,922
$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	2,355	1,134	-0,348	-0,487	-0,477	-0,999
$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$	2,364	1,128	-0,367	-0,484	-0,478	-0,990
$[AsW_{12}O_{40}]^{3-}$	2,681	1,512	-0,441	-0,617	-0,604	-0,968
$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	2,577	1,522	-0,442	-0,609	-0,617	-0,957
$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	2,395	1,493	-0,466	-0,610	-0,611	-1,031
$[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$	2,416	1,493	-0,466	-0,611	-0,608	-1,028
$[AsNb_{12}O_{40}]^{15-}$	2,570	1,050	-0,821	-0,677	-0,723	-0,883
$[GeNb_{12}O_{40}]^{16-}$	2,298	1,074	-0,840	-0,690	-0,716	-0,930

Na Tabela 4.7 (página 80), são apresentados os diferentes valores de excitação eletrônica para cada um dos polioxometalatos estudados e seu respectivo valor de força do oscilador. Os valores experimentais das energias de excitação e comprimentos de onda disponíveis para alguns polioxometalatos do grupo 6 são também mostrados na Tabela 4.7. Observa-se que os valores calculados estão em bom acordo com os valores experimentais. O espectro do Nb-POM's apresenta região com três banda maiores como visto na Figura 4.5 (página 81) deslocados do valor experimental referente a espécie  $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$ . Conforme pode ser visto na Tabela 4.7, a excitação do  $[GeNb_{12}O_{40}]^{16-}$  é cerca de 14 nm maior que o valor experimental para  $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$ .

As diferenças de valores da força do oscilador (Tabela 4.7, página 80), presentes em todas as estruturas, são um indicativo da sensibilidade do sistema frente a métodos de solvatação (cavidade e tipo de solvente) ou mesmo do nível de cálculo (pseudopotenciais e funções de base). A força do oscilador aumentou em polioxometalatos do tipo Keggin do grupo 6 com o heteroátomo As ou P (aproximadamente 0,0617 ou 0,1413) e diminuiu com os heteroátomos Si ou Ge (aproximadamente 0,0207 ou 0,1007). Nestes casos a carga menor do heteropoliânion (As ou P) é o fator dominante para esta variação dentro de cada espécie pois afeta indiretamente outros átomos da molécula. Essa variação da força do oscilador ocorre de maneira inversa em Nb-POM's. A classe W-POM's foi a que apresentou o maior valor de força do oscilador, por apresentar um menor desdobramento do comprimento de

ligação M-O<sub>c</sub> (Tabela 4.1, página 74), esse valor não significa uma quebra de simetria das demais espécies, porém um leve desdobramento que afeta de maneira significativa essa variável.

Tabela 4.7: Energias de excitação e comprimento de onda dessas (em eV e nm respectivamente) para todos os polioxometalatos incluindo a força do oscilador f, os valores experimentais foram retirados de Nomiya *et al.*<sup>[29]</sup> e Zhang *et al.*<sup>[54]</sup>.

Estrutura	Calculado			Experimental	
	nm	eV	f	nm	eV
[AsMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	308,78	4,06	0,0617	-	-
[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	309,79	4,00	0,0657	309,56 <sup>[29]</sup>	4,00
[SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	309,42	4,00	0,0257	303,95 <sup>[29]</sup>	4,07
[GeMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	309,50	4,00	0,0207	303,03 <sup>[29]</sup>	4,07
[AsW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	268,95	4,61	0,1413	-	-
[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>	256,73	4,64	0,1410	265,25 <sup>[29]</sup>	4,67
[SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	257,11	4,82	0,0993	263,85 <sup>[29]</sup>	4,69
[GeW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>	258,26	4,80	0,1007	265,95 <sup>[29]</sup>	4,67
[AsNb <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>15-</sup>	387,08	3,20	0,0549	-	-
[SiNb <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>16-*</sup>	-	-	-	320 <sup>[54]</sup>	3,87
[GeNb <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>16-</sup>	334,91	3,70	0,0936	-	-

\* não simulado, porém continha dados da literatura do ponto de vista experimental.

A Figura 4.5 (página 81) representa os diferentes espectros UV-Vis de todos os polioxometalatos estudados. Os polioxomolibdatos apresentam uma excitação eletrônica bem característica com uma banda acima de 300nm, seguida de uma banda mais larga em cerca de 320nm. Esse comportamento é um pouco mascarado para o resultado experimental de Hu *et al.*<sup>[55]</sup>, que apresenta um alargamento maior, entretanto é confirmado por Nomiya *et al.*<sup>[29]</sup>. Já os polioxotungstos, apresentam uma excitação distinta em 258 nm próximo os 265 nm proposto por Oterro *et al.*<sup>[24]</sup>, que possivelmente se deve ao acoplamento spin-órbita que não foi incluído nos cálculos.

Os polioxoniobatos apresentam uma diferença maior das excitações eletrônicas que os demais por apresentar 3 picos de excitação eletrônica, que diferem entre si em 20 nm. A excitação calculada para o [GeNb<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>16-</sup> é cerca de 14nm em relação ao valor experimental obtido para o [SiNb<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>16-</sup> que é único valor experimental disponível na literatura obtido por Zhang *et al.*<sup>[54]</sup>. Em seu trabalho eles utilizaram uma cadeia linear desse Keggin [SiNb<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>16-</sup> em conjunto com [Nb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> que altera seu comportamento, bem como sua carga negativa total.

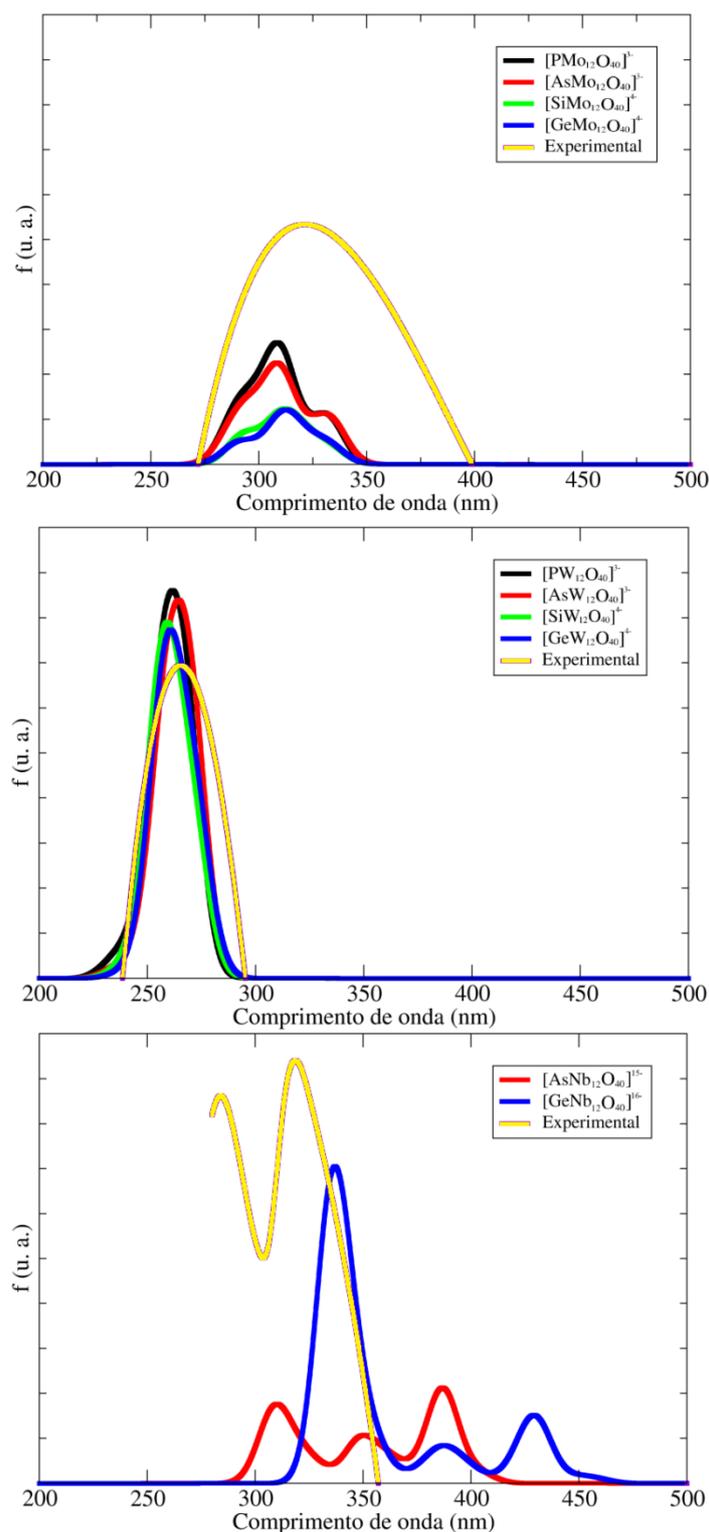


Figura 4.5: Espectro UV-Vis simulado de todos os polioxometalatos estudados. A força do oscilador  $f$  foi posta uma mesma escala para facilitar a interpretação, o mesmo para o comprimento de onda (nm). Os espectros experimentais de polioxomolibdatos foram retirados de Hu *et al.*<sup>[55]</sup>, sendo um [SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>, de polioxotungstatos de Oterro *et al.*<sup>[24]</sup>, sendo um [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> e dos polyoxoniobatos de Zhang *et al.*<sup>[54]</sup>, sendo [SiNb<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>16-</sup> de cadeia linear.

Nas Figuras 4.6-4.13 (páginas 82 a 86) são mostradas as isosuperfícies dos orbitais naturais referentes ao HOMO e LUMO e a NTO para os Mo-POMs e W-POMs investigados. O processo de transferência de carga, nos dois métodos ocorrem do  $O_{c1}$  e  $O_{c2}$  para os centros metálicos. Os oxigênios terminais não estão envolvidos nestes processos de transferência de carga. Este aspecto pode ter implicações para o entendimento de processos fotocatalizadas.

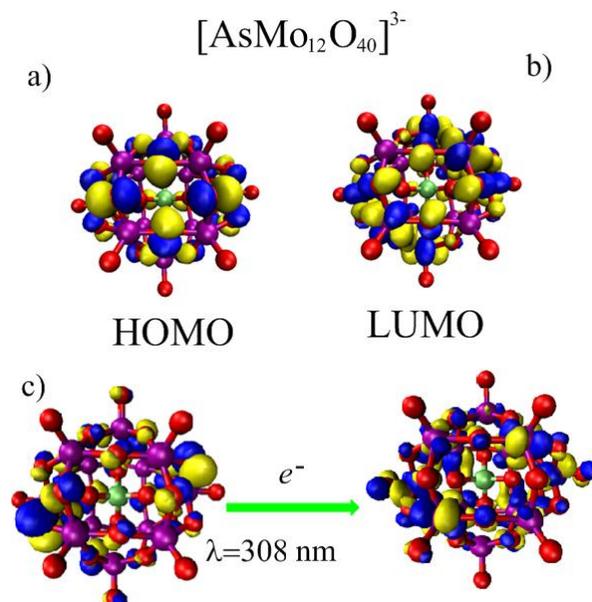


Figura 4.6: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera verde é o átomo de arsênio, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 e \text{ \AA}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

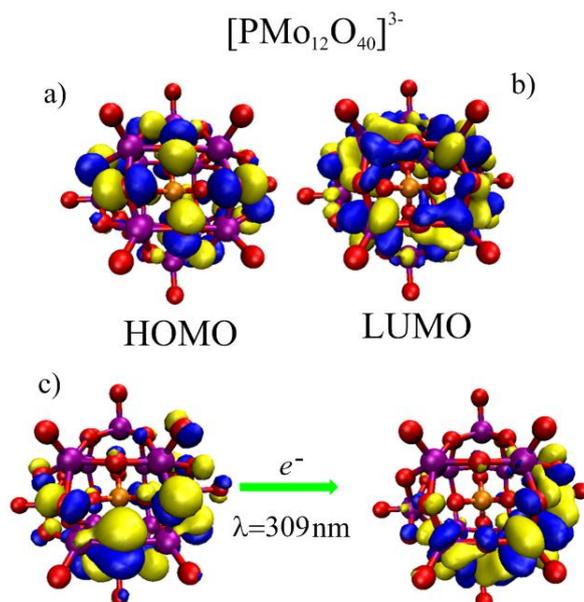


Figura 4.7: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera laranja é o átomo de fósforo, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 e \text{ \AA}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

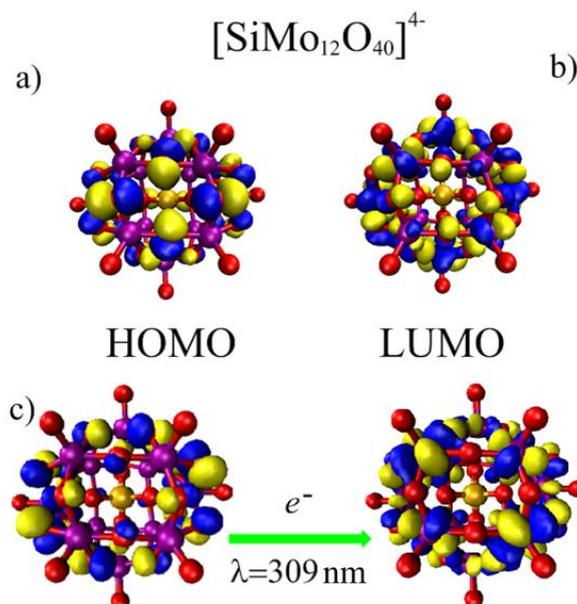


Figura 4.8: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera dourada é o átomo de silício, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 e \text{ \AA}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

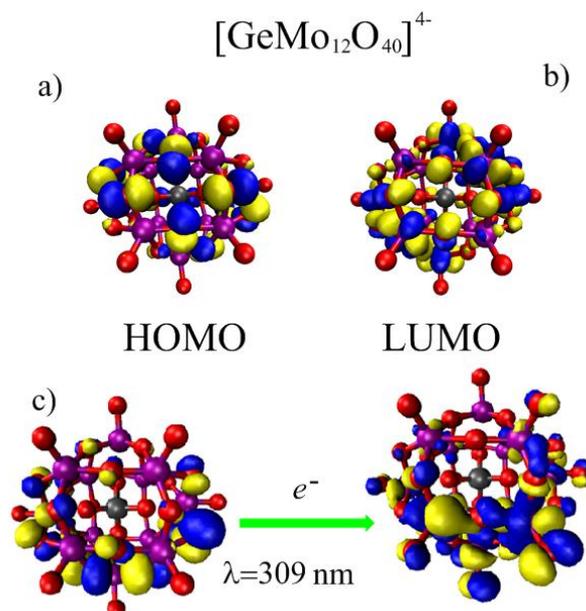


Figura 4.9: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera cinza escuro é o átomo de germânio, as esferas violetas são átomos de molibdênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

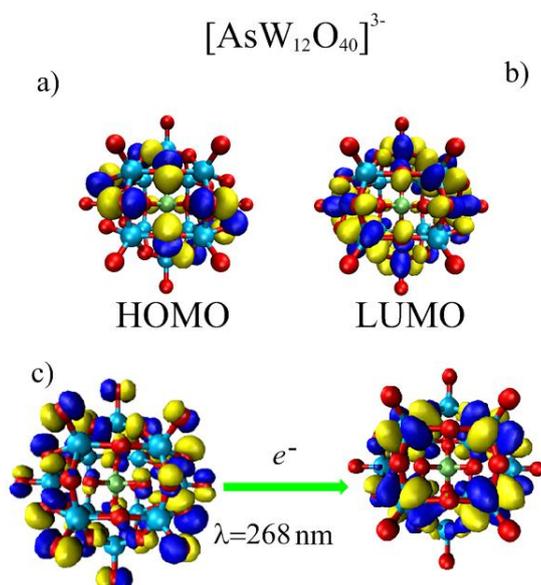


Figura 4.10: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera verde é o átomo de arsênio, as esferas azul claras são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

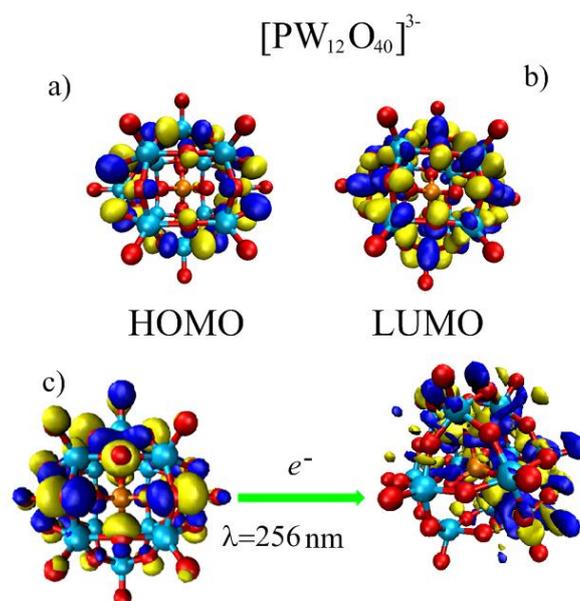


Figura 4.11: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a esfera laranja é o átomo de fósforo, as esferas azul clara são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 e \text{ \AA}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

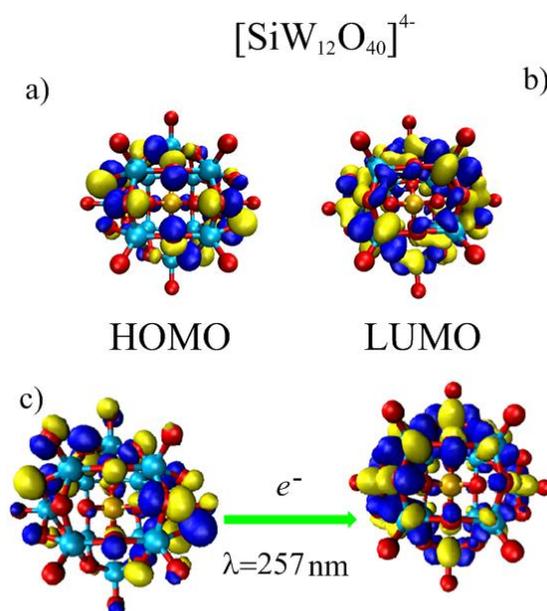


Figura 4.12: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera dourada é o átomo de silício, as esferas azul clara são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 e \text{ \AA}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

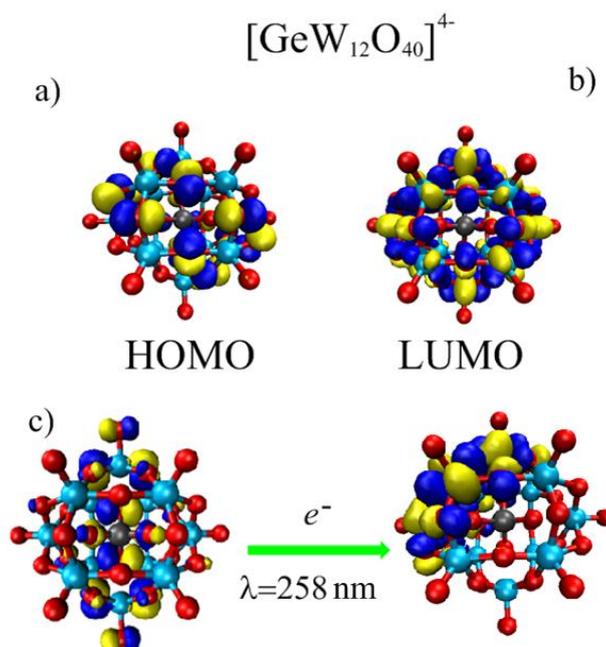


Figura 4.13: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , a esfera cinza escuro é o átomo de germânio, as esferas azul claras são átomos de tungstênio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,02 e \text{ \AA}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

Em relação ao Nb-POMs, a transição eletrônica envolve também transferência de carga para o heteroátomo central além dos centros metálicos a partir dos oxigênio  $\text{O}_{c1}$  e  $\text{O}_{c2}$ . Neste processo o centro metálico ainda transfere um pouco da densidade eletrônica para os oxigênios externos. Pois os oxigênios externos ainda apresentam o menor comprimento de ligação, assim como formam ligações  $\pi$ , que facilitam esse processo. Os resultados para esta classe de polioxometalatos do tipo Keggin estão nas Figuras 4.14 e 4.15 (página 87).

O Nb-POMs é usada para catálise básica provavelmente devido a sua maior carga negativa que está distribuída principalmente nos oxigênio terminais facilitando a mobilidade de cátions menores como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$ . Esse aspecto pode ter implicações no entendimento de reações catalíticas e também no seu uso em baterias recarregáveis<sup>[4, 23]</sup>.

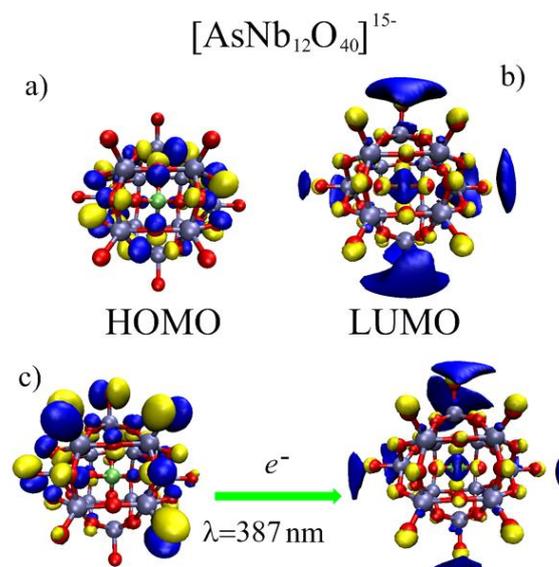


Figura 4.14: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{AsNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ , a esfera verde é o átomo de arsênio, as esferas prata são átomos de nióbio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,015 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

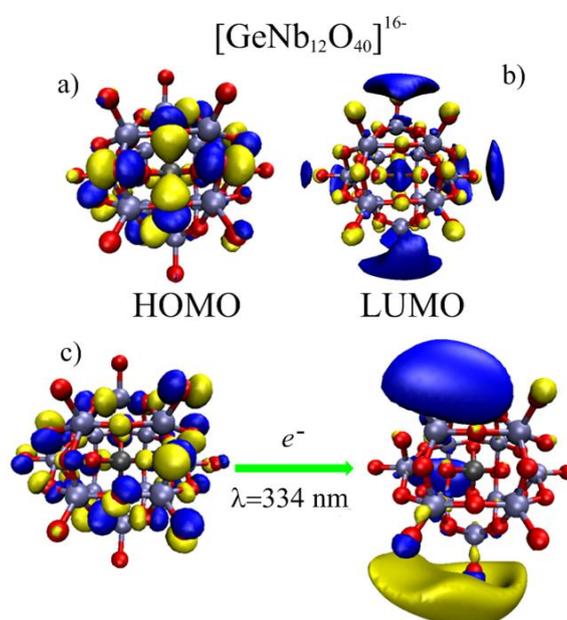


Figura 4.15: Orbitais Naturais e NTO, neste caso  $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ , a esfera cinza escuro é o átomo de germânio, as esferas prata são átomos de nióbio, as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as isosuperfícies estão em azul e amarelo. A isosuperfície foi ajustada em  $0,015 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  para uma boa visualização. As letras a) e b) são os orbitais HOMO e LUMO de orbitais naturais e c) é a descrição do processo de excitação eletrônica pelo processo NTO.

### 4.3 Considerações finais

Neste trabalho foram investigados diferentes heteropoliânions do tipo Keggin do grupo 5 e 6 da tabela periódica com diferentes heteroátomos. Para se obter a convergência SCF dos cálculos dos polioxoniobatos foi necessário a protonação de suas estruturas para diminuir a sua alta carga negativa. Posteriormente, após a remoção dos íons hidrogênio da geometria otimizada, o cálculo de frequência foi realizada. Esta abordagem permitiu otimizar a geometria dos polioxoânions. Valores reais positivos das frequências harmônicas indicam que o mínimo na superfície de energia potencial foi encontrado.

As cargas NBO indicaram que a carga negativa está principalmente concentrada nos átomos de oxigênio terminais externos (para os polioxoniobatos). O potencial de ionização foi estimado em torno de 6 a 7 eV para os POMs do grupo 6 da tabela periódica (Mo, W) e por volta de 1 a 2 eV para os Nb-POMs. Esta diferença de valor se deve a alta carga negativa dos niobatos que torna o potencial de ionização menor.

A carga negativa elevada dos niobatos torna o cálculo TDDFT mais difícil de ser realizado e a correção assintótica do potencial de xc mais importante. Além disso, o acoplamento spin-orbita não foi levado em conta.

De um modo geral, observa-se que os polioxometalatos do tipo Keggin apresentaram estruturas semelhantes e a mudança do átomo ou do heteroátomo causa variações relativamente pequenas na estrutura geométrica e eletrônica. As transições eletrônicas estão em bom acordo com os dados experimentais, e a maior diferença foi observada para os polioxoniobatos, isto se deve a maior carga negativa que exige funções de base mais difusas e uma descrição mais acurada do potencial de XC com o correto comportamento assintótico para valores de grandes distâncias.

Os cálculos dos POMs do tipo  $[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$  e  $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$  não convergiram apesar do uso de diferentes técnicas de convergência. Aparentemente, isto se deve ao fato dos elementos da 3ª linha da tabela periódica apresentarem raios iônicos menores e são mais duros dificultando a acomodação da alta carga negativa destes POMs.

## 4.4 Bibliografia

- [1] Steffler, F.; de Lima, G. F.; Duarte, H. A. *Polyoxomolybdate formation – A thermodynamic analysis from density functional/PCM calculations*. **Chemical Physics Letters**, 669, 104-109, **2017**.
- [2] Pope, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Springer Verlag, **1983**.
- [3] Berzelius, J. *The preparation of phosphomolybdate ion  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$* . **J Pogg Ann**, 6, 369-371, **1826**.
- [4] Choi, W.; Im, D.; Park, M. S.; Ryu, Y.-G.; Hwang, S. S.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Doo, S.-G.; Chang, H. *Keggin-type Polyoxometalates as Bidirectional Redox Mediators for Rechargeable Batteries*. **Electrochemistry**, 84, 11, 882-886, **2016**.
- [5] Izarova, N. V.; Pope, M. T.; Kortz, U. *Noble Metals in Polyoxometalates*. **Angewandte Chemie-International Edition**, 51, 38, 9492-9510, **2012**.
- [6] Katsoulis, D. E. *A survey of applications of polyoxometalates*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 359-387, **1998**.
- [7] Kim, Y.; Shanmugam, S. *Polyoxometalate Reduced Graphene Oxide Hybrid Catalyst: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties*. **Acs Applied Materials & Interfaces**, 5, 22, 12197-12204, **2013**.
- [8] Long, D. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems*. **Angewandte Chemie International Edition**, 49, 10, 1736-1758, **2010**.
- [9] Lopez, X.; Carbo, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective*. **Chemical Society Reviews**, 41, 22, 7537-7571, **2012**.
- [10] Maestre, J. M.; Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casan-Pastor, N. *Electronic and magnetic properties of alpha-keggin anions: A DFT study of  $XM_{12}O_{40}^{(n-)}$  ( $M = W, Mo$ ;  $X = Al-III, Si-IV, P-V, Fe-III, Co-II, Co-III$ ) and  $SiM_{11}VO_{40}^{(m-)}$  ( $M = Mo$  and  $W$ )*. **Journal of the American Chemical Society**, 123, 16, 3749-3758, **2001**.
- [11] Nyman, M. *Polyoxoniobate chemistry in the 21<sup>st</sup> century*. **Dalton Transactions**, 40, 32, 8049-8058, **2011**.

- [12] Pope, M. T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1983**. 180.
- [13] Vankova, N.; Heine, T.; Kortz, U. *NMR Chemical Shifts of Metal Centres in Polyoxometalates: Relativistic DFT Predictions*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2009, 34, 5102-5108, **2009**.
- [14] Nyman, M.; Burns, P. C. *A comprehensive comparison of transition-metal and actinyl polyoxometalates*. **Chemical Society Reviews**, 41, 22, 7354-7367, **2012**.
- [15] Muller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Polyoxometalates: Very large clusters - Nanoscale magnets*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 239-271, **1998**.
- [16] Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems*. **Angewandte Chemie International Edition**, 49, 10, 1736-1758, **2010**.
- [17] Gao, L.-H.; Zhang, J.-F.; Wang, H.-L.; Lin, X.-Y.; Qi, J.-M.; Wang, K.-Z. *Effects of elemental composition variations of Keggin polyoxometalates on photocurrent generation of their layer-by-layer self-assembled films with a hemicyanine dye*. **Electrochimica Acta**, 166, 215-222, **2015**.
- [18] Jonca, J.; Barus, C.; Giraud, W.; Thouron, D.; Garcon, V.; Comtat, M. *Electrochemical Behaviour of Isopoly- and Heteropolyoxomolybdates Formed During Anodic Oxidation of Molybdenum in Seawater*. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 8, 7325-7348, **2012**.
- [19] Tanielian, C. *Decatungstate photocatalysis*. **Coordination chemistry reviews**, 178, 1165-1181, **1998**.
- [20] Yamase, T. *Photoredox chemistry of polyoxometalates as a photocatalyst*. **Catalysis Surveys from Asia**, 7, 4, 203-217, **2003**.
- [21] Bridgeman, A. J. *Computational Study of the Vibrational Spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Keggin Polyoxometalates*. **Chemistry—A European Journal**, 10, 12, 2935-2941, **2004**.
- [22] Li, F.; Hu, X.; Sa, R.; Niu, L. *Molecular orbital closed loops analysis of the third-order NLO response of polyanion  $M_8O_{26}^{(4-)}$  ( $M = Cr, Mo, W$ ): a TDDFT study*. **Structural Chemistry**, 25, 2, 539-549, **2014**.
- [23] Ge, W.; Wang, X.; Zhang, L.; Du, L.; Zhou, Y.; Wang, J. *Fully-occupied Keggin type polyoxometalate as solid base for catalyzing CO<sub>2</sub> cycloaddition and Knoevenagel condensation*. **Catalysis Science & Technology**, 6, 2, 460-467, **2016**.

- [24] Otero, T. F.; Cheng, S. A.; Alonso, D.; Huerta, F. *Hybrid Materials Polypyrrole/PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>*. 2. *Physical, Spectroscopic and Electrochemical Characterization*. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 45, 10528-10533, **2000**.
- [25] Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A.; Bagno, A. *Predicting the UV Spectrum of Polyoxometalates by TD-DFT*. **Journal of Computational Chemistry**, 32, 14, 2983-2987, **2011**.
- [26] Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A.; Bagno, A. *Electronic and EPR spectra of the species involved in [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup> photocatalysis. A relativistic DFT investigation*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, 8, 2890-2896, **2013**.
- [27] Ritchie, C.; Moore, E. G.; Speldrich, M.; Koegerler, P.; Boskovic, C. *Terbium Polyoxometalate Organic Complexes: Correlation of Structure with Luminescence Properties*. **Angewandte Chemie-International Edition**, 49, 42, 7702-7705, **2010**.
- [28] Müller, A.; Serain, C. *Soluble Molybdenum Blues “des Pudels Kern”*. **Accounts of Chemical Research**, 33, 1, 2-10, **2000**.
- [29] Nomiya, K.; Sugie, Y.; Amimoto, K.; Miwa, M. *Charge-transfer absorption spectra of some tungsten(VI) and molybdenum(VI) polyoxoanions*. **Polyhedron**, 6, 3, 519-524, **1987**.
- [30] Kinnan, M. K.; Creasy, W. R.; Fullmer, L. B.; Schreuder-Gibson, H. L.; Nyman, M. *Nerve Agent Degradation with Polyoxoniobates*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2014, 14, 2361-2367, **2014**.
- [31] Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. *A general synthetic procedure for heteropolyoniobates*. **Science**, 297, 5583, 996-998, **2002**.
- [32] Nyman, M.; Larentzos, J. P.; Maginn, E. J.; Welk, M. E.; Ingersoll, D.; Park, H.; Parise, J. B.; Bull, I.; Bonhomme, F. *Experimental and Theoretical Methods to Investigate Extraframework Species in a Layered Material of Dodecaniobate Anions*. **Inorganic Chemistry**, 46, 6, 2067-2079, **2007**.
- [33] Nyman, M.; Powers, C. R.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Maginn, E. J.; Hobbs, D. T. *Ion-Exchange Behavior of One-Dimensional Linked Dodecaniobate Keggin Ion Materials*. **Chemistry of Materials**, 20, 7, 2513-2521, **2008**.
- [34] Ullrich, C. A. **Time-Dependent Density-Functional Theory Concepts and Applications**. Oxford University Press, **2012**.

- [35] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Chemistry with ADF*. **Journal of computational chemistry**, 22, 9, 931-967, **2001**.
- [36] Maestre, J. M.; Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J.-M.; Casan-Pastor, N. *Electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -keggin anions: A DFT Study of  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , ( $M = W, Mo$ ;  $X = Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}$ ) and  $[SiM_{11}VO_{40}]^{m-}$  ( $M = Mo$  and  $W$ )*. **Journal of the American Chemical Society**, 123, 16, 3749-3758, **2001**.
- [37] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.
- [38] Dunning, T. H. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. **The Journal of Chemical Physics**, 90, 2, 1007-1023, **1989**.
- [39] Aquino, A. J.; Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H. *A density-functional investigation of aluminium (III)-citrate complexes*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 3, 11, 1979-1985, **2001**.
- [40] Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*. **Chemical Physics**, 55, 1, 117-129, **1981**.
- [41] Miertus, S.; Tomasi, J. *Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes*. **Chemical Physics**, 65, 2, 239-245, **1982**.
- [42] Davidson, E. R.; Feller, D. *Basis Set Selection for Molecular Calculations*. **Chemical Reviews**, 86, 4, 681-696, **1986**.

- [43] Mewes, S. A.; Plasser, F.; Dreuw, A., *Communication: Exciton analysis in time-dependent density functional theory: How functionals shape excited-state characters*. AIP Publishing: **2015**.
- [44] Maitra, N. T. *Charge transfer in time-dependent density functional theory*. **Journal of Physics: Condensed Matter**, **2017**.
- [45] Martin, R. L. *Natural transition orbitals*. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, 11, 4775-4777, **2003**.
- [46] Uchida, S.; Kawamoto, R.; Mizuno, N. *Recognition of Small Polar Molecules with an Ionic Crystal of  $\alpha$ -Keggin-Type Polyoxometalate with a Macroanion*. **Inorganic Chemistry**, 45, 13, 5136-5144, **2006**.
- [47] Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Parise, J. B.; Vaughan, G.  *$[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$  and  $[\text{GeNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ : Highly Charged Keggin Ions with Sticky Surfaces*. **Angewandte Chemie International Edition**, 43, 21, 2787-2792, **2004**.
- [48] Deshlahra, P.; Carr, R. T.; Chai, S.-H.; Iglesia, E. *Mechanistic Details and Reactivity Descriptors in Oxidation and Acid Catalysis of Methanol*. **ACS Catalysis**, 5, 2, 666-682, **2014**.
- [49] Macht, J.; Carr, R. T.; Iglesia, E. *Functional assessment of the strength of solid acid catalysts*. **Journal of Catalysis**, 264, 1, 54-66, **2009**.
- [50] Macht, J.; Carr, R. T.; Iglesia, E. *Consequences of acid strength for isomerization and elimination catalysis on solid acids*. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 18, 6554-6565, **2009**.
- [51] Macht, J.; Janik, M. J.; Neurock, M.; Iglesia, E. *Catalytic consequences of composition in polyoxometalate clusters with Keggin structure*. **Angewandte Chemie**, 119, 41, 8010-8014, **2007**.
- [52] Macht, J.; Janik, M. J.; Neurock, M.; Iglesia, E. *Mechanistic consequences of composition in acid catalysis by polyoxometalate Keggin clusters*. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 31, 10369-10379, **2008**.
- [53] Weber, R. S. *Molecular orbital study of CH bond breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces*. **The Journal of Physical Chemistry**, 98, 11, 2999-3005, **1994**.
- [54] Zhang, Z.; Lin, Q.; Kurunthu, D.; Wu, T.; Zuo, F.; Zheng, S.-T.; Bardeen, C. J.; Bu, X.; Feng, P. *Synthesis and Photocatalytic Properties of a New Heteropolyoxoniobate Compound:  $K_{10}[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$* . **Journal of the American Chemical Society**, 133, 18, 6934-6937, **2011**.

[55] Hu, Y.-Y.; Xiao, Z.; Zhao, D.-C.; Guo, H.-Y.; Fu, L.-W.; Guo, L.-L.; Cui, X.-B.; Huo, Q.-S.; Xu, J.-Q. *Tuning the structures based on polyoxometalates from 1-D to 2-D by using different secondary organic ligands*. **Dalton Transactions**, 44, 33, 14830-14841, **2015**.

## Capítulo 5

### Isopoliânions de Polioxoniobatos

Isopoliânions são uma classe importante de polioxometalatos. Esses são menos estáveis que os heteropoliânions devido à ausência do efeito estabilizante do heteroátomo e da carga negativa, que, geralmente, é maior que a observada em heteropoliânions. Os isopoliânions também são utilizados como bloco de construção de estruturas maiores, ou mesmo podem ser isolados no meio de reação em presença de cátions<sup>[1-31]</sup>.

Polioxoniobatos são uma classe de polioxometalatos descoberta recentemente, e ainda pouco estudada devido ao seu meio básico de síntese, não ser usual e a sua elevada carga negativa em comparação aos polioxometalatos do grupo 6<sup>[17, 22]</sup>. Dentre as estruturas conhecidas e estudadas desses poliânions destacam-se as de Keggin e Lindqvist<sup>[22-24]</sup>. Por sua síntese em meio básico (acima de 7 em meio aquoso), suas aplicações remetem a geração de hidrogênio e a catálise básica<sup>[22-24]</sup>.

No ano de 1977, Graeber *et al.*<sup>[32]</sup> sintetizaram pioneiramente a estrutura  $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ , sendo conhecida posteriormente como estrutura decaniobato. Essa estrutura diverge dos demais polioxoniobatos por ser sintetizada em meio ácido ( $\text{pH} < 7$ ).

Recentemente, o grupo do Prof. Luiz Carlos A. Oliveira<sup>[33]</sup> sintetizou uma nova classe de polioxoniobato que apresenta um caráter amorfo. No entanto, a caracterização deste material mostrou-se difícil. A partir de uma abordagem teórico/experimental foi possível definir a estrutura básica de formação desses polioxoniobatos.

Neste trabalho foram simuladas as estruturas de Lindqvist e decaniobato. Os espectros na região do infravermelho foram simulados e diretamente comparados com os dados experimentais.

## 5.1 Metodologia

Cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional de Densidade foram realizadas para as estruturas de Lindqvist e Decaniobato a partir da implementação feita no código Gaussian 09<sup>[34]</sup>. As geometrias das diferentes estruturas foram otimizadas utilizando o algoritmo de Berny, sem restrição de simetria. As estruturas iniciais foram retiradas do banco de *chrystalografic open database* com os códigos 7005979 e 4500367 respectivamente. Foi utilizado o funcional de troca e correlação PBE e o pseudopotencial LANL2DZ<sup>[35]</sup> para os centros metálicos, em conjunto com as funções de base aug-cc-PVDZ<sup>[36]</sup> para os átomos de oxigênio. O método de solvatação escolhido foi o PCM, em que se construiu uma cavidade que alocou a molécula, utilizando um raio atômico de 2,52Å em relação aos átomos externos. O dielétrico do solvente aplicado foi o da água  $\epsilon = 78,3553$ .

A análise vibracional foi realizada em todas as estruturas otimizadas utilizando-se a aproximação harmônica. Os gradientes e a hessiana foram calculadas de forma analítica. Frequências reais indicam que um mínimo na superfície de energia potencial foi encontrado. O espectro vibracional do infravermelho foi simulado para cada um dos complexos calculados.

Foram calculadas as cargas NBO para fornecer informações quanto a distribuição de cargas nas estruturas e os possíveis sítios reativos. Cálculos de TDDFT<sup>[37]</sup> das geometrias otimizadas foram realizados usando o funcional de troca e correlação Cam-B3LYP<sup>[38]</sup>. Foram utilizadas 90 excitações nos cálculos TDDFT.

## 5.2 Resultados e Discussão

As Tabela 5.1(página 97) apresenta as atribuições dos principais modos vibracionais para ambas as estruturas. A Figura 5.1 apresenta os espectros na região do infravermelho em comparação ao resultado experimental. Detalhes das estruturas otimizadas são também mostradas nas Figuras 5.1 e 5.3.

Tabela 5.1: Principais atribuições do espectro na região do infravermelho a partir dos cálculos PBE/aug-cc-PVDZ.

Decaniobato	
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
391	O <sub>ponte</sub> -Nb-O <sub>ponte</sub> Simétrico bend
405-462	O <sub>ponte</sub> -Nb-O <sub>ponte</sub> Simétrico bend
508-524	Nb-O <sub>ponte</sub> -Nb Assimétrico bend
550-761	Nb-O <sub>ponte</sub> -Nb Assimétrico str
847-868	Nb-O <sub>terminal</sub> Assimétrico str
Lindqvist	
Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
375-378	Nb-O <sub>central</sub> -Nb Assimétrico bend
489-492	Nb-O <sub>ponte</sub> -Nb Assimétrico bend
643-645	Nb-O <sub>ponte</sub> -Nb Assimétrico str
720-723	Nb-O <sub>terminal</sub> Assimétrico str

Para a estrutura do decaniobato, os estiramentos característicos encontram-se entre 550 a 761 e 847 a 868 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídos ao estiramento Nb-O interno e externo, respectivamente. Na região de 508 a 524 cm<sup>-1</sup> são atribuídos às deformações angulares Nb-O-Nb assimétricos. Nas regiões de 391 a 462 cm<sup>-1</sup>, as deformações angulares O-Nb-O simétricos. Para a estrutura de Lindqvist, há menos bandas intensas devido a sua maior simetria. Os estiramentos encontram-se nas faixas de 643 a 645 e 720-723 cm<sup>-1</sup> atribuídos a estiramentos assimétricos Nb-O internos e externos, respectivamente. Nas regiões de 489 a 492 cm<sup>-1</sup>, caracteriza-se pela deformação angular Nb-O-Nb. E na região de 375-378 cm<sup>-1</sup>, referem-se à deformação angular Nb-O<sub>central</sub>-Nb.

A Figura 5.1 (página 98) representa tanto as estruturas dos polioxoniobatos em conjunto com seus respectivos espectros sendo diretamente comparados com o espectro experimental. Os espectros de IV não foram deslocados, apesar do funcional de troca e correlação PBE subestimar as frequências harmônicas em aproximadamente 10%. O espectro na região do IV simulado (decaniobato) apresenta maior semelhança com o espectro experimental. Na região de 600 a 950 cm<sup>-1</sup>, o espectro experimental apresenta uma banda larga com alguns picos proeminentes. No espectro simulado da estrutura de decaniobato, o espectro apresenta bandas na faixa de 600 a 870 cm<sup>-1</sup>. Deve-se levar em consideração que o cálculo foi realizado na estrutura do decaniobato isolada. O sólido deve ser constituído de estruturas primárias do decaniobato que compartilham arestas e vértices aumentando e alargando as bandas nesta região. O espectro da estrutura de

Lindqvist apresenta bandas concentradas nas regiões de  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  e abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ . Mesmo com o alargamento dos picos através de funções Lorentzianas, o espectro simulado encontra-se muito discrepante em relação ao espectro experimental. Desta forma, os dados teóricos indicam que o sólido formado é constituído de estruturas primárias do tipo decaniobato.

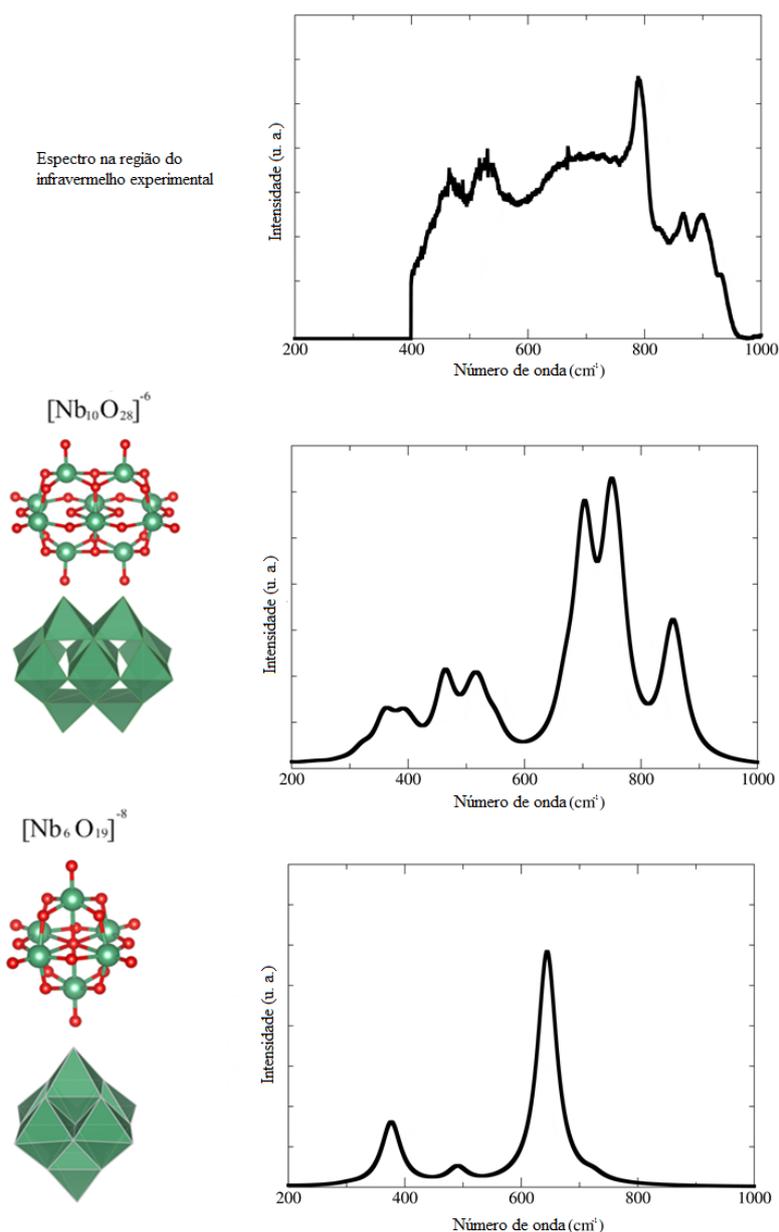


Figura 5.1: Espectro na região do infravermelho experimental e simulados. O valor para o meio comprimento do alargamento dos picos a partir da função Lorentziana foi de  $20\text{ cm}^{-1}$  para meia largura a meia altura. As esferas verdes são átomos de nióbio as esferas vermelhas são átomos de oxigênio. O espectro experimental, em que foi utilizado o espectro na região do infravermelho pela técnica ATR IR, obtido de<sup>[33]</sup>.

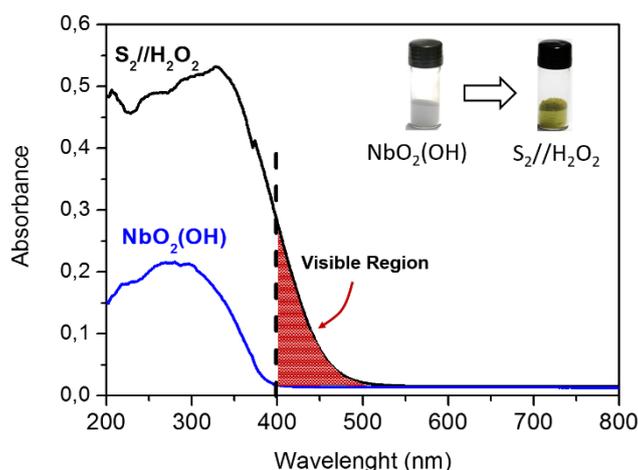


Figura 5.2: Perfil do espectro UV-Vis do polioxoniobato. Reproduzido com permissão da referência<sup>[33]</sup>.

O trabalho experimental também avaliou os espectros UV-Vis do sólido sintetizado (Figura 5.2), com o intuito de avaliar sua atividade fotocatalítica na ação antitumoral. Em seu espectro observou-se uma banda larga centrada em 300 nm. Os cálculos de TDDFT estimam uma transição eletrônica na região de 327 nm para a estrutura do decaniobato e 320 nm para a estrutura de Lindqvist. Os cálculos demonstram que as transições eletrônicas são pouco afetadas pela estrutura do sólido.

A Figura 5.3 (página 100) mostra as diferentes cargas NBO para as duas estruturas estudadas. Observa-se na estrutura do decaniobato uma carga negativa menor nos oxigênios em suas extremidades verticais, (Nb-Oext de carga -0,792) e uma carga negativa maior nos oxigênios externos e uma ainda maior no oxigênio interno a estrutura.

Para a estrutura de Lindqvist não se observou diferença significativa entre as cargas NBO dos oxigênios externos o que é esperado devido a sua simetria<sup>[22, 23]</sup>.

A Figura 5.4 (página 100) indica as diferentes isosuperfícies para as estruturas do decaniobato e de Lindqvist. O HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e o LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”) para as estruturas do decaniobato envolve a transferência de carga do oxigênio em ponte para o nióbio. O processo de transferência de carga para a estrutura de Lindqvist ocorre do oxigênio em ponte para o oxigênio externo.

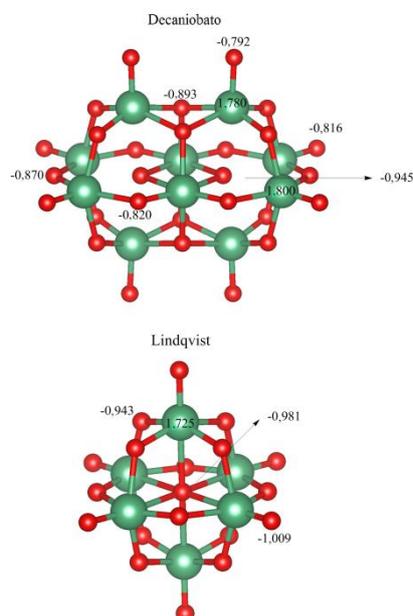


Figura 5.3: Cargas NBO dos diferentes átomos para os diferentes polioxoniobatos estudados nesse trabalho. Lindqvist tem a fórmula  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  e  $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  a fórmula  $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ . As esferas verdes são os átomos de nióbio e as esferas vermelhas átomos de oxigênio.

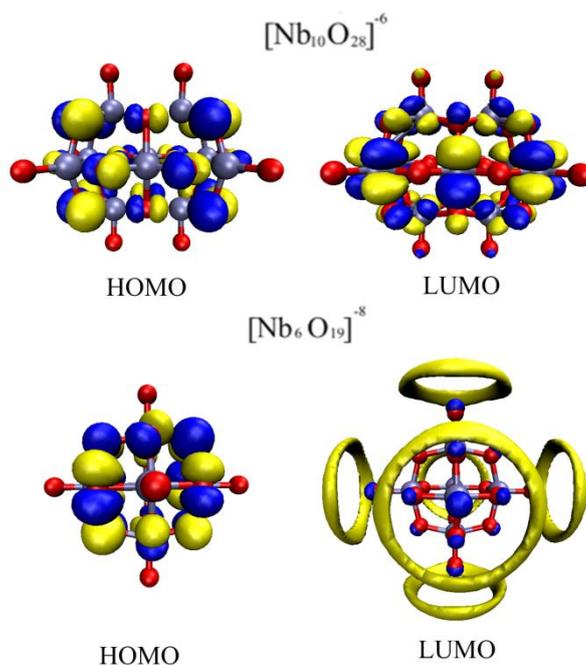


Figura 5.4: Orbitais naturais dos diferentes polioxoniobatos estudados nesse trabalho. As esferas metálicas são os átomos de nióbio as esferas vermelhas são os átomos de

oxigênio, a isosuperfície foi pré-definida em 0,02 e<sup>-</sup>/Bohr para a estrutura do Decaniobato e 0,115 e<sup>-</sup>/Bohr para a de Lindqvist as cores para esta são azul e amarelo.

### 5.3 Considerações finais

Nos últimos anos, tem se intensificado a utilização do nióbio e polioxoniobatos como catalisadores. Diferentes classes de polioxoniobatos têm sido sintetizados buscando melhorar as suas características catalíticas. Pré- tratamentos utilizando-se peróxido de hidrogênio são utilizados para incrementar a sua reatividade. Neste trabalho, a investigação teórico/experimental indica que o material é constituído de estruturas primárias bem definidas semelhantes à estrutura de decaniobato. Este resultado fornece indicação do mecanismo de formação do material. Em uma primeira etapa forma-se a estrutura do decaniobato e depois, numa segunda etapa, forma-se o sólido. Uma rota sintética modificada pode levar a um material auto-organizado à semelhança do que ocorre na formação dos nanotubos de argilominerais<sup>[39]</sup>.

### 5.4 Bibliografia

- [1] Berzelius, J. *The preparation of phosphomolybdate ion [PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>*. **J Pogg Ann**, 6, 369-371, **1826**.
- [2] Bontchev, R. P.; Nyman, M. *Evolution of polyoxoniobate cluster anions*. **Angewandte Chemie-International Edition**, 45, 40, 6670-6672, **2006**.
- [3] Bridgeman, A. J. *Computational Study of the Vibrational Spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Keggin Polyoxometalates*. **Chemistry—A European Journal**, 10, 12, 2935-2941, **2004**.
- [4] Choi, W.; Im, D.; Park, M. S.; Ryu, Y.-G.; Hwang, S. S.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Doo, S.-G.; Chang, H. *Keggin-type Polyoxometalates as Bidirectional Redox Mediators for Rechargeable Batteries*. **Electrochemistry**, 84, 11, 882-886, **2016**.

- [5] Cindric, M.; Veksli, Z.; Kamenar, B. *Polyoxomolybdates and Polyoxomolybdovanadates - from Structure to Functions: Recent Results*. **Croatica Chemica Acta**, 82, 2, 345-362, **2009**.
- [6] Courcot, B.; Bridgeman, A. J. *Structural and vibrational study of  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  and  $[W_7O_{24}]^{6-}$* . **J Phys Chem A**, 113, 39, 10540-8, **2009**.
- [7] Davantes, A.; Lefevre, G. *In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides*. **Journal of Physical Chemistry A**, 117, 48, 12922-12929, **2013**.
- [8] Fournier, M.; Mourad, H. *Photochemical behavior of Keggin ions and related compounds*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 114, 1-3, 53-63, **1996**.
- [9] Ge, W.; Wang, X.; Zhang, L.; Du, L.; Zhou, Y.; Wang, J. *Fully-occupied Keggin type polyoxometalate as solid base for catalyzing  $CO_2$  cycloaddition and Knoevenagel condensation*. **Catalysis Science & Technology**, 6, 2, 460-467, **2016**.
- [10] Hakouk, K.; Deniard, P.; Lajaunie, L.; Guillot-Deudon, C.; Harel, S.; Wang, Z.; Huang, B.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Jobic, S.; Dessapt, R. *Novel Soft-Chemistry Route of  $Ag_2Mo_3O_{10}$  center dot  $2H_{(2)}O$  Nanowires and in Situ Photogeneration of a  $Ag@Ag_2Mo_3O_{10}$  center dot  $2H_{(2)}O$  Plasmonic Heterostructure*. **Inorganic Chemistry**, 52, 11, 6440-6449, **2013**.
- [11] Izarova, N. V.; Pope, M. T.; Kortz, U. *Noble Metals in Polyoxometalates*. **Angewandte Chemie-International Edition**, 51, 38, 9492-9510, **2012**.
- [12] Jeannin, Y. P. *Arsenic(III) as a Non-Metallic Atom in Heteropolytungstates: Toward Very Large Polyanions*. **Journal of Cluster Science**, 3, 1, 27, **1992**.
- [13] Jonca, J.; Barus, C.; Giraud, W.; Thouron, D.; Garcon, V.; Comtat, M. *Electrochemical Behaviour of Isopoly- and Heteropolyoxomolybdates Formed During Anodic Oxidation of Molybdenum in Seawater*. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 8, 7325-7348, **2012**.
- [14] Katsoulis, D. E. *A survey of applications of polyoxometalates*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 359-387, **1998**.

- [15] Kim, Y.; Shanmugam, S. *Polyoxometalate Reduced Graphene Oxide Hybrid Catalyst: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties*. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 5, 22, 12197-12204, **2013**.
- [16] Krishnan, C. V.; Garnett, M.; Hsiao, B.; Chu, B. *Electrochemical measurements of isopolyoxomolybdates: 1. pH dependent behavior of sodium molybdate*. **International Journal of Electrochemical Science**, 2, 1, 29-51, **2007**.
- [17] Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems*. **Angewandte Chemie International Edition**, 49, 10, 1736-1758, **2010**.
- [18] Lopez, X.; Carbo, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective*. **Chemical Society Reviews**, 41, 22, 7537-7571, **2012**.
- [19] Maestre, J. M.; Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casan-Pastor, N. *Electronic and magnetic properties of alpha-keggin anions: A DFT study of  $XM_{12}O_{40}^{(n-)}$  ( $M = W, Mo$ ;  $X = Al-III, Si-IV, P-V, Fe-III, Co-II, Co-III$ ) and  $SiM_{11}VO_{40}^{(m-)}$  ( $M = Mo$  and  $W$ )*. **Journal of the American Chemical Society**, 123, 16, 3749-3758, **2001**.
- [20] Muller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Polyoxometalates: Very large clusters - Nanoscale magnets*. **Chemical Reviews**, 98, 1, 239-271, **1998**.
- [21] Müller, A.; Serain, C. *Soluble Molybdenum Blues "des Pudels Kern"*. **Accounts of Chemical Research**, 33, 1, 2-10, **2000**.
- [22] Nyman, M. *Polyoxoniobate chemistry in the 21st century*. **Dalton Transactions**, 40, 32, 8049-8058, **2011**.
- [23] Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Parise, J. B.; Vaughan, G.  *$[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$  and  $[GeNb_{12}O_{40}]^{16-}$ : Highly Charged Keggin Ions with Sticky Surfaces*. **Angewandte Chemie International Edition**, 43, 21, 2787-2792, **2004**.
- [24] Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. *A general synthetic procedure for heteropolyniobates*. **Science**, 297, 5583, 996-998, **2002**.

- [25] Nyman, M.; Burns, P. C. *A comprehensive comparison of transition-metal and actinyl polyoxometalates*. **Chemical Society Reviews**, 41, 22, 7354-7367, **2012**.
- [26] Nyman, M.; Larentzos, J. P.; Maginn, E. J.; Welk, M. E.; Ingersoll, D.; Park, H.; Parise, J. B.; Bull, I.; Bonhomme, F. *Experimental and theoretical methods to investigate extraframework species in a layered material of dodecaniobate anions*. **Inorganic Chemistry**, 46, 6, 2067-2079, **2007**.
- [27] Nyman, M.; Powers, C. R.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Maginn, E. J.; Hobbs, D. T. *Ion-Exchange Behavior of One-Dimensional Linked Dodecaniobate Keggin Ion Materials*. **Chemistry of Materials**, 20, 7, 2513-2521, **2008**.
- [28] Otero, T. F.; Cheng, S. A.; Alonso, D.; Huerta, F. *Hybrid materials Polypyrrole/PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. 2. Physical, spectroscopic and electrochemical characterization*. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 45, 10528-10533, **2000**.
- [29] Shen, J.-Q.; Zhang, Y.; Zhang, Z.-M.; Li, Y.-G.; Gao, Y.-Q.; Wang, E.-B. *Polyoxoniobate-based 3D framework materials with photocatalytic hydrogen evolution activity*. **Chemical Communications**, 50, 45, 6017-6019, **2014**.
- [30] Steffler, F.; de Lima, G. F.; Duarte, H. A. *Polyoxomolybdate formation – A thermodynamic analysis from density functional/PCM calculations*. **Chemical Physics Letters**, 669, 104-109, **2017**.
- [31] Xia, L.; SHANG, H.; Changgen, F. *Preparation of YH<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> and La-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method and its photocatalytic activity for dinitrotoluene decomposition*. **Journal of Rare Earths**, 32, 1, 17-22, **2014**.
- [32] Graeber, E. J.; Morosin, B. *The molecular configuration of the decaniobate ion (Nb<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup>)*. **Acta Crystallographica Section B**, 33, 7, 2137-2143, **1977**.
- [33] Pereira-Maia, E. C.; Souza, I. P.; Nunes, K. J. R. C.; Castro, A. A.; Ramalho, T. C.; Steffler, F.; Duarte, H. A.; Pacheli, A.; Chagas, P.; A., L. C. A. O. L. C. *Peroxonium complex: remarkable effect of photochemical activation for cancer treatment*. **To be published**, **2017**.
- [34] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji,

H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

[35] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for K to Au Including the outermost Core Orbitals*. **Journal of Chemical Physics**, 82, 1, 299-310, **1985**.

[36] Davidson, E. R.; Feller, D. *Basis Set Selection for Molecular Calculations*. **Chemical Reviews**, v. 86, n. 4, p. 681-696, **1986**.

[37] Ullrich, C. A. **Time-Dependent Density-Functional Theory Concepts and Applications**. Oxford University Press, **2012**.

[38] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. **Chemical Physics Letters**, 393, 1, 51-57, **2004**.

[39] Yucelen, G. I.; Kang, D.-Y.; Guerrero-Ferreira, R. C.; Wright, E. R.; Beckham, H. W.; Nair, S. *Shaping Single-Walled Metal Oxide Nanotubes from Precursors of Controlled Curvature*. **Nano Letters**, 12, 2, 827-832, **2012**.

## Capítulo 6

### Considerações finais e perspectivas

Polioxometalatos são uma classe de materiais vasta, permitindo vislumbrar diferentes aplicações tecnológicas como as áreas de catálise e química supramolecular. O mecanismo de formação e as suas propriedades eletrônicas e estruturais são difíceis de serem analisadas do ponto de vista experimental, particularmente quando se trata de sua reatividade química em meio aquoso. A alta carga negativa e as suas propriedades ácido/base são alguns dos aspectos que tornam o sistema mais complexo de ser analisado nesse meio.

Cálculos de primeiros princípios permitem fornecer informações sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas de espécies químicas. Essas informações juntamente com dados experimentais disponíveis auxiliam a ter uma visão mais clara dos mecanismos envolvidos, e das propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas que podem afetar a reatividade química destas espécies<sup>[1]</sup>.

No Capítulo 3, as principais estruturas dos polioxomolibdatos com até 8 átomos de molibdênio foram calculadas. A escolha dos polioxomolibdatos se deve ao fato de ser uma classe de polioxometalatos muito investigada nos últimos anos e, conseqüentemente, apresenta uma enorme quantidade de dados experimentais. A análise vibracional mostra que um deslocamento das bandas ocorre com a formação de estruturas pela adição de átomos de molibdênio. A banda por volta de  $800\text{ cm}^{-1}$  é deslocada para maiores valores em excelente acordo com os dados experimentais. O mecanismo de formação proposto sugere que a formação do heptamolibdato quanto o octamolibdato é diretamente dependente da variação do pH do meio de reação, podendo favorecer uma reação de formação em relação a outra. Contudo o processo de formação segue sempre um processo de condensação de água seguido da adição de uma unidade de monomolibdato que é a espécie mais abundante no meio reacional em ampla faixa de pH.<sup>[2, 3]</sup> As espécies hepta- e octamolibdato são passíveis de serem usadas como bloco

de construção na formação de *nanowheels* de molibdatos que são conhecidos como molibdatos azuis<sup>[4]</sup>.

Os heteropoliânions,  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (para X=Si, P, Ge, As; M=Mo, W, Nb), do tipo Keggin foram calculados. Os resultados demonstraram que o heteroátomo influencia pouco a geometria do POM. A alta carga negativa dificulta estimar o potencial de ionização de forma precisa. Foram encontrados valores da ordem 6-7 eV para os POMs do grupo 6 da tabela periódica e cerca de 1-2 eV para os niobatos que são ânions com carga de -15 e -16. Neste trabalho, foi proposto fazer a protonação destes íons de forma a permitir que problemas de convergência do cálculo SCF fossem contornados. Após a otimização de geometria, os prótons foram retirados e um cálculo no ponto foi realizado. Esta metodologia se mostrou capaz de permitir a convergência SCF dos cálculos. A análise vibracional permitiu verificar que um mínimo na superfície de energia potencial foi encontrado para a espécie desprotonada.

Cálculos TDDFT ao nível Cam-B3LYP foram realizados para os heteropoliânions. As transições eletrônicas na faixa do UV-Vis foram estimadas e estão em torno 308, 270 e 335 nm para os POMs de Mo, W e Nb, respectivamente. Os valores encontram-se em torno de 6 nm para os POMs de Mo e W. As diferenças podem ser explicadas em parte pela síntese destes POMs que levam a uma cadeia linear 1D, o que provoca certo deslocamento de algumas transições eletrônicas nos POMs de Nb<sup>[5]</sup>. Torna-se necessário observar que o heteroátomo tem pouca influência no valor da transição eletrônica. Valores experimentais para os niobatos são escassos e mais atenção deveria ser dada para esta importante classe de polioxometalatos. Análise de orbitais naturais (NBO) e de transição (NTO) foi utilizada para fornecer informações e possíveis mecanismos de transferência de carga dentro da estrutura. De um modo geral observou-se que ocorre transferência de carga preferencialmente de  $O_{c1}$  e  $O_{c2}$  para os centros metálicos.

A caracterização de polioxoniobatos amorfos é um desafio importante do ponto de vista experimental. No capítulo 5 foi descrito a caracterização de um sólido de polioxoniobato a partir de uma abordagem teórico/experimental. Cálculos das estruturas de Lindqvist e decaniobato foram realizados e o espectro na região do Infravermelho simulado. A comparação destes espectros com o espectro experimental demonstrou que o sólido é composto por unidades de construção de decaniobatos. Os estiramentos

simétricos em 405-462  $\text{cm}^{-1}$  e assimétricos em 761  $\text{cm}^{-1}$  e 847-868  $\text{cm}^{-1}$  são semelhantes aos observados experimentalmente.

A simulação das estruturas  $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$  e  $[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$  devem ser realizada no futuro para averiguar como os heteroátomos da 3ª linha da tabela periódica influenciam a estrutura e espectro do UV-Vis dos polioxoniobatos. As dificuldades para alcançar a convergência dos cálculos SCF ao nível DFT se deve em parte as cargas negativas e por outro lado, o fato dos elementos da 3ª linha da tabela periódica (Si, P) serem menores que os elementos da 4ª linha (Ge, As). Para estes últimos, a convergência SCF foi alcançada com relativa facilidade.

A especificação química dos polioxometalatos em meio aquoso continua um desafio para a química teórica. Espécies altamente carregadas negativamente devem estar protonadas em uma ampla faixa de pH. Além disso, a alta simetria de suas estruturas leva a formação de vários tautômeros, tornando o sistema em meio aquoso muito complexo. A dinâmica molecular das espécies químicas em meio aquoso é uma abordagem consistente, no entanto esbarra no atual estado da arte da química computacional. O modelo deve ser quântico para permitir a protonação e desprotonação das estruturas. Por conseguinte, deve ser simples o suficiente para permitir a simulação computacional de alguns picosegundos no atual estágio de desenvolvimento dos computadores.

Além disso, uma próxima etapa será realizar a simulação de reações catalíticas envolvendo os heteropoliânions do tipo Keggin do grupo 5 e 6. As reações de transesterificação catalisadas pelos POMs podem ser interessante por ter trabalhos e dados experimentais disponíveis<sup>[6]</sup>.

Outra pesquisa importante que pode ser desenvolvida é a simulação de POM-OFs (*Polyoxometalates open frameworks*) e POM-zitas (*Polyoxometalates zeolites*) que são extensões sólidas, com POMs como SBUs (*secondary build units*) e ligantes que podem ser orgânicos ou inorgânicos. Esses materiais são importantes e podem revolucionar o desenvolvimento de catalisadores sólidos<sup>[7]</sup>.

## 6.1 Bibliografias

- [1] Steffler, F.; de Lima, G. F.; Duarte, H. A. *Polyoxomolybdate formation – A thermodynamic analysis from density functional/PCM calculations*. **Chemical Physics Letters**, 669, 104-109, **2017**.
- [2] Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. *Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media. Formation constants and thermodynamic quantities*. **Inorganica Chimica Acta**, 331, 322-329, **2002**.
- [3] Davantes, A.; Lefevre, G. *In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides*. **Journal of Physical Chemistry A**, 117, 48, 12922-12929, **2013**.
- [4] Müller, A.; Serain, C. *Soluble Molybdenum Blues “des Pudels Kern”*. **Accounts of Chemical Research**, 33, 1, 2-10, **2000**.
- [5] Zhang, Z.; Lin, Q.; Kurunthu, D.; Wu, T.; Zuo, F.; Zheng, S.-T.; Bardeen, C. J.; Bu, X.; Feng, P. *Synthesis and Photocatalytic Properties of a New Heteropolyoxoniobate Compound:  $K_{10}[Nb_2O_2(H_2O)_2][SiNb_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$* . **Journal of the American Chemical Society**, 133, 18, 6934-6937, **2011**.
- [6] Sadjadi, S.; M Heravi, M. *Recent Advances in Applications of POMs and Their Hybrids in Catalysis*. **Current Organic Chemistry**, 20, 13, 1404-1444, **2016**.
- [7] Vilà-Nadal, L.; Cronin, L. *Design and synthesis of polyoxometalate-framework materials from cluster precursors*. **Nature Reviews Materials**, 2, 17054, **2017**.

**Anexo 1:**

**Curriculum Vitae**

## **Identificação**

**Nome:** Fernando Steffler

**Filiação:** Waldir Arno Steffler e Odir Maria Ruppel Steffler

**Nascimento:** 28/12/1983 – Estrela/RS - Brasil

## **Formação acadêmica/titulação**

### **2014**

Doutorado em andamento em Química inorgânica.

Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil.

Título: Polioxometalatos e Aluminossilicatos, uma abordagem das propriedades eletrônicas e estruturais,

Orientador: Hélio Anderson Duarte.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

### **2011 - 2013**

Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados (Conceito CAPES 4).

Universidade Federal do ABC, UFABC, Brasil.

Título: Nanofios: um estudo da estabilidade de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>, Ano de Obtenção: 2013.

Orientador: Gustavo Martini Dalpian.

Coorientador: Jorge Mario Osorio Guillen.

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

Palavras-chave: óxido de titânio; mecânica quântica; Ab Initio; Simulação Computacional; Estrutura Eletrônica.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra

Setores de atividade: Pesquisa e desenvolvimento científico.

### **2002 - 2010**

Graduação em Química Industrial.

Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, UNIVATES, Brasil.

Título: Caracterização de Nanotubos de Dióxido de Titânio com aplicações em Eletrofotodegradação utilizando Efluentes de Gemas.

Orientador: Simone Stülp.

## **Formação Complementar**

**2008** Extensão universitária em Mecânica Quântica. (Carga horária: 64h).  
Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, UNIVATES, Brasil.

**2008 – 2008** Extensão universitária em Introdução à Química Quântica. (Carga horária: 64h).  
Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, UNIVATES, Brasil.

## **Atuação Profissional**

**Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil.**

**2014 – Atual** Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Doutorando, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

**Universidade Federal do ABC, UFABC, Brasil.**

**2011 – 2013** Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Mestrando, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

**Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, UNIVATES, Brasil.**

**2009 – 2011** Vínculo: voluntário, Enquadramento Funcional: Iniciação Científica, Carga horária: 20

## **Projetos de pesquisa**

### **2009 - 2010**

Gerenciamento Integrado de Resíduos: Aplicação de Processos Oxidativos Avançados e Geração de Energia

Descrição: Neste projeto de pesquisa pretende-se realizar um estudo do gerenciamento integrado de resíduos, através da aplicação de processos de oxidativos avançados (POAs) e técnicas de geração de energia. Inicialmente serão avaliados resíduos provenientes do setor alimentício, setor este de destaque no vale do Taquari, região de atuação da Univates. Os tratamentos (POAs) utilizados neste estudo serão: Fotoquímico, Fotoeletroquímico, Fotoquímico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Eletroquímico; será avaliado qual o tratamento com maior eficiência na degradação dos efluentes estudados. A avaliação e caracterização da degradação dos efluentes, serão realizadas através da técnica de cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e medidas de absorbância e Demanda Química de Oxigênio (DQO), visando à elucidação do processo de degradação ocorrido neste sistemas, além de determinação da cinética ocorrida nestes processos. A geração de energia será avaliada através da utilização de biodigestores (de bancada e planta piloto/industrial) para geração de biogás. Estes processos são uma proposta de alternativa viável para processos atualmente utilizados, obtendo-se desta forma resultados mais satisfatórios do ponto de vista ambiental.

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Alunos envolvidos: Graduação: (3) .

Integrantes: Fernando Steffler - Integrante / Paula bianchetti - Integrante / Luciano Cuzzo Moura dos Santos - Integrante / Simone Stülp - Coordenador / Verônica Radaeli

Machado - Integrante.

Financiador(es): Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES - Outra.

### Áreas de atuação

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Química teórica.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Nanociências.

### Idiomas

**Inglês** Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Lê Bem, Escreve Razoavelmente.

**Alemão** Compreende Pouco, Fala Pouco, Lê Pouco, Escreve Pouco.

**Português** Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

**Espanhol** Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Razoavelmente, Escreve Pouco.

### Produções

#### Resumos publicados em anais de congressos

**STEFFLER, F.;** DUARTE, H. A. Um estudo teórico de molibdatos e polioxomolibdatos. In: Encontro Regional da SBQ-MG, 2015, Belo Horizonte -MG. Encontro Regional da SBQ-MG, 2015.

**STEFFLER, F.;** DUARTE, H. A. A computational study of molybdates and polyoxomolybdates.. In: Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2015, Pirenópolis - GO. Simpósio Brasileiro de Química Teórica. Brasília - DF: Editora da UnB, 2015.

**STEFFLER, F.** Um Estudo da Estabilidade de nanofios de TiO<sub>2</sub>. In: II Escola Brasileira de Modelagem Molecular, 2013, Santo André. II Escola Brasileira de Modelagem Molecular, 2013.

**STEFFLER, F.** An Structural Study of TiO<sub>2</sub> Nanowires. In: XXXVI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. XXXVI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, 2013.

**STEFFLER, F.** Nanofios de TiO<sub>2</sub>: Propriedades eletrônicas e estruturais. In: XIII Escola Brasileira de Estrutura eletrônica, 2012, Cuiabá. XIII Escola Brasileira de Estrutura eletrônica, 2012.

#### Artigos aceitos para publicação

**STEFFLER, FERNANDO;** FERREIRA DE LIMA, GUILHERME ; ANDERSON DUARTE, HÉLIO . Polyoxomolybdate formation &#45; A thermodynamic analysis from density functional/PCM calculations. Chemical Physics Letters (Print) **JCR**, 2016.

## **Apresentações de Trabalho**

**STEFFLER, F.;** LIMA, G. F. ; DUARTE, H. A. A TDDFT study of Keggin Polyoxometalates. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

**STEFFLER, F.;** LIMA, G. F. ; DUARTE, H. A. Keggin polyoxometalates: An Electronic structure perspective based on TDDFT. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

**STEFFLER, FERNANDO;** LIMA, G. F. ; DUARTE, H. A. A TDDFT STUDY OF KEGGIN POLYOXOMETALATES. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

**STEFFLER, F.;** MACHADO, V. R. ; Stülp. Aplicação do óxido de titânio na degradação de uma mistura de corantes em sistema de fluxo aberto.. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

**STEFFLER, F.;** stülp ; Santos do. L, C, M. Aplicação do óxido de titânio na fotodegradação do corante vermelho bordeaux, utilizando o sistema de tratamento fotoquímico.. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

## **Eventos**

### **Participação em eventos, congressos, exposições e feiras**

I Workshop do CNANO/UFRGS. 2009. (Outra).

Curso de Verão de Física 2008 USP. 2008. (Outra).

I Escola de Física da UFABC. 2008. (Outra).