

Síntesis de heteropolicompuestos híbridos con fórmula $[(C_6H_5)_3P] H_2[(Al,Cr)Mo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$

Zaxárovich Káziev Garry¹, Fédorona Stepnova Anna¹, Holguín Quiñones Saúl^{2*}, Morales Sánchez Leticia Andrea³, Alekséevna Shlyákhova Marina¹, De Ita de la Torre Antonio Silvio²

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Fed. Rusa.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

³Instituto Politécnico Nacional, México.

*Autor para correspondencia: shq@azc.uam.mx

Recibido:

04/mayo/2022

Aceptado:

30/agosto/2022

Palabras clave:

Heteropolimolibdometalatos,
trifenilfosfina,
polioxocompuestos

Keywords:

Heteropolymolybdometalates,
triphenylphosphine,
polyoxo compounds

RESUMEN

Los $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, son heteropolicompuestos que fueron sintetizados, estudiados y caracterizados mediante espectrometría de masas, análisis por difracción de rayos X, espectroscopia de IR, análisis termogravimétrico y termogravimétrico Diferencial (ATG y DTG). Se determinaron los parámetros de celda unitaria y se calcularon los números de fórmulas unitarias. Se propusieron esquemas de descomposición térmica de los heteropolimolibdometalatos de trifenilfosfonio sintetizados.

ABSTRACT

The $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ are heteropoly compounds were synthesized, studied and characterized by mass spectrometry, X-ray diffraction, IR spectroscopic, thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis (ATG and DTG). Unit cell parameters were determined, and unit formula numbers were calculated. Thermal decomposition schemes of the synthesized triphenylphosphonium heteropolymolybdometalates were proposed.

Introducción

En la práctica analítica, los heteropolicompuestos (HPC) se utilizan en la determinación de silicio, fósforo, arsénico, germanio y otros elementos. Para ello utilizan análisis gravimétricos, diversos métodos espectroscópicos, fotométricos de extracción, electroquímicos, luminiscentes y cromatográficos (Dubovik et al, 2003). Se ha propuesto utilizar los HPC como electrodos (Kozhevnikov, 1991; Xanxasaeva et al, 1990), membranas selectivas de iones, intercambiadores de iones y como desarrolladores en cromatografía de capa delgada (Koltsova et al, 1990; Kuznetsova et al, 1990; Geinsenger, 1979; Chernishkova, 1991; Okuhara et al, 2001; Misuno, and Misono, 1998; Misono et al, 2000).

Debido a su capacidad complejante, los HPC pueden servir como indicadores en la detección y análisis de gases. A diferencia de las sales de Fe^{2+} , los heteropolitungstatos desarrollan una captura más completa de NO de la fase gaseosa (Dubovik et al, 2003).

Estos compuestos se utilizan en las industrias de alcaloides y azúcar, así como en laboratorios bioquímicos y clínicos para la deposición de proteínas, alcaloides y purinas (Nikitina, 1962; Pop et al, 1990; Dubovik et al, 2003). Los HPC presentan propiedades antivirales y antitumorales en dosis no citotóxicas (Koltsova et al, 1998; Kuznetsova et al 1990) además, tienen un efecto bactericida y fungicida (Pop et al, 1990). Debido a la alta movilidad de los protones y al sistema desarrollado de enlaces de hidrógeno en HPC cristalinos hidratados, se está investigando la posibilidad de emplearlos como electrolitos sólidos en elementos eléctricos.

Las soluciones de heteropolimolibdatos se aplican en telas y plásticos para otorgarle propiedades ignífugas, y para prevenir la formación de humo (Pop et al, 1990).

El campo de aplicación más importante de los HPC es en catálisis, como heteropoliácidos y sus sales (excepcionalmente sales neutras), particularmente catálisis ácida, en la síntesis de sustancias orgánicas basadas en HPC que contienen molibdeno, níquel y fósforo (Kozhevnikov, 1991; Kozhevnikov, 1993; Xanxasaeva et al, 1990; Duncan et al).

Actualmente, los HPC son de los materiales más populares para la obtención de nuevos catalizadores, caracterizados por su alta selectividad y actividad, baja corrosividad y toxicidad, relativa facilidad de síntesis y regeneración.

Metodología

Análisis termogravimétrico Las curvas TGA y DTG fueron registradas en un analizador térmico Paulik -Erdey-Paulik en el rango de 20- 900°C utilizando alfa- Al_2O_3 como patrón de referencia. Los espectros de rayos X se registraron en un difractómetro SIEMENS D-500 con radiación de cátodo de Cu. Los espectros de RMN 1H y ^{13}C fueron registrados en dimetilsulfóxido deuterado (D-DM50) en un espectrómetro IEOL.J NM-EXC400. Los espectros infrarrojos de los cristales se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer versión 10.43.

El propósito de este trabajo consiste en sintetizar hexamolibdoaluminato y hexamolibdocromato de trifenilfosfina.

Las propiedades de los compuestos sintetizados se pretende estudiarlas mediante espectrometría de masas que permita identificar y cuantificar los elementos que forman el HPC; análisis de fases por rayos X, con el propósito de determinar los parámetros y fórmulas unitarias de celda.; espectroscópico IR para identificar las bandas de vibración de los enlaces de las partes involucradas en su estructura; y termogravimétrico (ATG y DTG), con el propósito de estudiar el comportamiento térmico y dilucidar los productos de descomposición de los compuestos sintetizados.

Resultados y discusión

Los hexamolibdometalatos de trifenilfosfonio fueron sintetizados por reacción de intercambio en soluciones acuosas de hexamolibdometalato de amonio y trifenilfosfina en proporción molar de 1:6 calentando en baño María a 70°C durante tres horas, después de lo cual el sistema se dejó evaporar a 40°C durante 24 horas, precipitando cristales color rosa del HPC de cromo, e incoloros para el compuesto de Al. La morfología de los cristales obtenidos se muestran en las figuras 1 y 2.

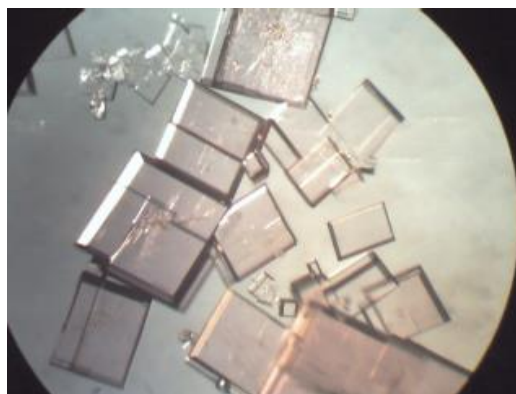


Figura 1. Micrografía de $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6].7H_2O$.

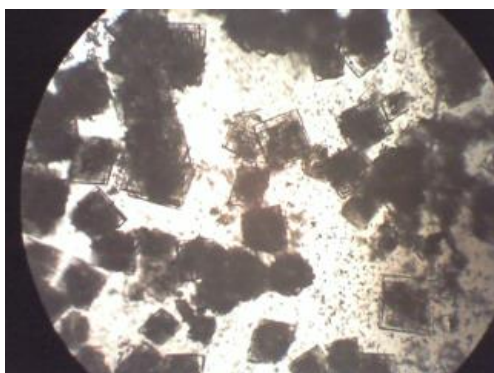


Figura 2. Micrografía de $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

El análisis elemental de los hexamolibdenometalatos de trifenilfosfonio obtenidos se efectuó por espectrometría de masas (Tabla 1).

Tabla 1. Datos de análisis elemental por espectrometría de masas de hexamolibdenometalatos de trifenilfosfonio.

Heteropolicoompuesto	C	N	Al Cr	Mo	O	H ₂ O
Encontrado, % Para $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	15.34	2.20	3.69	40.90	27.27	8.94
Calculado, %	15.30	2.21	3.68	40.92	27.25	8.92
Encontrado, % Para $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	15.34	2.20	3.69	41.90	27.27	8.94
Calculado, %	15.30	2.23	3.65	41.95	27.21	8.92

Difracción de rayos X

Según los resultados de XRD, los hexamolibdometalatos de aluminio y de cromo se identificaron como compuestos independientes de estructura monoclinica.

También se determinaron los parámetros de la celda unitaria. El número de fórmulas unitarias para ambos fue de $Z=1$ y densidades picnométricas (g/cm^3) (Tablas 2, 3 y 4).

Tabla 2. Datos XRD para hexamolibdometalatos de trifenilfosfonio.

heteropolicoompuestos	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta, ^\circ$	V, Å ³	$\rho, g/c m^3$
$[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	11.53	15.08	8.52	93.08	1472.89	1.57
$[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	11.52	15.08	8.52	93.01	1476.53	1.55

Tabla 3. Datos del análisis de fase por rayos X del heteropolicoompuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

No.	2 θ , grados	D, Å	I%	h	k	l
1.	10.40	8.49	20	0	0	1
2.	11.71	7.58	15	0	2	0
3.	15.45	5.75	31	2	0	0
4.	17.80	4.96	9	1	2	1
5.	18.16	4.87	39	2	0	-1
6.	19.14	4.65	30	2	0	1
7.	19.40	4.56	100	2	2	0
8.	20.52	4.32	8	0	3	1
9.	20.88	4.25	50	0	0	2
10.	21.69	4.08	19	0	1	2
11.	22.17	4.01	33	1	3	1
12.	22.50	3.93	23	2	2	1
13.	23.53	3.77	40	2	3	0
14.	24.90	3.57	10	1	2	-2
15.	29.33	3.03	12	2	2	2

Los patrones de difracción de rayos-X de los heteropolicoompuestos $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ y $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ obtenidos, se exhiben en las figuras 3 y 4.

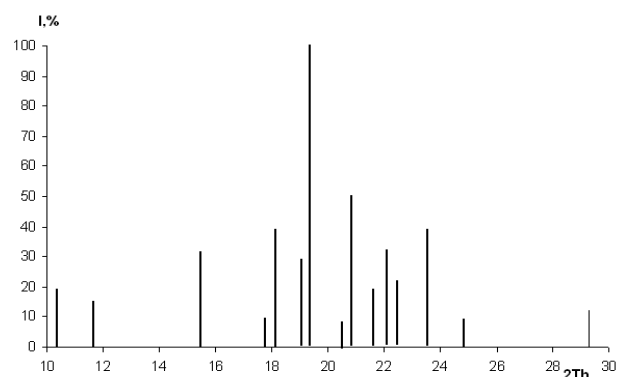


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X del heteropolicoompuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Tabla 4. Datos del análisis de fase de rayos X del heteropolicompuento $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

No.	2 θ , grados	D,Å	I,%	h	k	l
1.	10.37	8.52	18	0	0	1
2.	11.72	7.55	32	0	2	0
3.	15.31	5.77	63	2	0	0
4.	19.04	4.65	45	2	0	1
5.	19.34	4.58	100	2	2	0
6.	20.53	4.32	10	0	3	1
7.	20.85	4.25	63	0	0	2
8.	22.13	4.01	37	1	3	1
9.	22.45	3.95	34	2	2	1
10.	23.51	3.77	30	2	3	0
11.	24.85	3.57	19	1	2	-2
12.	25.38	3.50	21	-2	3	1
13.	26.05	3.41	18	2	3	1
14.	29.21	3.05	12	2	2	2
15.	31.08	2.87	10	-3	1	2
16.	44.38	2.04	14	-4	5	1
17.	64.72	1.43	11	8	0	0

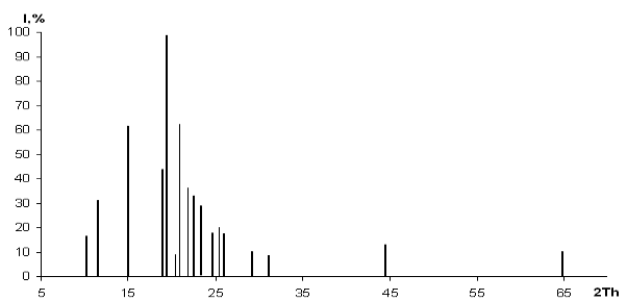


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X del heteropolicompuento $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Análisis espectroscópico IR

Comparando los espectros IR de los compuestos sintetizados con los previamente estudiados son idénticos (Kazanskii L.P., Golubev A.M., 1979; Gumérova N.I. et al, 2015), lo que permite correlacionar las bandas. Las principales vibraciones de los grupos terminales $cis-MoO_2$ y de los grupos puente Mo-O-Mo se manifiestan en el rango de 1000 - 400 cm^{-1} . El primer grupo incluye una banda intensa en forma de doblete en la región 892-944 cm^{-1} (ν_s y ν_{as} MoO_2).

El segundo grupo de bandas se ubica en 545-652 cm^{-1} : una banda fuerte en la región de ~ 660 cm^{-1} se refiere a las vibraciones de estiramiento de los seis puentes periféricos Mo-O-Mo; la banda en la región ~ 550 cm^{-1} puede clasificarse como vibraciones simétricas y asimétricas del fragmento Mo-O: Debido a la superposición de vibraciones, no se aprecian bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Me-O, que en la región de 820-850 cm^{-1} .

Las bandas menores que 400 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión tanto de los grupos $cis-Mo-O_2$, como de los enlaces puente Mo-O-Mo. Las vibraciones C-H incluyen las bandas 660, 780, 1520, 2860 cm^{-1} .

Los espectros IR presentan bandas en la región de 1636-1644 cm^{-1} y 3198-3202 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones O-H del agua y los grupos hidroxilo del heteropolianión (Figura 5, tabla 5).

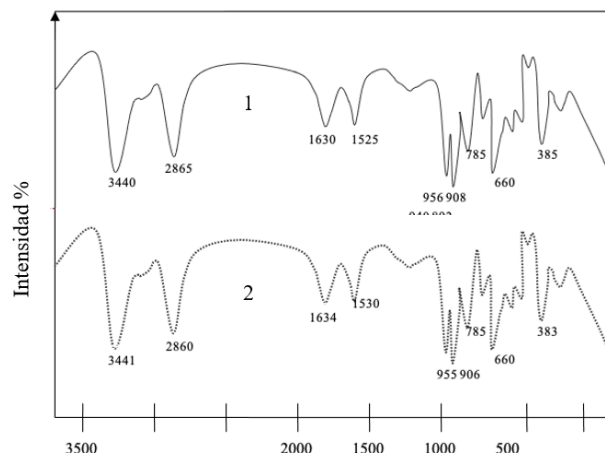


Figura 5. Espectros IR de los compuestos:
 (1) $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$
 (2) $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$

Las curvas TGA y DTG de los compuestos $[(C_6H_5)_3P]H_2[(Cr,Al)Mo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (Figuras 6-7, tabla 6) muestran un primer efecto (90-100°C), correspondiente a la eliminación de siete moléculas de agua de cristalización; un segundo efecto (325-350°C) a la combustión de la parte orgánica y desprendimiento de 18 moléculas de dióxido de carbono, 0,5 molécula de pentóxido fósforo y 11,5 moléculas de agua, y la subsecuente recristalización de la muestra amorfizada.

Con el tercer efecto (760-780°C), se eliminan seis moléculas de óxido de molibdeno, quedando como remanente el P_2O_5 y $(Al_2O_3$ o $Cr_2O_3)$, presumiblemente como fosfato de aluminio o fosfato de cromo.

Tabla 5. Datos del análisis espectroscópico IR de compuestos $[(C_6H_5)_3P]H_2[(Al, Cr) Mo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

HPC frecuencia de oscilación, cm-1	Cr ³⁺	Al ³⁺
ν Terminal <i>cis</i> -MoO ₂	320	317
ν_s Mo-O-Mo	385	383
ν_s Mo-OH-Mo	456	459
ν_{as} Mo-OH-Mo	550	550
ν_{as} Mo-O-Mo	590	592
ν_s MoO ₂	690	692
ν_{as} MoO ₂	908	906
	956	955
C-H	660	660
	785	785
	1525	1530
	2865	2860
ν OH- ν H ₂ O	1630	1634
	3440	3441

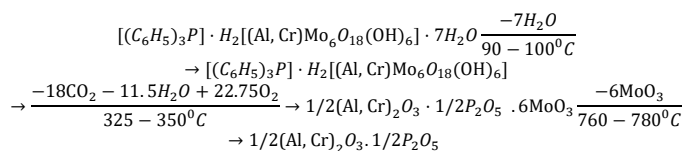
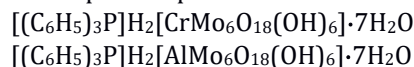


Tabla 6. Efectos endotérmicos de hexamolibdometalatos de trifenilfosfonio.

heteropolícompuestos	temperatura, °C		
	efectos endotérmicos		
	primero	segundo	tercero
$[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	90	350	780
$[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	100	335	770

Conclusiones

Fueron sintetizados y caracterizados los heteropolícompuestos con fórmula:



Aportando conocimiento a la química de coordinación. Las características propias de los HPC sintetizados, permiten sugerir su aplicación en diversas ramas del quehacer humano.

Referencias

Chernyshkova F. A., (1991). Heteropolíácidos y sus sales como catalizadores en síntesis petroquímica y orgánica. *Nefttekhimiya*. 31. No. 5. pág. 579.

Dubovik D. B., Tixomirova T. I., Ivanov A. V., Nesterenko P. N., Shpigun O. A. (2003). Determinación de silicio, fósforo, arsénico y germanio en forma de heteropolíácidos. *Zhur. Analit. Khimii*. 58. N° 9. pág. 902.

Duncan D.C. Chambers R.C., Hecht E., Hill C.L., (1995). Mecanismo and dynamics in the H₃[PW₁₂O₄₀] epoxidation of olefines catalysed selective oxidation H₂O₂. *J. Am. Chem. Soc.*, V. 117. pág. 681.

Gumerova N.I., Kazyanova K.V. (2015) Synthesis and crystal structure of potassium-Nickel Heteropoly Hexatungstonickelate(II) K₃Ni_{0,5}[Ni(OH)₆W₆O₁₈]·12H₂O with Anderson-Type Anion and Potassium-Nickel Paratungstate B K₆Ni₂[W₁₂O₄₀(OH)₂]·22H₂O. *J. Cluster Science*. 26: 1:291.

Koltsova E.G., Vishnikov A.B., Tsyganok L.P., (1998). Extracción indirecta en la determinación fotométrica de galio en forma de heteropolícomplejos molibdotungsticos, *Zavod. Lab.: Diagnost. Mater.*, 64 (10). pág. 976.

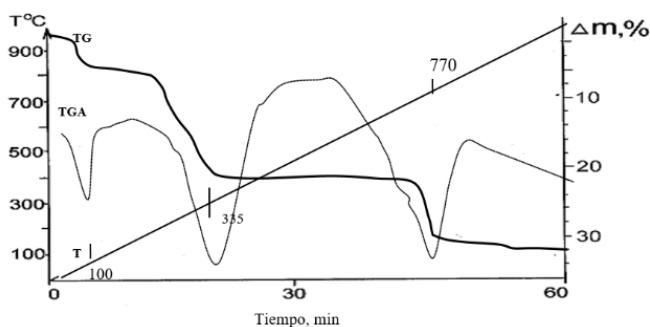


Figura 6. Derivatograma térmico de $[(C_6H_5)_3P]H_2[AlMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

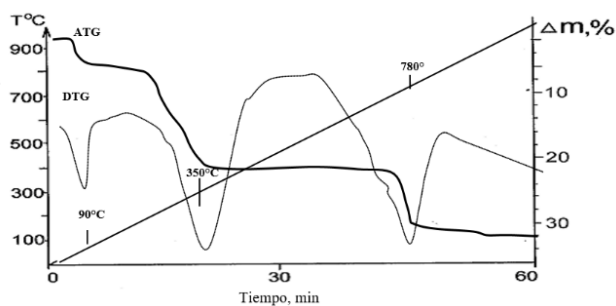


Figura 7. Derivatograma térmico de $[(C_6H_5)_3P]H_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

- Kozhevnikov I. V., (1991). Catálisis por ácidos y bases. Novosibirsk: Editorial de Novosibirsk. Universidad.
- Kozhevnikov I. V., (1993). Síntesis orgánica fina utilizando heteropolicompuestos. *Uspekhi Khimii*. 62. No. 5. pág. 510.
- Kulikova O. M., Maksimovskaya R. I., Kulikov S. M., Kozhevnikov I. V. (1991). Estudio de interacciones en el sistema fosfato-tungstato: síntesis de electromembrana de heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$. Actas de la Academia de Ciencias de la URSS. N° 8. pág. 1726.
- Kuznetsova L. I., Detusheva L. G., Yurchenko E. N., Fedotov M. A., Lazarenko T. P., Golovnin A. V. (1990). Nitrosyl complexes of iron (II) heteropolytungstates. *Zhurn. Neorgan. Chem.* 35: 1498.
- Kuznetsova L.I., Fedotov M.A., Yurchenko E.N. (1990). Reacción del heteropolianión 11-tungstofosfato de hierro (II, III)- con NO, NO₂ y H₂S. *React. Kinet. Catal Lett.* 41: 333.
- Misono M., Ono I., Koyano G., (2000). Heteropoliácidos. Catalizadores versátiles verdes utilizables en diferentes medios de reacción, *Pure and Appl. Chem.* 72. R. 2311.
- Mizuno N., Misono M. Catálisis heterogénea. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. N° 1. pág. 199.
- Nikitina E. A., (1962). Heteropolicompuestos. M. Goshimizdat, pág. 326.
- Okuhara T., Mizuno N., Misono M., (2001). Catálisis por heteropolicompuestos; desarrollos recientes. *Appl. Catal* 222. Núm. 1-2. r 63.
- Perloff A., (1996). Ph. Doc. Dis. Universidad de Georgetown.
- Pop M.S., (1990). Heteropoli e isopolimetalatos. *Novosibirsk: Nauka.*