

DOI: <https://doi.org/10.24275/rtediq.11.071>

Síntesis y caracterización hexamolibdocobaltato(III) de hexaacuogalio

Kaziev Garry Zaxárovich¹, Stepnova Anna Fédorovna², Holguín Quiñones Saúl^{3*}, Morales Sánchez Leticia Andrea⁴

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.

²Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú, Federación Rusa.

³Universidad Autónoma Metropolitana, México.

⁴ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, México.

Autor para correspondencia: shq@azc.uam.mx

Recibido:

25/febrero/2025

Aceptado:

10/octubre/2025

Palabras clave:

Heteropolicompuestos,
molibdeno,
cobalto

Keywords:

Heteropoly compounds,
molybdenum,
cobalt

RESUMEN

Se reporta la síntesis del heteropolicompuesto con estructura Perloff hexamolibdocobaltato(III) de hexaacuogalio $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I). El compuesto (I) fue estudiado por espectrometría infrarroja, termogravimetría y difracción de rayos X. Cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$; parámetros de la celda: $a = 6.791$, $b = 11.250$, $c = 11.643\text{\AA}$, $\alpha = 101.29$, $\beta = 96.95$, $\gamma = 102.06^\circ$; $\rho_{\text{calc}} = 2.731\text{g/cm}^3$, $MM = 1382.59$, $Z = 1$, $V = 840.8\text{\AA}^3$.

ABSTRACT

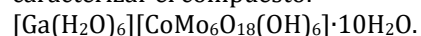
The synthesis of the heteropolycompound with the Perloff structure hexamolybdocobaltate(III) of hexaaquagallium $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I) is reported. Compound (I) was studied by infrared spectrometry, thermogravimetry, and X-ray diffraction; it crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$; cell parameters: $a = 6.791$, $b = 11.250$, $c = 11.643\text{\AA}$, $\alpha = 101.29$, $\beta = 96.95$, $\gamma = 102.06^\circ$; $\rho_{\text{calc}} = 2.731\text{g/cm}^3$, $MM = 1382.59$, $Z = 1$, $V = 840.8\text{\AA}^3$.

Introducción

Los polioxometalatos (POM) son compuestos de coordinación donde la parte aniónica o polioxoanión es un conglomerado de alta masa molar formado por metales de transición, principalmente vanadio, molibdeno y tungsteno formando octaedros MO_6 unidos entre sí mediante sus vértices, aristas y, excepcionalmente, por sus caras; en el centro de la estructura formada se ubica el átomo central frecuentemente coordinado, tetra u octaédricamente, por átomos de oxígeno, como es el caso de los heteropolianiones (HPAn) tipo Perloff (Perloff A. 1965) y tipo Keggin (Keggin J. F. 1933), respectivamente. Los heteropolicompuestos (HPC) son termodinámicamente y térmicamente estables, particularmente en las estructuras mencionadas, manteniendo su identidad en solución y como cristales iónicos; susceptibles de reducirse para formar HPC de color azul intenso.

La dilucidación de la estructura de los HPC y, consecuentemente, la interpretación teórica sobre sus propiedades fisicoquímicas ha cambiado en el curso seis décadas. La síntesis de compuestos, utilizando (HPAn) como bloques de nano construcción, es muy atractiva, ya que permite implementar una gran cantidad de funciones potencialmente significativas en áreas tan diversas como catálisis (Streb C. et al 2019, Kozhevnikov I. V. 1998, Roncero T.D 2024); magnetismo molecular (Menéndez V. L. C. 2020), fotoquímica (Guerrero O. E. 2022), medicina (Gracia G. R. M 2022); química nuclear (Pfreper G. 1989); pigmentos (Kartsolius D. E. 1998, Freanzel R. 2017); materiales mesoporosos (Amaro-Gahete J. 2022, Hill C. L. 1998); materiales anticorrosión (Oliveira, J. A. M. 2021), etc.

El propósito del presente trabajo consiste en sintetizar y caracterizar el compuesto:



Metodología

El análisis químico para Ga, Co y Mo se llevó a cabo según el método (Hillebrand V.F. et al, 1966) para los elementos Mo, Co y Ga. La cantidad de agua se determinó por termogravimetría.

El análisis estructural se efectuó en un difractómetro automático Enraf-Nonius CAD-4 (radiación $Mo-K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, filtro β , a temperatura ambiente. Los cálculos se efectuaron utilizando el programa SHEXL-97 (Sheldrick G. M. 1997).

Para detectar el tipo de vibraciones en los compuestos sintetizados, se registraron los espectros IR en un espectrómetro Perkin-Elmer en el rango de frecuencias $400-4000 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras se tomaron en vaselina o tabletas de bromuro de potasio.

El estudio del comportamiento térmico de los compuestos sintetizados, se efectuó en un equipo Paulik-Erdei-Paulik Q-1500 en el rango de temperaturas $20 - 1000^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento 10 grados/min . Como estándar: óxido de aluminio calcinado.

Resultados y discusión

Síntesis del heteropolicompuesto

Previo a la síntesis del heteropolicompuesto de Galio, se obtuvo el ácido hexamolibdocobáltico(III) por intercambio iónico, a partir del hexamolibdocobaltato(III) de amonio, sintetizado según el método (Tsigdinos G.A., 1961), empleando resina KU-2-8, respetando los parámetros de columna especificados en (Kaziev G.Z. et al, 2003).

El hexamolibdocobaltato(III) de galio se obtuvo por reacción de intercambio mezclando cantidades equimolares de ácido hexamolibdocobáltico(III) y acetato de galio en medio acuoso, bajo agitación y calentamiento a 70°C , durante una hora. Enfriada la solución a 25°C , se depositó en un desecador con KOH. Después de varias semanas, precipitaron cristales verde-esmeralda, filtrados, lavados con agua destilada fría y etanol, redisueltos en medio acuoso y recristalizados en medio acuoso (Fig 1). Los resultados del análisis se muestran en la tabla 1.

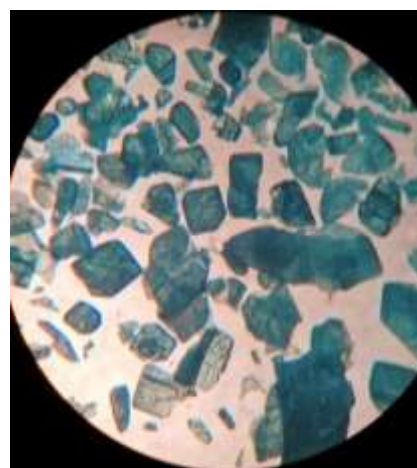


Figura 1. Aspecto de los cristales del compuesto (I).

Tabla 1. Datos de análisis químico de hexamolibdocobaltato(III) de hexaacuogalio(III).

[Ga(H ₂ O) ₆][CoMo ₆ O ₁₈ (OH) ₆ ·10H ₂ O				
	Ga ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MoO ₃	H ₂ O
% Teórico	6,78	5,99	62,47	24,76
% Experimental	6,83	6,07	62,51	24,53

Análisis de difracción de rayos X

Se utilizó un monocristal de 0,36 x 0,28 x 0,18mm. Tres reflexiones de control, medidos cada 60 minutos, de intensidades constantes dentro de rango de error del 0,4%.

Se recolectaron un total de 2752 reflejos, de los cuales 2607 fueron independientes con $I \geq 2\sigma(I)$, en el rango de ángulos $\theta = 1,81 - 25,97^\circ$. La estructura se resolvió por método directo y se refinó mediante mínimos cuadrados de matriz completa con aproximación anisotrópica para átomos no hidrógeno e isotrópica para átomos de hidrógeno.

Se introdujo una corrección para la absorción de rayos X por la muestra ($\mu = 2,208\text{mm}^{-1}$) utilizando el método de escaneo $\Psi_{\min}$, $T_{\min} = 0,2831$ y $T_{\max} = 0,3886$. Valores finales de R - factores: $R_1 = 0,0225$ y $wR_2 = 0,0641$, $\text{GOOF} = 1,221$, el coeficiente de extinción es 0,0239(8).

El compuesto $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, parámetros de la celda: $a = 6.791$, $b = 11.250$, $c = 11.643\text{\AA}$, $\alpha = 101.29$, $\beta = 96.95$, $\gamma = 102.06^\circ$, $\rho_{\text{calc}} = 2,731\text{g/cm}^3$, $M = 1382,59$, $Z = 1$, $V = 840,8(2)\text{\AA}^3$, $F(000) = 668$.

Las distancias interatómicas y ángulos de enlace se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Distancias interatómicas (d, Å) en el compuesto $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Enlace	d, Å	Enlace	d, Å
Mo(1)-O(1)	2.283(3)	Mo(3)-O(1)#1	2.295(3)
Mo(1)-O(2)	2.277(3)	Mo(3)-O(2)	2.323(3)
Mo(1)-O(4)	1.945(3)	Mo(3)-O(4)#	1.942(3)
Mo(1)-O(5)	1.932(3)	Mo(3)-O(6)	1.945(3)
Mo(1)-O(7)	1.703(3)	Mo(3)-O(11)	1.698(3)
Mo(1)-O(8)	1.697(3)	Mo(3)-O(12)	1.686(3)
Mo(1)-O(2)	2.246(3)	Co-O(1)	1.913(3)
Mo(1)-O(3)	2.303(3)	Co-O(2)	1.928(3)
Mo(1)-O(5)	1.936(3)	Co-O(3)	1.939(3)
Mo(1)-O(6)	1.919(3)	Ga-O(6W)	1.935(3)
Mo(1)-O(9)	1.706(3)	Ga-O(7W)	1.939(3)
Mo(1)-O(10)	1.716(3)	Ga-O(8W)	1.940(4)

Tabla 3. Ángulos de enlace ($\omega,^\circ$) en el compuesto $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

γ , ángulo	ω , grados
O(8)-Mo(1)-O(7)	105.8(2)
O(8)-Mo(1)-O(5)	98.2(1)
O(7)-Mo(1)-O(5)	102.2(1)
O(8)-Mo(1)-O(4)	98.7(1)
O(7)-Mo(1)-O(4)	97.5(1)
O(5)-Mo(1)-O(4)	149.4(1)
O(8)-Mo(1)-O(2)	131.7(1)
O(7)-Mo(1)-O(2)	91.7(1)
O(5)-Mo(1)-O(2)	72.2(1)
O(4)-Mo(1)-O(2)	84.1(1)
O(8)-Mo(1)-O(1)	95.0(1)
O(7)-Mo(1)-O(1)	157.9(1)
O(5)-Mo(1)-O(1)	81.8(1)
O(4)-Mo(1)-O(1)	71.4(1)
O(2)-Mo(1)-O(1)	68.5(1)
O(9)-Mo(2)-O(10)	105.6(2)
O(9)-Mo(2)-O(6)	97.5(1)
O(10)-Mo(2)-O(6)	101.7(1)
O(9)-Mo(2)-O(5)	100.9(1)
O(10)-Mo(2)-O(5)	96.1(1)
O(6)-Mo(2)-O(5)	149.7(1)
O(9)-Mo(2)-O(2)	94.9(1)
O(10)-Mo(2)-O(2)	158.3(1)
O(6)-Mo(2)-O(2)	81.9(1)
O(5)-Mo(2)-O(2)	72.9(1)
O(9)-Mo(2)-O(3)	161.9(1)
O(10)-Mo(2)-O(3)	91.2(1)
O(6)-Mo(2)-O(3)	72.0(1)
O(5)-Mo(2)-O(3)	83.5(1)
O(2)-Mo(2)-O(3)	69.3(1)
O(12)-Mo(3)-O(11)	106.0(2)
O(12)-Mo(3)-O(4)#1	99.0(1)
O(11)-Mo(3)-O(4)#1	102.1(1)
O(12)-Mo(3)-O(6)	99.9(1)
O(11)-Mo(3)-O(6)	97.8(1)
O(4)#1-Mo(3)-O(6)	147.6(1)
O(12)-Mo(3)-O(1)#1	163.1(1)
O(11)-Mo(3)-O(1)#1	89.7(1)
O(4)#1-Mo(3)-O(1)#1	71.3(1)
O(6)-Mo(3)-O(1)#1	83.5(1)
O(12)-Mo(3)-O(3)	96.8(1)
O(11)-Mo(3)-O(3)	156.2(1)
O(4)#1-Mo(3)-O(3)	80.7(1)
O(6)-Mo(3)-O(3)	71.1(1)
O(1)#1-Mo(3)-O(3)	68.5(1)
O(1)#1-Co-O(2)	96.1(1)
O(1)-Co-O(2)	83.9(1)
O(1)-Co-O(3)#1	84.9(1)
O(2)-Co-O(3)#1	96.0(1)
O(1)-Co-O(3)	95.1(1)
O(2)-Co-O(3)	84.0(1)
O(6W)-Ga-O(7W)#2	90.7(2)
O(6W)-Ga-O(7W)	89.3(2)
O(6W)-Ga-O(8W)#2	89.5(2)
O(6W)-Ga-O(8W)	90.6(2)
O(7W)-Ga-O(8W)#2	89.3(2)
O(7W)-Ga-O(8W)	90.7(2)
Co-O(1)-Mo(1)	103.9(1)
Co-O(1)-Mo(3)#	104.2(1)
Co-O(2)-Mo(1)	103.6(1)
Co-O(2)-Mo(2)	104.6(1)
Co-O(3)-Mo(2)	102.1(1)

Co-O(3)-Mo(3)	102.3(1)
Mo(1)-O(1)-Mo(3)#1	93.4(1)
Mo(1)-O(5)-Mo(2)	119.0(1)
Mo(2)-O(2)-Mo(1)	92.96(1)
Mo(2)-O(6)-Mo(3)	119.5(1)
Mo(3)#1-O(4)-Mo(1)	118.0(1)
Mo(2)-O(3)-Mo(3)	92.4(1)

Los #1, #2 -Transformaciones simétricas
(#1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x+1,-y+2,-z+2) utilizadas
para generar átomos equivalentes.

La estructura cristalina contiene iones complejos aislados $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y moléculas de agua de cristalización (Figura 2). La estructura del HPA se muestra en las figuras 2 y 3. La base del HPAn es el octaedro $\text{Co}(\text{OH})_6$ coordinado por seis octaedros MoO_6 . El átomo de $\text{Co}(\text{III})$ se ubica en un entorno octaédrico casi regular con los átomos O1, O2, O3, O1a, O2a, O3a de los grupos hidroxilo enlazándose covalentemente con el Co y con dos átomos de Mo. Por tanto, cada uno de estos átomos de oxígeno funge como puente $\text{O}_{\mu 4}$. Distancia media Co-O 1,927Å, ángulos promedio O - Co - O = 88,78°.

El octaedro central está coordinado por seis octaedros MoO_6 coplanares, conjugados por aristas comunes, formando un toroide. Cada uno de los seis octaedros MoO_6 está distorsionado, formado por átomos de oxígeno de diferentes tipos: dos oxígenos terminales O_t (distancia promedio $\text{Mo}=\text{O}_t = 1,701\text{Å}$), dos puentes que enlazan átomos de molibdeno vecinos $\text{O}_{\mu 2}$ ($\text{Mo}-\text{O}_{\mu 2} = 1,937\text{Å}$) y dos puentes que enlazan átomos vecinos de molibdeno y $\text{O}_{\mu 4}$ ($\text{Mo}-\text{O}_{\mu 4} = 2.288\text{Å}$).

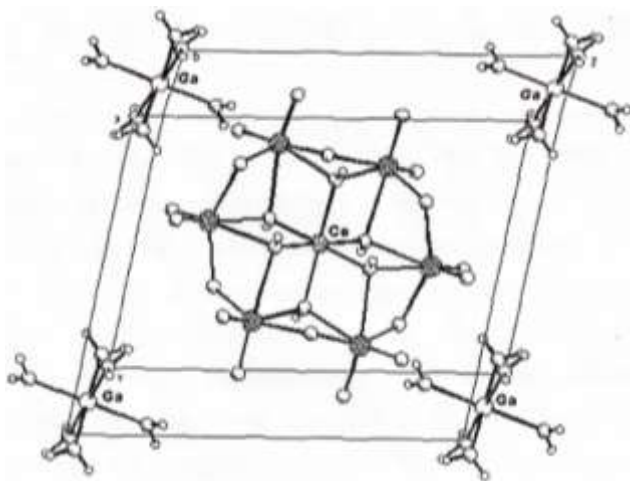


Figura 2. Fragmento de la estructura cristalina de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

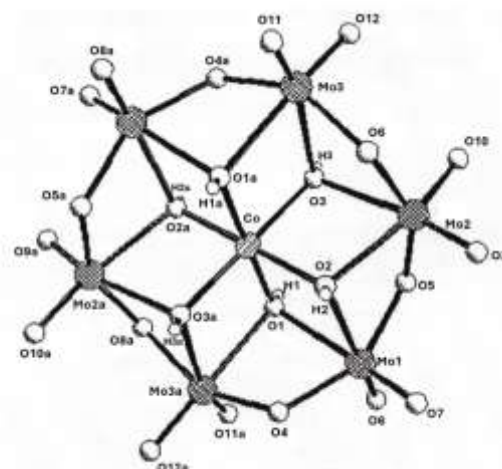


Figura 3. Estructura del heteropolianión $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$.

El Ga^{3+} presenta también coordinación octaédrica con los átomos de oxígeno de los grupos OH ($\text{Ga}-\text{O} = 1.935 - 1.940\text{Å}$). La desviación máxima del ángulo octaédrico O - Ga - O de 90° es de 0,7°.

Estudio espectroscópico IR

En las estructuras HPA del tipo Perloff se distinguen los siguientes grupos de enlaces: 6 enlaces múltiples terminales $\text{cis}-\text{Mo}=\text{O}_t$, 6 puentes $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$; 6 enlaces $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 4}$ y 6 enlaces $\text{Co}-\text{O}_{\mu 4}$. Además, en el espectro IR se observan bandas de absorción características del agua.

Para el compuesto $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, se observan bandas en la región de $980-890\text{cm}^{-1}$ en el espectro IR (Figura 4), que corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas de $\text{cis}-\text{Mo}=\text{O}_t$.

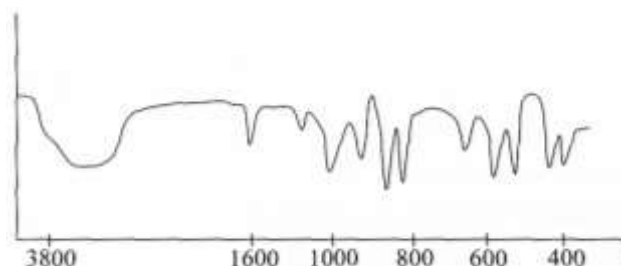


Figura 4. Espectro IR de $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Las vibraciones en la región de $680-620\text{cm}^{-1}$ y $400-410\text{cm}^{-1}$ están relacionadas con vibraciones asimétricas de estiramiento y vibraciones de flexión de enlaces puente $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, respectivamente.

Las bandas de absorción en la región de $570\text{-}590\text{cm}^{-1}$ y la banda ancha e intensa en $530\text{-}550\text{cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de $\text{Mo-O}_{\mu 4}$. Vibraciones del enlace $\text{Co-O}_{\mu 4}$ se presentan en la región de $870\text{-}820\text{cm}^{-1}$. El hombro a $1100\text{-}1170\text{cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de flexión de los grupos hidroxilo del octaedro central. Vibraciones de los enlaces en moléculas de agua se detectan en las frecuencias: $1600\text{-}1630\text{cm}^{-1}$ vibraciones de deformación del grupo hidroxilo del agua; $3100\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo del agua. La banda ancha en la región de $3000\text{-}3650\text{cm}^{-1}$ se debe, probablemente, al hecho de que en la esfera externa el catión está hidratado. Se infiere que la banda a 740cm^{-1} corresponden a las vibraciones del enlace Ga-O .

Estudio termogravimétrico del compuesto

En el termogravimétrico del compuesto $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se observan los efectos endotérmicos: a 120 y 190°C , correspondientes a la pérdida, paso a paso, de 16 moléculas de agua de cristalización (Figura 5). El efecto endotérmico, que comienza alrededor de los 235°C , corresponde a la eliminación del agua de constitución y a la destrucción completa del heteropolianión. El efecto exotérmico en la región de 435°C caracteriza el proceso de cristalización de la muestra amorfizada. El efecto endotérmico a 770°C corresponde a la eliminación de seis moléculas de óxido de molibdeno.

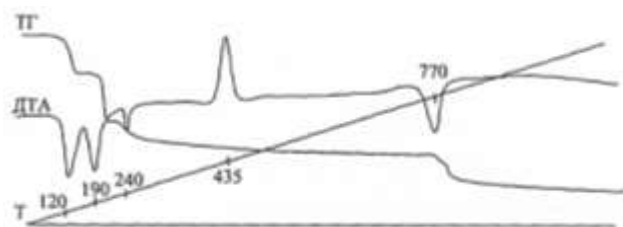


Figura 5. Derivatograma térmico de $\text{Ga}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Conclusiones

Se reporta la síntesis del heteropoliconpuesto con estructura Perloff: hexamolibdocobaltato(III) de hexaacuogalio $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I).

El compuesto (I) cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, parámetros de la celda: $a = 6.791$, $b = 11.250$, $c = 11.643\text{\AA}$, $\alpha = 101.29^\circ$, $\beta = 96.95^\circ$, $\gamma = 102.06^\circ$; $\rho_{\text{calc}} = 2.731\text{g/cm}^3$, $\text{MM} = 1382.59$, $Z = 1$, $V = 840.8\text{\AA}^3$.

Las bandas de vibración en el infrarrojo y el comportamiento térmico del compuesto (I) confirman la existencia de la estructura tipo Perloff.

Agradecimientos

A la Universidad Pedagógica Estatal de Moscú por el análisis térmico del compuesto (I).

A la Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos por el estudio estructural del compuesto (I).

Referencias

- Amaro-Gahete J. (2022). Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales de naturaleza híbrida. Doctoral dissertation. Universidad de Córdoba, Colombia, 3-691.
- Freanzel R. (2017). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales híbridos obtenidos por incorporación de heteropoliconpuestos en matrices poliméricas como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros. Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 1-58
- Guerrero O.E. (2022). Materiales fotoelectrocromicos como sensores de biomoléculas. Bachelor's tesis. Universidad de Granada, España.
- Gracia M. G. (2022). Polioxometalatos con metales nobles y su uso como fármacos antitumorales y contra la resistencia bacteriana a los antibióticos. Tesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, España. 3-28.
- Hair M. L., LoK. P., Winnik F. (1987) U. S. Patent 4705567 A,1987; *Chem. Abstr.*108, 77366.
- Hill C. L. (1998). Polyoxometalates. *Chem. rev.*98,1, 1-387.
- Hillebrand V.F., Brait G. A., Hofman D. I. (1963). *Manual práctico de análisis inorgánico. M.: Khimiya*, 1-1016.
- Kartsolius D. E. (1998). A Survei Applications of Polyoxometalates. *Chem Rev*, 88, 359-386.
- Kaziev G.Z., Dutov A.A., Holguín Q.S., Belskii V.K., Zavodni K.V., De Ita de la T.A., (2003). Synthesis and study of gallium hexamolybdocobaltate(III). *Zhur. Neorgan. Khimii*, 48,7, 972-976.
- Keggin J. F. (1933). Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature V.131*, pp. 908-909.
- Kozhevnikov I.V (1998). Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* 98, 171-198.
- Menéndez V. L. C. (2020) Polioxometalatos heterometálicos que contienen metales 3d y 4f. *Universidades del país Vasco, España*, 1-33

- Oliveira, J. A. M. (2021). Caracterização dos revestimentos compósitos quitosana-tungstênio e quitosana-molibdênio obtidos por deposição eletroforética, *Universidad Federal del Rio Grande del Norte, Brasil*, 12-92.
- Perloff A. (1970). Crystal structure of sodium hexamolibdochromate octahydrate $\text{Na}_3(\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* 9(10), 2228-2239.
- Pfreper G. East German (1989). Patent, DD 264205 A1, *Chemical Abstract* 111,85952.
- Roncero I. D (2024) Química de los polioxometalatos (POM): Molibdatos funcionalizados con grupos orgánicos. Trabajo de fin de grado, *Universidad de la Laguna, Islas Canarias, España*. 1-58
- Rhule J. T., Craig L. Hill, C. L. and Judd D. A. (1998). Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.*, 98, 327-357.
- Sheldrick G. M. SHELX97. (1997). *Universidad Gottingen, Alemania*.
- Streb C., Kstner K., Tucher J. (2019). Polyoxometalates in photocatalysis. *Physical Sciences Reviews*, 4, 6, 177, 10.
- Tsigdinos G. A. (1961). Heteropoly molybdate anions of certain fifth group and transition-elements: partial elucidation of structures and chemical properties. *Doctoral Dissertation. Boston University*, 1-277