

Síntesis del hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio con fórmula $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$


Kaziev Zaxárovich Garry¹, Stepnova Fédorovna Anna¹, Holguín Quiñones Saúl², Morales Sánchez Leticia Andrea³, Hernández Pérez Isaías², Naranjo Castañeda Felix Antonio³

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

³CINVESTAV-IPN, CDMX, México

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

ORCID : 0000-0003-1618-0651

Recibido:

24/mayo/2023

Aceptado:

10/octubre/2023

Palabras clave:

heteropolícompuestos,
estructura Perloff,
trifenilfosfina

Keywords:

heteropolycompounds,
Perloff structure,
triphenylphosphine

RESUMEN

Se reporta la síntesis de hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$. Se determinaron la estructura monoclinica del cristal y los parámetros de la celda elemental: $a = 11.49$, $b = 15.06$, $c = 8.50 \text{ \AA}$; $\beta = 93.18^\circ$, $V = 1470.10 \text{ \AA}^3$, $\rho_{exp} = 1.59 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. Se identificaron las bandas de absorción en el infrarrojo y los efectos endotérmicos por pérdida de masa.

ABSTRACT

The synthesis of triphenylphosphonium hexamolybdocobaltate(III) $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ is reported. The monoclinic structure of the crystal and the parameters of the elementary cell were determined $a = 11.49$, $b = 15.06$, $c = 8.50 \text{ \AA}$; $\beta = 93.18^\circ$, $V = 1470.10 \text{ \AA}^3$, $\rho_{exp} = 1.59 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. Infrared absorption bands and endothermic effects due to mass loss were identified.

Introducción

Los heteropolicoompuestos (HPC) constituyen una extensa rama de la química de coordinación. Numerosos estudios en esta área, realizados durante un período de más de ciento ochenta años, permitieron acumular una gran cantidad de material experimental, particularmente desde la segunda mitad del siglo XX, sin embargo, muchas cuestiones relacionadas con la química de estos compuestos continúan insuficientemente estudiadas. La dilucidación de la estructura de los heteropolicoompuestos y, consecuentemente, la interpretación teórica sobre sus propiedades fisicoquímicas ha cambiado durante este tiempo.

La síntesis de compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos utilizando heteropolianiones (HPAn) como bloques de nanoconstrucción es muy atractiva, ya que permite implementar una gran cantidad de funciones potencialmente significativas en áreas tan diversas como catálisis, el magnetismo molecular, fotoquímica, medicina, electrónica, pigmentos, etc. (Hill C. L., (1998); Dey K. C. y Sharma V. (2010); Afshan M., Varna R, S., Saghanezhad S. J. (2022); Mateos P. S. et al (2023): Song P. Wang T. (2022)).

El propósito de este trabajo consiste en sintetizar un nuevo heteropolicoompuesto empleando como HPAn la estructura Perloff, y trifetilfosfina en la esfera externa de coordinación.

Metodología

Con el fin de calcular el porcentaje de los elementos constituyentes del compuesto sintetizado, se procederá a determinarlos por espectrometría de masas laser.

Por difracción de rayos X se fijó como objetivo verificar el carácter cristalino y determinar parámetros de la celda, estructura cristalina, incluyendo volumen, el número de fórmulas unitarias y la densidad de los cristales, corroborando esto último por el método Siromiátnikov (Siromiátnikov (F.V., (1930))).

El estudio cristalográfico del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ se efectuó en un difractor automático Stoe IP mediante el método de polvos utilizando radiación $CuK\alpha$ con filtro de Ni, y Si como estándar externo.

La detección se realizó mediante escaneo, punto por punto, en un rango de 2θ de 5 a 70° con un paso de escaneo de 0.02° a temperatura ambiente ($\lambda = 1.54051$, el tiempo de exposición en un punto: 5 segundos).

Los cálculos para determinar los parámetros de la red del compuesto se compararon con la red de Delaunay reducida (error permisible de la transformación de Delaunay: 0.50).

Por espectroscopía infrarroja (IR) permitirá confirmar la presencia de vibraciones características del heteropolianión $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$, la parte orgánica y agua de cristalización.

Confirmada la fórmula del HPC de galio, se procederá a estudiar el comportamiento térmico y proponer a qué corresponden los efectos detectados.

El hexamolibdocobaltato(III) de trifetilfosfonio se sintetizó por reacción en medio acuoso de hexamolibdocobaltato(III) de amonio y trifetilfosfina (acidulada a pH-3.0) en una proporción molar de 1:6 calentando bajo agitación a 70°C durante tres horas; la mezcla resultante se dejó evaporar durante 3 días a 30°C, precipitando cristales incoloros en forma de placas cuasicuadradas, ligeramente rómbicas (Figura 1).

Resultados y discusión

Análisis elemental

El análisis elemental del hexamolibdocobaltato(III) de trifetilfosfonio se efectuó en un espectrómetro de masas laser, cuyos resultados se presentan en la tabla 1.

La técnica de análisis por espectroscopía infrarroja (IR) permitirá confirmar o no la presencia de vibraciones características del heteropolianión $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$, la parte orgánica y agua de cristalización.

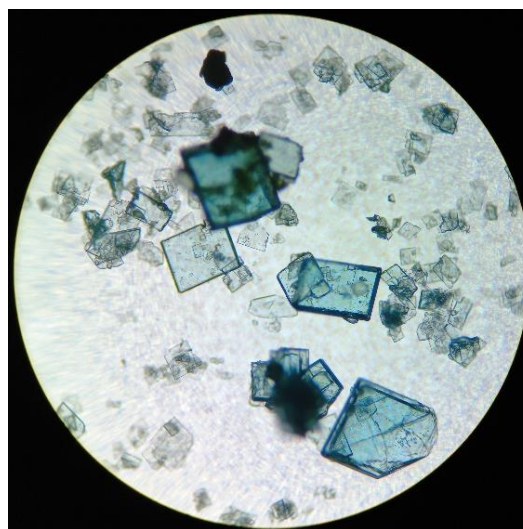


Figura 1. Micrografía del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Resultados y discusión

El análisis elemental del hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio se efectuó en un espectrómetro de masas laser, cuyos resultados se presentan en la tabla.

Tabla 1. Resultados del análisis elemental del compuesto HPC: $[(C_6H_5)_3P]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

(%)	C	P	Co	Mo	O	H ₂ O
Eperimental	15.26	2.19	4.17	40.65	27.13	8.90
Calculado	15.31	2.17	4.18	40.71	27.15	8.95

Análisis por difracción de rayos X

Se identificó como un compuesto independiente. Se determinaron los parámetros de la celda elemental, los índices de Miller, el número de fórmulas unitarias, volumen de la celda, la densidad picnométrica (Siromiátnikov F.V, 1930). (Tabla 1, figura 2): $a = 11.49 \text{ \AA}$, $b = 15.06 \text{ \AA}$, $c = 8.50 \text{ \AA}$, $\beta = 93.18^\circ$, $V = 1470.10 \text{ \AA}^3$, $\rho_{exp} = 1.59 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$

Tabla 2. Distancias interplanares, intensidad de los picos de difracción e índices de Miller del compuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Nº pico	2θ, grados	d, Å	I, %	h	k	l
1.	10,40	8,49	28	0	0	1
2.	11,70	7,55	14	0	2	0
3.	15,41	5,74	38	2	0	0
4.	17,80	4,97	8	1	2	1
5.	18,16	4,88	59	2	0	-1
6.	19,14	4,63	29	2	0	1
7.	19,41	4,56	100	2	2	0
8.	20,52	4,32	7	0	3	1
9.	20,88	4,25	51	0	0	2
10.	21,70	4,09	18	0	1	2
11.	22,16	4,00	33	1	3	1
12.	22,51	3,94	27	2	2	1
13.	23,53	3,77	40	2	3	0
14.	24,91	3,57	11	1	2	-2
15.	25,45	3,49	22	2	3	-1
16.	29,32	3,04	15	2	2	2
17.	31,20	2,86	13	4	0	0
18.	33,57	2,65	16	2	5	0
19.	38,10	2,56	13	4	3	1

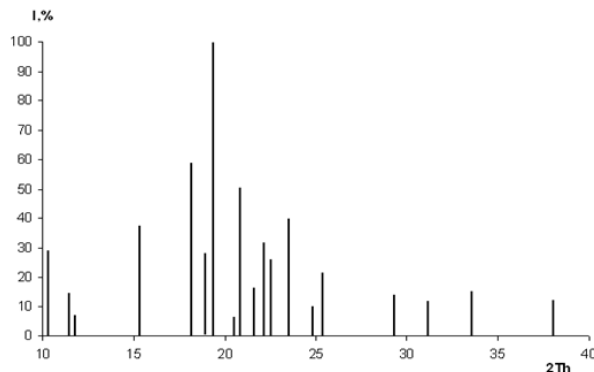


Figura 2. Difractograma a rayos del compuesto $[(C_6H_5)_3P]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Análisis espectroscópico Infrarrojo

Comparando los espectros IR de compuestos sintetizados de HPC previamente estudiados, permite correlacionar las bandas registradas del HPC de Galio sintetizado (Kazanskii, 1987; Kazanskii y Golubev, 1979).

Las principales vibraciones de los grupos terminales cis-MoO₂ y de los enlaces puente Mo-O-Mo se manifiestan en el intervalo de 1000 - 400 cm⁻¹. El primer grupo incluye una banda intensa en forma de doblete en la región de 892-944 cm⁻¹ (ν_s y ν_{as} MoO₂). El segundo grupo de bandas se ubica en 545-652 cm⁻¹: una banda intensa en la región de ~660 cm⁻¹ se adjudica a vibraciones de estiramiento de seis puentes periféricos Mo-O-Mo; la banda en la región de ~550 cm⁻¹ se puede atribuir a vibraciones asimétricas y simétricas Mo-O del fragmento Mo-O^H-Mo. Debido a la superposición de vibraciones en los espectros, no se aprecia una banda intensa correspondiente a vibraciones del enlace Al-O, en la región de 820-850 cm⁻¹. Las bandas por debajo de 400 cm⁻¹ se deben a vibraciones de flexión de los grupos cis-Mo-O₂ y de enlaces puente Mo-O-Mo. Las vibraciones C-H incluyen las bandas 660, 780, 1520, 2860 cm⁻¹. Los espectros IR contienen bandas en la región de 1636-1644 cm⁻¹ y 3198-3202 cm⁻¹ relacionadas con vibraciones OH del agua y grupos hidroxilo del heteropolianión. La figura 3 muestra el espectro IR del compuesto sintetizado.

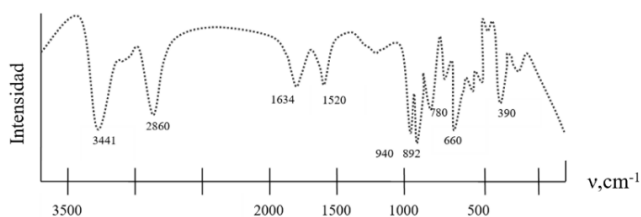


Figura 3. Espectro Infrarrojo del compuesto: $[(C_6H_5)_3P]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

Tabla 3. Datos del análisis espectroscópico IR del compuesto $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6 \cdot 7H_2O]$.

Frecuencias de vibración, cm^{-1}	
ν terminal	310
<i>cis</i> - MoO ₂	390
ν_s Mo-O-Mo	456
ν_s Mo-O ^H -Mo	556
ν_{as} Mo-O ^H -Mo	584
ν_{as} Mo-O-Mo	693
ν_s MoO ₂	892
ν_{as} MoO ₂	940
C-H	660
	780
	1520
	2860
ν OH	1634
ν H ₂ O	3441

Análisis termogravimétrico

La curva DTGA $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6 \cdot 7H_2O]$ muestra tres efectos endotérmicos. (Fig 4).

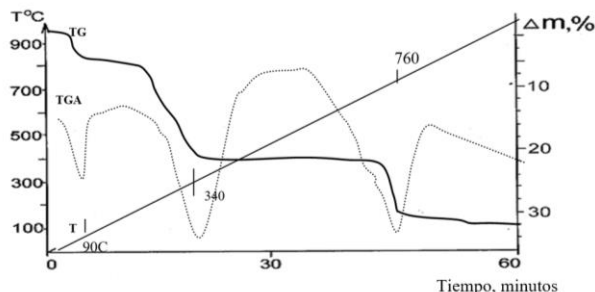
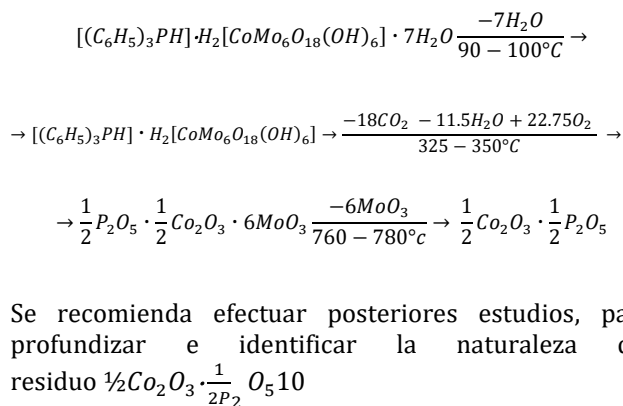


Figura 4. Termoderivatograma del compuesto: $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6 \cdot 7H_2O]$.

El primer endoeffecto (90-100 °C) corresponde a la remoción de siete moléculas de agua de cristalización; el segundo efecto endotérmico observado en el rango de 335-350 °C es consecuencia de la descomposición de la parte orgánica y del heteropolianión, y corresponde a la pérdida de 18 moléculas de dióxido de carbono, 0,5 molécula de pentóxido de fósforo y 11,5 moléculas de agua, produciéndose la recrystalización de la muestra amorfizada.

El efecto endotérmico a los (760-780°C), corresponde a la pérdida por sublimación del óxido de molibdeno, quedando como residuo $1/2Co_2O_3 \cdot 1/2P_2O_5$, presumiblemente como fosfato de cobalto.

De acuerdo con lo anterior se propone el esquema de descomposición térmica siguiente:



Se recomienda efectuar posteriores estudios, para profundizar e identificar la naturaleza del residuo $\frac{1}{2}Co_2O_3 \cdot \frac{1}{2}P_2O_5$

Conclusiones

Se sintetizó por vez primera el hexamolibdocobaltato(III) de trifenilfosfonio $[(C_6H_5)_3PH]H_2[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 7H_2O$.

El compuesto sintetizado se estudió por espectrometría de masas, difracción de rayos X, espectroscopía infrarrojo y termogravimetría.

Se determinaron las distancias interplanares e índices de Miller, parámetros de la celda unitaria, número de fórmulas unitarias, volumen de la celda y densidad del cristal.

Se recomienda efectuar posteriores estudios para profundizar e identificar la naturaleza del residuo $12/2Co_2O_3 \cdot 1/2P_2O_5$

Agradecimientos

A la Universidad Pedagógica Estatal de Moscú por el análisis elemental mediante espectrometría de masas laser. Así mismo, por el análisis cristalográfico y de rayos X del HPC de cobalto.

Referencias

Afshan M., Varna R, S. and Saghanezhad S. J. (2022) Catalytic Applications of Heteropoly and Supported Nanomaterials in Synthtic Transformations and Enviromental Remediation Catalysts, 12(2), 129-176.

Dey K.C., (2010). Sharmav. Study of the heteropolymetaloxide complexes: Principle of their synthesis structure and applications. *International Journal of ChemTec Research (IICRGG)*, 2, 1, 368-375. ISSN: 0974-4290.

Hill C. L. (1998) Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 1, 387.

Kazanskii L. P., (1987). Heteropolicompuestos. Estructura molecular, protónica y electrónica. Tesis doctoral M. 352.

Kazanskii L. P., Golubev A. M. (1979). Espectros de vibración de heteropolianiones de varios tipos estructurales. Química de los compuestos de Mo(VI) y W(VI). *Novosibirsk: Nauka*, 66-84.

Mateos P. S. et al (2023). Phosphotungstic Wells-Dawson Heteropolyacid as Potential Catalyst in the *Transesterification of Waste Cooking Oil Catalyst*, 13(9) 1253.

Siromiátnikov F.V, (1930). Método picnométrico para determinar el peso específico de minerales. *Mineralnoye Sirio*, 6, 905.

Song P., Wang T. (2022). Application of Polyoxometalates in Chemiresistive Gas Sensors. *A Review ACS sensors*.