

WPŁYW PODSTAWIENIA METALAMI PRZEJŚCIOWYMI 3D NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRONOWE I AKTYWACJĘ MAŁYCH CZĄSTECZEK W HETEROPOLIANIONACH TYPU KEGGINA

Piotr Niemiec

p_niemiec@atar.edu.pl

Akademia Tarnowska, Wydział Nauk Chemicznych i przyrodniczych,
Katedra Chemii
ul A. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów

Streszczenie

Heteropolianiony stanowią zróżnicowaną grupę układów strukturalnych, różniących się rodzajem atomu centralnego oraz liczbą i sposobem połączenia oktaedrów metal-tlen. Do tej pory opisano ponad sto krytalograficznie odmiennych struktur tego typu anionów. Związki te wyróżniają się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, a ich szczególna atrakcyjność wynika z możliwości precyzyjnego kształtowania parametrów takich jak stabilność termiczna, potencjał redoksy czy rozpuszczalność, a także właściwości katalitycznych, w tym kwasowości Brønsteda i Lewisa, już na poziomie atomowym [1-4].

W pracy skoncentrowano się na heteropolianionach o strukturze anionu Keggina modyfikowa-

nych w pozycjach atomów addenda przez metale przejściowe 3d oraz ich oddziaływaniach z reaktywnymi formami tlenu (ROS), takimi jak tlen cząsteczkowy, nadtlenek wodoru i woda. Przeanalizowano wpływ podstawienia na strukturę elektronową układów (energetykę orbitali granicznych oraz szerokość przerwy energetycznej), a także mechanizmy aktywacji małych cząsteczek na centrach metalicznych. Charakterystykę przeprowadzono z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT), analizując parametry strukturalne (długości i rzędy wiązań) oraz elektronowe (ΔG , przesunięcia pasm IR typu red-/blue-shift), a także kanały przepływu ładunku z uwzględnieniem rozdzielczości spinowej (analiza NOCV-SR).

Słowa kluczowe: Heteropolikwasy, anion Keggina, reaktywne ugrupowania tlenowe, NOCV-SR

Keywords: heteropolyacids, Keggin anion, reactive oxygen species, NOCV-SR

Bibliografia / Citations

- D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Rev., Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 1736
2006, 6, 12
- A. Prust, R. Thouvenot, P. Gouzzerrh, *Chemical Reviews*, ed. C. L. Hill, 1998, vol. 98, 1837

IMPACT OF 3D TRANSITION METAL SUBSTITUTION ON ELECTRONIC STRUCTURE AND SMALL-MOLECULE ACTIVATION IN KEGGIN-TYPE HETEROPOLYANIONS

Abstract

Heteropolyanions represent a structurally versatile class of metal–oxo clusters, distinguished by the nature of the central heteroatom and the connectivity of metal–oxygen octahedra. Over one hundred crystallographically distinct architectures have been identified to date. Their exceptional appeal stems from the ability to fine-tune physicochemical properties—such as thermal stability, redox potential, and solubility—as well as catalytic behavior, including Brønsted and Lewis acidity, with near-atomic precision [1-4].

Herein, we investigate Keggin-type heteropolyanions modified at the addenda positions with 3d transition metals, focusing on their interactions with reactive oxygen

species (ROS), including O₂, H₂O₂, and H₂O. Particular attention is devoted to elucidating how metal substitution modulates the electronic structure (frontier orbital energies and band gap) and governs the activation of small molecules at metal centers. A comprehensive density functional theory (DFT) analysis is employed to correlate structural descriptors (bond lengths and orders) with electronic and energetic characteristics (ΔG , IR red-/blue-shifts), as well as spin-resolved charge-transfer pathways (NOCV-SR). These insights provide a molecular-level understanding of structure–property relationships in modified heteropolyanion systems relevant to catalytic applications.