

Síntesis e investigación de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot (H_3O)_3 [Cr(Co)Mo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$

Kaziev Zaxárovich Garry¹, Stepnova Anna Fedorovna¹, Khrustalev Victor N. ^{2,3}, Holguín Quiñones Saúl⁴,
Morales Sánchez Leticia Andrea⁵, Hernández Pérez Isaías⁴

¹Universidad Estatal Pedagógica de Moscú, 119991, Rusia, Moscú, ul. Malaya Pirogovskaya, 1/1.

²Universidad de la Amistad de los Pueblos de Rusia, 117198, Moscú, ul. Miklouho-Maclay, 6

³Instituto de Química Orgánica nombrado después de N.D. Zelinsky RAS, 119991 Moscú, Leninsky Prospect, 47

⁴Universidad Autónoma Metropolitana (Azcapotzalco), 02200 México, D.F., Av. San pablo 180

⁵Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, CDMX, México

*Autor para correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:

29/febrero/2020

Aceptado:

29/octubre/2020

Palabras clave:

Niacina,
estructura Perloff,
hexamolibdocromato

Keywords:

Niacin,
Perloff structure,
hexamolibdocromate

RESUMEN

Se reporta la síntesis y estudio de los compuestos órgano-inorgánicos de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina: $(C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3 [CrMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ (**1**) y $(C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3 [CoMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ (**2**) de niacina, estudiados por difracción de rayos X, TGA, IR y RMN. Los complejos cristalizan en la estructura triclínica, grupo espacial P-1; los parámetros de las celdas unitarias del compuesto **1**: $a = 9.1640$ (8), $b = 10.6441$ (11), $c = 10.8241$ (12) Å, $\alpha = 95.968$ (10), $\beta = 109.864$ (12), $\gamma = 105.059$ (11)°, $V = 937.2$ (2) Å³, $\rho_{calc} = 2.500$ g / cm³, $Z = 1$; para el compuesto **2**: $a = 9.2303$ (19), $b = 10.700$ (2), $c = 10.850$ (2) Å, $\alpha = 95.95$ (3), $\beta = 110.01$ (3), $\gamma = 105.11$ (3)°, $V = 949.9$ (4) Å³, $\rho_{calc} = 2.479$ g / cm³, $Z = 1$.

ABSTRACT

The synthesis of the organo-inorganic compounds of niacine hexamolibdocromate(III) $(C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3 [CrMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ (**1**) and niacine hexamolibdocobaltate(III) $(C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3 [CoMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ (**2**) were studied by X-ray diffraction, TGA, IR and NMR are reported. The complexes crystallize in the triclinic structure, space group P-1; The unit cell parameters of compound **1**: $a = 9.1640$ (8), $b = 10.6441$ (11), $c = 10.8241$ (12) Å, $\alpha = 95.968$ (10), $\beta = 109.864$ (12), $\gamma = 105.059$ (11)°, $V = 937.2$ (2) Å³, $\rho_{calc} = 2.500$ g / cm³, $Z = 1$; for compound **2**: $a = 9.2303$ (19), $b = 10.700$ (2), $c = 10.850$ (2) Å, $\alpha = 95.95$ (3), $\beta = 110.01$ (3), $\gamma = 105.11$ (3), $V = 949.9$ (4) Å³, $\rho_{calc} = 2.479$ g/cm³, $Z = 1$.

Introducción

La química de los heteropolícompuestos (HPC) es una rama de la química de coordinación que estudia la estructura y propiedades fisicoquímicas de polioxometalatos, formados por elementos d^o a partir de octaedros metal-oxígeno MO₆, enlazados entre sí por sus vértices y aristas originándose una estructura en cuyo centro se ubica frecuentemente un elemento coordinado tetra u octaédricamente por átomos de oxígeno formándose un heteropolianión (HPA) estable (Pope M. T., Porai-Koshits M.A., et al 1986). En monografías y artículos (Nikitina E. A. 1962; Dobrynina N. A., 2002) se registran diversos puntos de vista sobre su estructura y naturaleza.

La necesidad de estudiar sus propiedades y estructura está creciendo por la posibilidad de emplearlos como catalizadores en síntesis orgánica, inhibidores de corrosión, composiciones fotosensibles y sensibles al calor, medicina y otros campos. Las tendencias actuales en el desarrollo de la química del HPC están asociadas con la creación de nanomateriales compuestos órgano-inorgánicos (Bakeeva I. V., Morozova I. V., 2006; Wu Q. et al, 2018)

Algunos de los autores de este artículo, sintetizamos y estudiamos hexamolibdocromato(III) hexamolibdocobaltato(III) aluminio y galio (Kaziev G. Z. et al, 2002) y hexamolibdocromato(III) de piridinio (Kaziev G. Z. et al, 2004).

El trabajo está dedicado a la síntesis y el estudio de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina con fórmulas (C₆H₅NO₂)₂(H₃O)₃[CrMo₆(OH)₆O₁₈]·5H₂O y (C₆H₅NO₂)₂(H₃O)₃[CoMo₆(OH)₆O₁₈]·5H₂O. La niacina se conoce también como ácido nicotínico, vitamina B₃, vitamina PP o ácido piridin-3-carboxílico que está implicada en muchas reacciones oxidativas en células vivas. Es un polvo blanco, insoluble en agua fría, inodoro, ligeramente soluble en etanol y éter dietílico, soluble en agua caliente.

Metodología

La síntesis de hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de niacina, se llevó a cabo en varias etapas, primero se añadieron 200 ml de una solución 2,5M de acetato de cromo(III) a 300 ml de una solución 0,2M de paramolibdato de amonio acidulado con ácido sulfúrico y calentado a 80°C. La mezcla resultante se dejó evaporar a 30°C durante de varios días precipitando cristales bien formados de hexamolibdocromato(III) de amonio, separados por filtración, lavados con agua destilada fría y recrystalizados; esto último para eliminar el

decamolibdodicromato(III) de amonio más soluble, presente en pequeñas cantidades. La síntesis de hexamolibdocobaltato(III) de amonio se efectuó de manera similar, sólo que a la mezcla de reacción entre acetato de cobalto(II) y paramolibdato de amonio se agregó peróxido de hidrógeno para oxidarlo a Co(III).

Enseguida, se prepararon soluciones decimolares a partir de los cristales de los HPC de amonio obtenidos, pasadas por columnas con resina de intercambio iónico KU-2 en forma protonada, dando como resultado soluciones de los ácidos H₃[CrMo₆O₁₈(OH)₆] y H₃[CoMo₆O₁₈(OH)₆]. La ausencia de iones amonio en el efluente se confirmó con reactivo de Nessler.

Finalmente, a cada heteropolíácido, contenido en 150 mL. se añadió gota a gota una solución de niacina, previamente disueltos en una cantidad mínima de agua destilada. Los reactivos se tomaron en una relación molar de 2: 1 (niacina: ácido hexamolibdometalico). La síntesis se llevó 80°C y agitación constante. Enseguida, la mezcla-solución se dejó reposar y evaporar a 30°C precipitando cristales, separados por filtración, lavados con agua destilada fría y se secados.

La composición química de los compuestos sintetizados se determinó por espectrometría de masas laser en un dispositivo EMAL-2. El hidrógeno se calculó por diferencia, la presencia de agua de cristalización por termogravimetría. El nitrógeno se analizó también por el método de Kjeldahl, encontrándose resultados coincidentes. El hidrógeno se calculó por diferencia. Los datos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los compuestos sintetizados.

(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ (H ₃ O) ₃ [CrMo ₆ (OH) ₆ O ₁₈]·5H ₂ O(1)							
	C	N	Cr	Mo	O	H	H ₂ O
Calculado,%	10.34	2.01	3.73	41.35	35.61	1.79	5.17
Encontrado,%	10.10	1.89	3.81	41.26	35.56	1.62	5.76
(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ (H ₃ O) ₃ [CoMo ₆ (OH) ₆ O ₁₈]·5H ₂ O(2)							
	C	N	Co	Mo	O	H	H ₂ O
Calculado,%	10.29	2.00	4.21	41.14	35.43	1.79	5.14
Encontrado,%	10.37	1.98	4.46	41.05	35.50	1.56	5.08

Los espectros NMR ¹H, ¹³C de los HPC sintetizados se registraron en DMSO-deuterado en un espectrómetro JEOL JNM-ECX-400 a una frecuencia de operación de 400 MHz. Los espectros de RMN contienen señales ¹H y ¹³C relacionadas con el componente orgánico e inorgánico de los compuestos sintetizados, lo que confirma la formación de sales híbridas.

Para los compuestos 1 y 2, la señal a 2.0966 ppm corresponde a protones fuertemente protegidos de los grupos OH del HPA. Un cambio de esta señal en 0.0966

ppm, comparado con el espectro del heteropolianión inicial, indica la participación de este protón en la formación de enlaces hidrógeno con moléculas de agua glicina.

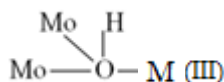
Las señales observadas en los espectros RMN ^1H y ^{13}C de los compuestos sintetizados se identifican con la molécula de niacina, cuya estructura se conserva durante la interacción con el heteropolíácido. Esto indica la inclusión de moléculas orgánicas en la estructura del nuevo complejo y refleja el efecto del HPA en las señales de protones del catión orgánico. Los datos de RMN para el compuesto se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de RMN (ppm) de ^1H y ^{13}C en DMSO- d_6 del compuesto (2).

	^1H	^{13}C
^2CH	9.0068	145.8613
^3C	-	135.6212
^4CH	8.7275	142.9438
^5CH	8.7934	127.0782
^6CH	7.9813	143.5063
$^1\text{C=O}$	-	168.7157
Co-O-H	2.0966	-

Los espectros IR de los compuestos **1** y **2** se registraron en el rango de longitud de onda de 400-4000 cm^{-1} en un espectrómetro Nicolet 380 con transformada de Fourier en luz reflejada. Los espectros obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC y se compararon con espectros IR de los reactivos de partida y con compuestos análogos estudiados previamente (Kazanskii L. P. y Golubev A. M., 1979).

Las principales vibraciones de los grupos cis-MoO₂ terminales y los grupos puente de Mo-O-Mo se manifiestan en la región de 1000-400 cm^{-1} . Dado que cada octaedro de MoO₆ de simetría C_{2v} tiene un grupo cis-MoO₂, se deben observar dos bandas debido a vibraciones de estiramiento de estos grupos en los espectros IR con la estructura del anión [Cr(Co)Mo₆O₁₈(OH)₆]⁻³. Éstos incluyen bandas en forma de doblete a 883-931 cm^{-1} (HPC 1) y 890.2-937.4 cm^{-1} (HPC 2). Se observan también dos fuertes bandas en el espectro IR en la región de 632.9, 536.5 cm^{-1} (1) y 637.2, 545.3 cm^{-1} (2), relacionadas con las vibraciones de estiramiento de seis enlaces puente Mo-O-Mo. Las bandas 426.5 cm^{-1} (1) y 401.4 cm^{-1} (2) corresponden a vibraciones del fragmento Mo-O-H-Mo en:



Las bandas 575.7 cm^{-1} y 597.2 cm^{-1} se asignan a vibraciones de los enlaces M(III) - O de los compuestos sintetizados 1 y 2, respectivamente.

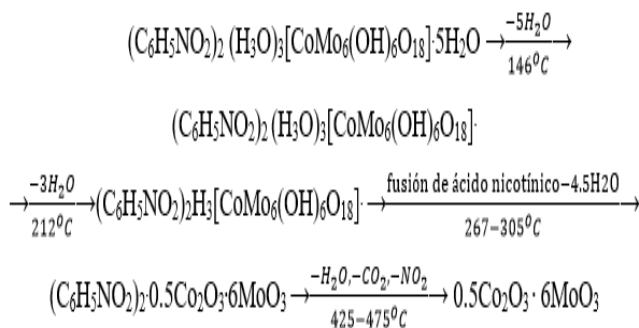
En los espectros IR de los hexamolbdometallatos de niacina sintetizados, se observan vibraciones en forma de bandas anchas en el rango de 3600 - 3000 cm^{-1} , así como bandas de intensidad media en el rango de 1600 - 1530 cm^{-1} relacionadas con vibraciones de los grupos hidroxilo de las moléculas de agua y del HPA.

Para los compuestos 1 y 2, las frecuencias en la región de 1579-1575 cm^{-1} corresponden a vibraciones del anillo aromático, y en las regiones de 1112 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} a vibraciones planas y de deformación de los grupos CH y COOH, respectivamente. Se observa un ligero cambio en las frecuencias de las vibraciones de estiramiento del grupo carboxilo (1690 cm^{-1}), en comparación con la banda análoga en el espectro del ácido nicotínico puro (1701 cm^{-1}), que sugiere la participación de este fragmento del catión enlazado al HPA.

La banda de absorción, correspondiente a vibraciones de estiramiento del enlace C = O del grupo carboxílico, suele ser bastante intensa y se detecta fácilmente en el espectro mediante bandas de absorción características a 1610-1550 cm^{-1} y 1450-1400 cm^{-1} , debido a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas. Una banda ancha prácticamente continua en la región de 2330-2370 cm^{-1} se adjudica a vibraciones del grupo N-H.

Los estudios termogravimétricos se efectuaron en un derivatógrafo Paulik-Paulik-Erdey en el rango de temperaturas de 20-1000°C, a velocidad de calentamiento de 10 grados/min. El patrón de referencia: alúmina calcinada a 1200°C.

El termograma de hexamolibdocobaltato(III) de niacina, muestra cuatro efectos endotérmicos y uno exotérmico (Figura 1). Los primeros dos efectos endotérmicos a 146°C y 212°C se relacionan con la eliminación, por etapas, de cinco y tres moléculas de agua, respectivamente. Los efectos endotérmicos en el rango de 267-305°C corresponden a fusión del ácido nicotínico y eliminación de cuatro y media moléculas de agua de constitución a cuenta de la descomposición del heteropolíácido. Un amplio efecto exotérmico en forma de doblete de la región 425-475°C presumiblemente responda a la ignición de dos moléculas de ácido nicotínico y recristalización de los productos de termólisis. El esquema de descomposición térmica del ácido hexamolibdocobaltato(III) de niacina sugerido:



Los datos del análisis termogravimétrico de los compuestos I se presentan en la tabla 3 y en la figura 1.

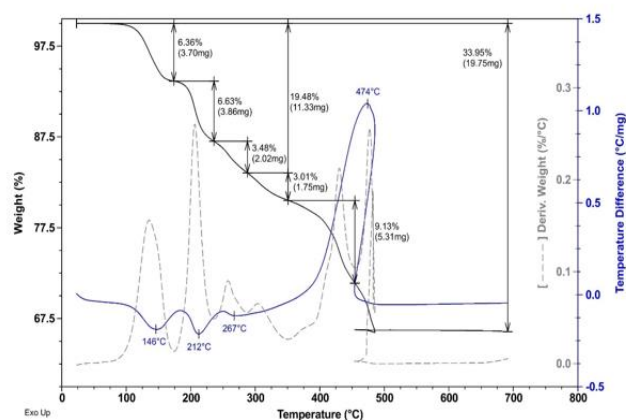


Figura 1. Curvas de análisis térmico del hexamolibdocobaltato de Niacina.

Tabla 3. Datos del análisis termogravimétrico de los compuestos 1 y 2.

Conexión	I <u>endo</u> efecto -3H ₂ O	II <u>endo</u> Efecto 5H ₂ O	III efecto <u>endo</u> fusión C ₆ H ₅ NO ₂ , -3H ₂ O	IV efecto <u>exo</u> Descomposición de HPA y -2C ₆ H ₅ NO ₂
(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ (H ₃ O) ₃ [CrMo ₆ O ₁₈ (OH) ₆] ₂ ·5H ₂ O	150	219	270 - 305	420-475
(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ (H ₃ O) ₃ [CoMo ₆ O ₁₈ (OH) ₆] ₂ ·5H ₂ O	146	212	265 - 305	420-475

La solubilidad de los compuestos sintetizados en agua se determinó por método gravimétrico. Las soluciones, saturadas en el termostato a una temperatura de 25°C.

En cantidades de 5, 10 y 15 mL, se evaporaron en crisoles de platino, en un desecador con P₂O₅ y luego se calentaron en un horno a una temperatura de 110°C hasta peso constante. Los datos de solubilidad se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Solubilidad de los HPC, en agua a 25°C.

Heteropoliconpuesto	Solubilidad, g/mL
(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ [H ₃ O] ₄ [CrMo ₆ (OH) ₆ O ₁₈] ₂ ·5H ₂ O	0.0420
(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ [H ₃ O] ₄ [CoMo ₆ (OH) ₆ O ₁₈] ₂ ·5H ₂ O	0.0547

El análisis por difracción de rayos X de los compuestos sintetizados se llevó a cabo en el Centro Nacional de Investigación del Instituto Kurchatov. Los parámetros de las células unitarias y las intensidades de los reflejos se midieron en la estación sincrotrón BELOK utilizando un detector CCD Rayonix. Los datos experimentales se procesaron utilizando el programa iMOSFLM incluido en el paquete de software CCP4 (Battye T. G. et al, 2011). Para los datos obtenidos, se consideró la absorción de la radiación utilizando el programa Scala (Evans P., 2006).

La estructura se determinó por método directo y se refinó por el método de mínimos cuadrados de matriz completa en F² en aproximación anisotrópica para átomos no hidrógeno.

Las estructuras cristalinas de los compuestos sintetizados 1 y 2 se muestran en las figura 2 y 3; los datos cristalográficos principales en la tabla 4.

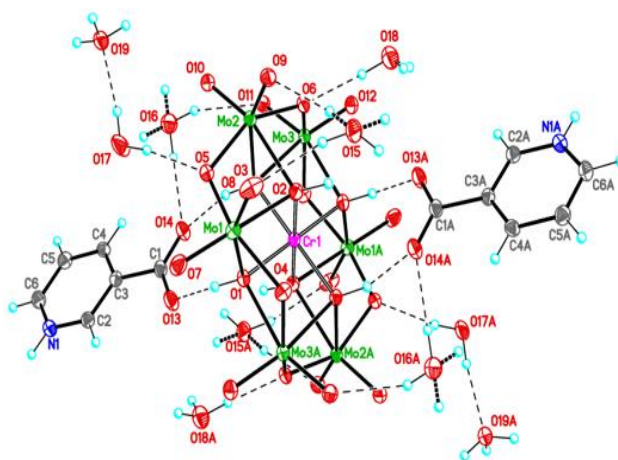


Figura 2 Estructura de hexamolibdocromato(III) de Niacina: (C₆H₅NO₂)₂ (H₃O)₃[CrMo₆(OH)₆O₁₈]₂·5H₂O.

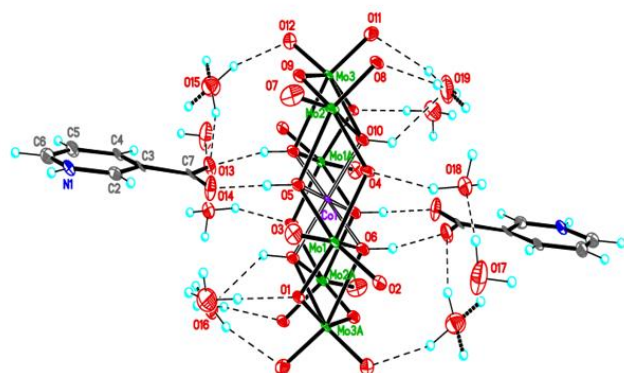


Figura 3. Estructura del hexamolibdocobaltato(III) de Niacina: $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}]\cdot 5H_2O$.

Los datos completos se depositaron en el Cambridge Structural Data Bank, número de depósito en garantía CCDC 1938119).

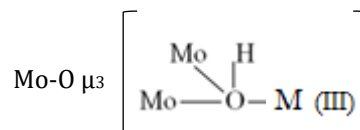
Tabla 5. Datos cristalográficos de los compuestos sintetizados 1 y 2.

Fórmula bruta	$C_{12}H_{15}CrMo_6N_7O_{36}$	$C_{12}H_{15}CoMo_6N_7O_{36}$
T, K	100(2)	100(2)
Masa molecular	1411.06	1417.99
Estructura	Triclinica	Triclinica
Grupo espacial	P-1	P-1
a, b, c, Å;	9.1640(8), 10.6441(11), 10.8241(12);	9.2303(19), 10.700(2), 10.850(2)
α, β, γ, grados	95.968(10)°, 109.864(12)°, 105.059(1)°	95.95(3), 110.01(3), 105.11(3)
V, Å ³	937.2(2) Å ³	949.9(4)
ρ _{calc} , mg / m ³	2.500	2.479
Z	1	1
F(000)	685	688
μ, mm ⁻¹	3.123	5.673
Tamaño de cristal, mm	0.15 x 0.12 x 0.08	0.12 x 0.10 x 0.05
Intervalo de ángulos Θ, grados	2.854 до 30.982	3.380 до 38.415
Intervalo de índices h, k, l	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, 14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 11
Total de reflexiones	11169	17749
Reflexiones independientes / observadas con I > 2σ(I)	4131 [R(int) = 0.1119]/3958	3953 [R(int) = 0.1136]/3123
GOOF (F ²)	0.876	0.957
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0513/0.1331	0.0672/0.1398
R ₁ / wR ₂ [todos los datos]	0.0546/0.1390	0.0833/0.1529
Δρ _{max} / Δρ _{min} , e. Å ⁻³	1.812/-1.737	1.821/-2.238
Extinción	0.030(3)	0.0032(3)

Resultados y discusión

Los compuestos sintetizados se forman a partir del (HPA) con estructura tipo Perloff $[MMo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$ donde M = Cr (III), Co (III), cuatro cationes oxonio H_3O^+ , dos moléculas de niacina y cinco moléculas de agua de cristalización (Figura 2).

En el HPA, seis átomos de molibdeno forman octaedro de MoO_6 distorsionados ubicados en forma de anillo, dentro del cual hay una cavidad octaédrica ocupada por un átomo de Cr(III) o Co(III). En cada uno de los seis octaedros de la estructura toroidal, se identifican dos enlaces terminales molibdeno-oxígeno ($Mo=O$), dos enlaces $Mo-O$ de doble puente ($Mo-O-Mo$) y dos enlaces puente



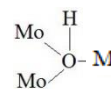
Los cationes de la esfera externa están interconectados electrostáticamente y con el HPA, formándose redes tridimensionales de enlaces hidrógeno intermoleculares $O-H \cdots O$ con la participación de puentes de átomos de oxígeno ($Mo-O-Mo$) del polianión. Ambos oxígenos carbonílicos de la niacina forma fuertes enlaces con los hidrógenos.

Para determinar las características cuantitativas de los enlaces metal-oxígeno de los compuestos sintetizados, las constantes de fuerza (f) se calcularon utilizando la ecuación $R_{(Mo-O)} = 1.26 \cdot 1/\sqrt{f} + 1.23$ (Å) descrita en (Kazanskii L. P., 1987; Cotton F. A. y Wing R. M., 1965)

Usando estas ecuaciones, se pueden resolver problemas inversos, es decir calcular distancias interatómicas para HPC en base a datos espectroscópicos IR.

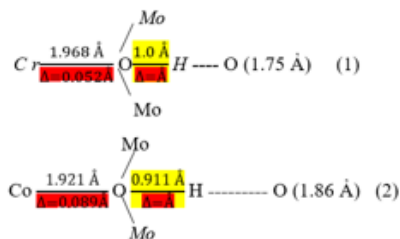
En general, se acepta considerar la estabilidad térmica del HPC de molibdeno de la serie VI en términos del tamaño del tercer efecto endotérmico asociado con la eliminación de grupos hidroxilo y la destrucción de la estructura de HPA

Un aumento en la acción polarizante (AP) es la relación carga/radio Co^{3+} (4.00) en comparación con Cr^{3+} (3.95) conduce a un aumento en la constante de fuerza y, una disminución en las distancias interatómicas de Co - O y O-H en el fragmento:



Como consecuencia ocurre el efecto de inducción a un aumento en el enlace de hidrógeno de $H \cdots O$ del catión orgánico de la esfera externa con el heteropolianión. Esto puede explicar el aumento de la estabilidad térmica (Tabla 3) y solubilidad (Tabla 4) del compuesto 2 en comparación con el compuesto 1.

Los valores promedio de las distancias interatómicas (Å) se dan en el diagrama.



Se observan patrones similares para el HPC isoestructural, lo que confirma el principio de influencia trans descrita por Atovmyan L.O., 1970, M.A. Porai-Koshits, 1970 y Kazansky L.P., 1987, para compuestos oxo de molibdeno y tungsteno.

La influencia del átomo central en la estructura del polianión y, como consecuencia, en sus parámetros fisicoquímicos (frecuencia de vibraciones interatómicas, estabilidad térmica, solubilidad, etc.) nos permite desarrollar métodos para la síntesis de HPC con propiedades predeterminadas.

Cabe señalar que los HPC orgánicos-inorgánicos son térmicamente menos estables en comparación con los HPC que contienen cationes inorgánicos en la esfera externa. Obviamente, esto se debe a los efectos exotérmicos que se observan durante la descomposición de fragmentos orgánicos y posibles reacciones redox. Esto también se evidencia por la formación de molibdeno "azul" y compuestos de tungsteno durante el tratamiento térmico de los compuestos sintetizados.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de los compuestos órgano-inorgánicos de hexamolibdromato(III) y hexamolibdromatato(III) de niacina:

$(C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3 [CrMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ (1) y $C_6H_5NO_2)_2 (H_3O)_3 [CoMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot 5H_2O$ (2) de niacina, y estudio por difracción de rayos X, TGA, IR y RMN. Los complejos cristalizan en la estructura triclínica, grupo espacial P-1; los parámetros de las celdas unitarias del compuesto 1: $a = 9.1640$ (8), $b = 10.6441$ (11), $c = 10.8241$ (12) Å, $\alpha = 95.968$ (10), $\beta = 109.864$ (12), $\gamma = 105.059$ (11)°, $V = 937.2$ (2) Å³, $\rho_{calc} = 2.500$ mg / m³, $Z = 1$; para el compuesto 2: $a = 9.2303$ (19), $b = 10.700$ (2), $c = 10.850$ (2) Å, $\alpha = 95.95$ (3), $\beta = 110.01$ (3), $\gamma = 105.11$ (3)°, $V = 949.9$ (4) Å³, $\rho_{calc} = 2.479$ mg / m³, $Z = 1$.

Referencias

Atovmyan L.O. Porai-Koshits (1970). Cis and trans structures Mo₂ groups in dioxocompounds of metals in

groups V, VI, VII and VIII of periodic table, *Journal of Structural Chemistry* 10, 740 – 744.

Bakeeva I.V., Morozova I.V. (2006). Materiales nanocompuestos modernos como geles híbridos organo-inorgánicos. Guía de estudio. M., MITXT M.V. Lomonosov

Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Lesli A.G.W. (2011). MOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM. *Acta Cryst., D67*, 271–281.

Cotton F.A., Wing R.M. (1965). Propiedades del enlace metal-oxígeno, especialmente enlace molibdeno-oxígeno. *Inorgan. Chem.*, 4, 865-873.

Evans P., (2006). *Acta Cryst.*, Scaling and assessment of data quality, D62, 72–82.

Dobrynina N.A. (2002). Isopoly y heteropolicompuestos. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* T.47., 577.

Pope, M.T. (1983). Heteropoly and isopoly oxometalates, (Inorganic Chemistry) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Porai-Koshchits M.A., Sergienko V.S., Yurchenko E.N. (1986). *Struct. Chem*, 27 (1), 176-177.

Gumerova N.I., Caldera Fraile T., Roller A., Giester G., Pascual-Borràs M., Ohlin C.A., Rompel A., (2019). *Inorg. Chem*, 58, 106-113.

Kazanskii L.P. (1987). Heteropolicomplejos. "Estructura molecular, protónica y electrónica". Doctoral Dissertation, p. 352

Kazansky L.P., Golubev A.M. (1979). Espectros vibracionales de heteropolianiones de diversos tipos. Manual de Química de compuestos de Mo (VI) y W (VI). *Novosibirsk: Nauka*, 66–84.

Kaziev G.Z., Kinones S.O., Belsky V.K., Zavodnik V.E., Osminkina I.V., T.F. Peres. (2002). Síntesis y estudio de hexoliamolibdenocobaltato(III) y hexamolibdenocromato(III) de aluminio. *Kordinatsionnaya Khimiy*, 28. No. 9. p.1-5

Kaziev G.Z., Dutov A.A., Kinones S. O., Belsky V. K., Zavodnik V.E. (2004). Estudio de difracción de rayos X del hexamolibdenocromato(III) ácido de piridinio., *Coordinatsionnaya Khimiya T. 30*, 2,83-86.

Sheldrick G.M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.*, C71, 3-8.

Nikitina E. A. Heteropolisoedinienia. M. (1962). Goskhimizdat, 424 p.

Wu Q., Wu W., Wu Y, Li W., Qiao Y., Wang J., Wang B.J. (2018). Controlable synthesis, crystal and magnetic properties of Monomeric Dimer Co crystallized Mn(III) salen tipe composite material, *Molecular Structure*, 1157, 616-620.