

Síntesis y caracterización de hexamolibdocobaltato de glicina

Stepnova Ana F.¹, Kaziev Garry Z.¹, Xustalev Victor N.², Holguín Quiñones Saúl³,
Morales Sánchez Leticia Andrea⁴, Naranjo Castañeda Felix Antonio¹

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa

²Centro Nacional de Investigaciones "Instituto Kurchatov", Federación Rusa

³Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

⁴Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Col. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738, México.

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

Recibido:

19/junio/2019

Aceptado:

03/septiembre/2019

Palabras clave:

Glicina,
heteropolícompuestos,
estructura Perloff

Keywords:

Glycine,
heteropolycompounds,
Perloff structure

RESUMEN

El complejo hidratado hexamolibdocobaltato ácido de glicina con fórmula $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO})_2 (\text{H}_3\text{O})_4 [\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) fue sintetizado y caracterizado mediante difracción de rayos X, de cristal único, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear. El complejo cristaliza en la estructura monoclinica, grupo espacial $P2_1/m$ los parámetros de la celda elemental: $a=11.031 (2) \text{ \AA}$, $b=12.055(2) \text{ \AA}$, $c = 12.492 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.18 (3)^\circ$, $V = 1656.8 (6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{cal}} = 2.652 \text{ mg/m}^3$, $Z = 2$.

ABSTRACT

The acid complex glycine hexamolydocobaltate $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{SO}_4)_2 (\text{H}_3\text{O})_4 [\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) was synthesized and investigated by X-ray diffraction, IR and NMR spectroscopy. The complex crystallizes in a monoclinic structure, space group $P2_1/m$; Unitary cell parameters: $a = 11,031 (2) \text{ \AA}$, $b = 12,055 (2) \text{ \AA}$, $c = 12,492 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.18 (3)^\circ$, $V = 1656.8 (6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{with}} = 2,652 \text{ mg / m}^3$, $Z = 2$.

Introducción

La química de heteropolíticompuestos (HPC) constituye una rama de la química de coordinación, encargada de estudiar la estructura y propiedades fisicoquímicas de los polimetallatos de elementos *d* formados a partir de octaedros MO₆ metal-oxígeno, unidos entre sí por sus vértices y caras, formando una estructura heteropolianiónica estable (Pope, 1978, Cotton y Wing 1965; Abramov et al., 2016; Zhang et al., 2009). Las tendencias actuales en el desarrollo de la química de HPC están asociadas con la síntesis de nanomateriales y de nuevos compuestos orgánico-inorgánicos (Bakeeva y Morosova 2006; Kaziev et al., 2016).

Este artículo está dedicado a la síntesis y estudio estructural del hexamolibdocobaltato ácido de glicina (H₃NCH₂COO)₂(H₃O)₄ [CoMo₆O₁₈(OH)₆]·4H₂O (I).

Metodología

El compuesto (I) se sintetizó a partir de soluciones acuosas de sus reactivos. A 100 mL de una solución 0,1 M de hexamolibdocobaltato de amonio, se añadió, bajo agitación constante, una solución 0,1 M de glicina en una relación molar de 2:1 (glicina: hexamolibdocobaltato de amonio). La mezcla resultante se agitó a 80°C durante tres horas. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, colocándola enseguida en un desecador con hidróxido de potasio. Después de ocho días, los cristales formados fueron separados por filtración.

Análisis de rayos - X

Los parámetros de las celdas unitarias y la toma de datos de intensidad se realizaron en la estación sincrotrón "BELOK" del Centro Nacional de Investigaciones "Instituto Kurchatov" utilizando un detector de dos coordenadas CCD Rayonix SX165. Los datos experimentales se procesaron utilizando el programa iMOSFLM, incluido en el software CCP₄ (Battye et al., 2011). De los datos obtenidos, se tomó en cuenta la absorción de rayos X utilizando el programa Scala (Evans, 2006). Los principales datos de la estructura cristalina y los parámetros de precisión se presentan en la tabla 1; las distancias interatómicas en el HPA se muestran en la tabla 2.

La estructura se determinó por método directo con el programa SHELXT (Sheldrick, 2015) y se refinó por el método de mínimos cuadrados F² con el programa SHELXT(Sheldrick, 2015). Los átomos de hidrógeno de los grupos NH₃ de los cationes de glicina, del HPA y cationes oxonio se identificaron objetivamente y se incluyeron en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo de *cabalgadura*) y parámetros de desplazamiento isotrópico [U_{iso} (H) = 1.5Ueq (N, O).

Las posiciones del resto de los átomos de hidrógeno de las moléculas de glicina se calcularon geoméricamente incluyéndose en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo de *cabalgadura*) y parámetros de desplazamiento isotrópico [U_{iso} (H) = 1.2Ueq (C)] (Tabla 3).

Las tablas de coordenadas atómicas, longitudes de enlace, ángulos de torsión y valencia, así como parámetros anisotrópicos de desplazamiento atómico anisotrópico para el compuesto (I) se ubican en el Cambridge Structural Data Bank (CCDC 1838808).

Tabla 1. Datos cristalográficos básicos del compuesto I.

Fórmula molecular	C ₄ H ₃₆ CoMo ₆ N ₂ O ₃₆
T, K	100(2)
Peso molecular g/mol	1322.92
Estructura	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ n
a, b, c, Å;	11.031(2), 12.055(2), 12.492(3);
α, β, γ, grado	90, 94.18, 90
V, Å ³	1656.8(6)
P _{calc} , Mr/M ³	2.652
Z	2
F(000)	1282
μ, mm ⁻¹	6.482
Tamaño del cristal, mm	0.15 x 0.12 x 0.10
Intervalo de ángulo θ, grados	4.185 a 38.420
Intervalo de índices h, k, l	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones totales	20635
Reflejos independientes observados c	3253 [R _{int}] = 0.1170] / 2753
I > 2σ(I)	
GOOF (F ²)	1.038
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0569 / 0.1126
R ₁ / wR ₂ [todos los datos]	0.0665 / 0.1192
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e.Å ⁻³	1.264 / -1.736
Extinción	0.0024(3)

Espectroscopía IR

Los espectros IR registraron en el intervalo de números de onda 400–4000 cm⁻¹ en un espectrómetro Nicolet 380 Fourier, en luz reflejada. Los espectros obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC y se compararon con espectros IR de los reactivos iniciales y con compuestos estudiados previamente que tienen una estructura similar (Quiñones S.H., Kaziev G.Z. et al 2007; Li H., Gumerova N. I, Kazyanova K. V. et al 2015; Kazanskii L.P, Golubev A.M. 1979). Los números de onda ν observados para el compuesto (NH₄)₄ [CoMo₆(OH)₆O₁₈]: 3139.7; 1623.8; 1408.2; 1111.3; 881.2; 636.2; 544.2 cm⁻¹. Para el compuesto NH₂CH₂COOH: 1586.1; 1503.5; 1404.6; 1324.6; 897.0; 692.2; 506.3 cm⁻¹.

Tabla 2. Distancias interatómicas (d , Å) en heteropolioaniones del compuesto (I).

Enlace	d , Å	Enlace	d , Å
Mo(1)-O(1)	1.710(3)	O(4)-H(4)	0.91
Mo(1)-O(2)	1.746(3)	O(5)-H(5)	0.92
Mo(1)-O(3)	1.927(3)	O(9)-Mo(3)#1	1.932(3)
Mo(1)-O(6)	1.944(3)	O(10)-Mo(3)#1	2.266(3)
Mo(1)-O(5)	2.259(3)	O(10)-H(10)	0.90
Mo(1)-O(4)	2.298(3)	O(13)-C(1)	1.265(5)
Mo(2)-O(8)	1.708(3)	O(14)-C(1)	1.265(5)
Mo(2)-O(7)	1.714(3)	N(1)-C(2)	1.484(6)
Mo(2)-O(3)	1.938(3)	N(1)-H(1A)	0.92
Mo(2)-O(9)	1.958(3)	N(1)-H(1B)	0.92
Mo(2)-O(10)	2.269(3)	N(1)-H(1C)	0.92
Mo(2)-O(4)	2.321(3)	C(1)-C(2)	1.525(7)
Mo(3)-O(12)	1.719(3)	C(2)-H(2A)	0.99
Mo(3)-O(11)	1.726(3)	C(2)-H(2B)	0.99
Mo(3)-O(9)#1	1.932(3)	O(15)-H(15A)	0.91
Mo(3)-O(6)	1.950(3)	O(15)-H(15B)	0.91
Mo(3)-O(10)#1	2.266(3)	O(15)-H(15C)	0.91
Mo(3)-O(5)	2.302(3)	O(16)-H(16A)	0.91
Co(1)-O(10)	1.894(3)	O(16)-H(16B)	0.91
Co(1)-O(10)#1	1.894(3)	O(16)-H(16C)	0.91
Co(1)-O(5)	1.916(3)	O(17)-H(17A)	0.92
Co(1)-O(5)#1	1.916(3)	O(17)-H(17B)	0.92
Co(1)-O(4)	1.927(3)	O(18)-H(18A)	0.91
Co(1)-O(4)#1	1.927(3)	O(18)-H(18B)	0.92

Tabla 3. Parámetros de los enlaces de hidrógeno en el cristal del compuesto I [Å y $^\circ$].

D-H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle(DHA)$
O(4)-H(4)...O(14)#1	0.91	1.86	2.770(4)	176.0
O(5)-H(5)...O(17)	0.92	1.90	2.700(4)	143.9
O(10)-H(10)...O(13)	0.90	1.68	2.571(5)	166.5
N(1)-H(1A)...O(11)#2	0.92	1.96	2.875(5)	172.3
N(1)-H(1B)...O(8)#3	0.92	2.36	2.877(5)	115.4
N(1)-H(1B)...O(12)#4	0.92	2.22	3.002(5)	141.2
N(1)-H(1C)...O(1)#2	0.92	2.38	2.876(5)	113.5
N(1)-H(1C)...O(2)#5	0.92	2.15	2.940(5)	142.5
C(2)-H(2A)...O(13)#3	0.99	2.35	3.328(6)	169.6
C(2)-H(2B)...O(7)#5	0.99	2.35	3.325(6)	169.0
O(15)-H(15A)...O(18)#4	0.91	2.18	2.994(6)	148.0
O(15)-H(15B)...O(17)	0.91	2.18	3.036(4)	155.8
O(15)-H(15C)...O(3)	0.91	2.12	2.835(5)	134.2

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; #3 $-x+2, -y+1, -z+1$; #4 $x+1, y, z$;
#5 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; #6 $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; #7 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$

Espectroscopía RMN ^1H

Los resultados del estudio de RMN ^1H , para el compuesto (I), registrado en D_2O en un espectrómetro JEOL JNM-ECX400 a frecuencia operativa de 400 MHz se compararon con los espectros de los reactivos iniciales: RMN ^1H $(\text{NH}_4)_4[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]$, δ_{ppm} : 4.77 (H_2O); 2.10 ($6[\text{MoOH}]$). RMN ^1H $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, δ_{ppm} : 4.63 (NH_3^+); 3.34 (CH_2)

Resultados y discusión

En el compuesto (I) participan el HPA $[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]^{3-}$ tipo Perloff, cuatro cationes oxonio H_3O^+ , dos moléculas de glicina zwitteriónica $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$, y cuatro moléculas de agua de cristalización (Fig. 1). En el HPA, seis átomos de molibdeno forman octaedros de MoO_6 distorsionados dispuestos en forma de toroidal, dentro de los cuales hay una cavidad octaédrica ocupada por un átomo de cobalto.

La distorsión de los octaedros de MoO_6 se debe a la rigidez de la carcasa heteropolianiónica y diferente naturaleza de enlace entre los átomos de oxígeno y molibdeno. En cada uno de los seis octaedros del heteropolianión, se observan dos enlaces terminales de molibdeno-oxígeno ($\text{Mo}=\text{O}$) cuya distancia interatómica promedio es de $\sim 1.720 \text{ Å}$, dos enlaces de doble puente

($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) con una distancia promedio de 1.941 Å y dos enlaces con átomos de oxígeno puente μ^3 con una distancia promedio de 2.286 Å .

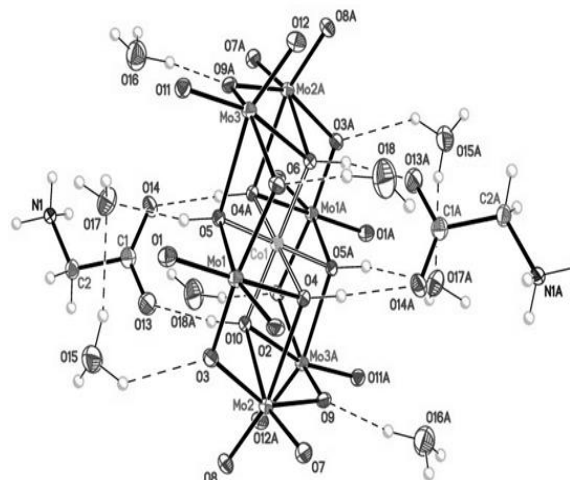
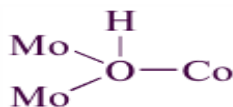


Figura 1. Estructura de Hexamolibdocobalto ácido de glicina hidratado.

El átomo central de cobalto, está ubicado en el centro de un octaedro casi regular, en cuyos vértices hay grupos OH donde la distancia interatómica promedio $\text{Co}-\text{O}$ es de 1.912 Å .

En la esfera externa de coordinación se ubican dos moléculas de glicina donde se aprecia la migración del protón del grupo carboxílico hacia el amino grupo. Ambos oxígenos del grupo carboxílico están implicados en la formación de fuertes puentes de hidrógeno con los grupos OH del puente:



En el espectro IR del compuesto (I), el pico observado a $3128,5\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace N–H del grupo NH_3^+ . Las vibraciones asimétricas y simétricas de este grupo se presentan a 1557.5 y 1408.5 cm^{-1} , respectivamente.

Las vibraciones de estiramiento C=O en (COO)⁻, por efecto de resonancia, se superponen. El pico a 1971.1 cm^{-1} se adjudica a vibraciones de estiramiento del enlace C–H en el grupo CH_2 , y mientras que el pico a 1333.0 cm^{-1} responde a vibraciones deformativas. Las oscilaciones principales de los grupos terminales y puente metal-oxígeno del polianión se manifiestan en el rango de $400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

La banda intensa en el área de 1110.1 cm^{-1} debe ser atribuida a vibraciones valentes asimétricas, de los enlaces puente de molibdeno-oxígeno; las vibraciones simétricas de estos grupos se manifiestan en el rango de $514.8\text{--}623.9\text{ cm}^{-1}$. El pico a $876,6\text{ cm}^{-1}$ corresponde a oscilaciones de los grupos terminales Mo=O.

En el espectro RMN ¹H del compuesto (I) hay señales de fragmentos orgánicos e inorgánicos. La señal en campo fuerte a 2.11 ppm corresponde a protones fuertemente protegidos de grupos OH de HPA, la señal a 2,64 ppm corresponde a protones del grupo CH_2 de la glicina, y la señal a 4.02 ppm puede atribuirse a protones no seleccionados del grupo NH_3^+ de la molécula de glicina.

Los desplazamientos químicos observados, comparados con las señales del espectro de RMN de glicina pura, indican la inclusión de una molécula orgánica en la estructura del nuevo complejo y reflejan el efecto de HPA en las señales de protones.

Conclusiones

Las investigaciones físicas y químicas realizadas confirmaron la formación de un nuevo molibdocobaltato, cuya estructura incluye moléculas de glicina. Se detecta la presencia de glicina zwitteriónica. Se confirma la existencia de un heteropolianión con estructura Perloff.

Referencias

- Abramov P.A., Kompankov N.B., et al., (2016). $\text{Na}_4[\text{trans}\{-\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, structure, solution studies, *Rus. J. de Coord. Chem.* V. 42. Nº 5. P. 311-315. DOI: 10.7868/S0132344X16050017.
- Bakeeva I.V., Morozova I.V. (2006). Materiales nanocompuestos modernos-geles híbridos orgánico-inorgánicos de helio. Guía de estudio. M. MITXT M.V. Lomonosov.
- Battye T.G.G., Kontogiannis L. (2011). IMOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM, *Acta Cryst.*, D67, 271. DOI: 10.1107/S0907444910048675.
- Evans P. (2006). Scaling and assessment of data quality, *Acta Cryst.* D62. 72. DOI: 10.1107/S0907444905036693.
- Gumerova N. I, Kazyanova K. V. (2015). Synthesis and Crystal Structure of Potassium–Nickel Heteropoly Hexatungstonickelate (II) $\text{K}_3\text{Ni}_{0,5}[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with Anderson-Type Anion and Potassium–Nickel Paratungstate B $\text{K}_6\text{Ni}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ *J. of Cluster Science*, 26, 1, 291. DOI 10.1007/s10876-014-0805-2.
- Kazansky L.P., Holguin Q. S. (1979). IR and PMR spectra of heteropolimolibdates of cobalt(III), *Zhurnal of Neorgan. Khimii*, 24.
- Kaziev G.Z., Stepnova A.F. (2016). Synthesis and Study of (Hexacaprolactam)trionium Dodecamolybdophosphate $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, *Russian Journal of General Chemistry*, 86 (7), 1641-1646;
- Kaziev G.Z., Stepnova A.F., Dorovatovskii P.V et al. ISSN 1070-3632 DOI: 10.1134/S1070363216070185.
- Pope M.T. Quiñones S.H., Kaziev G.Z., (2007). Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Synthesis and Study of Acid Ammonium-Metaphenyleneamine Dodecatungstenphosphate $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 33, 9, 648-652. ISSN 1070-8384.
- Sheldrick G.M. (2015). “Crystal structure refinement with SHELXL”, *Acta Cryst.* C71. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- Stepnova A. F., Kaziev G. Z. (2018). Study of Acidic (Tetracaprolactam) Dodecamolybdosilicate of the Composition $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_{4,5}\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, *Journal of Structural Chemistry*, 59, 3, 627-636.
- Zhang G., Keita B., Biboum R.N. (2009). Synthesis of various crystalline gold nanostructures in water: The polyoxometalate $\beta\text{-}[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ as the reducing and stabilizing agent, *J. Mater. Chem*, 19, 8639-8644, DOI: 10.1039/B903599K.