

Síntesis y caracterización de 12-tungstoborato del ácido nicotínico

Kaziev Garry Z.¹, Kirichenko Olga. A.¹, Stepnova Anna F.¹, Holguín Quiñones Saúl^{2*}, Morales Sánchez Leticia Andrea³

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Moscú, Fed. Rusa.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

³Instituto politécnico Nacional Ciudad de México, México.

*Autor de correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:

02/Mayo/2016

Aceptado:

20/Julio/2016

Palabras clave

Heteropolicompuestos,
ácido nicotínico, borato,
tungsteno

Keywords

Heteropolycompounds,
nicotinic acid, boron,
tungsten

RESUMEN

Fue sintetizado 12-tungstoborato del ácido nicotínico protonado $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$ (I). El compuesto I fue estudiado por análisis químico, difracción de rayos X, termogravimétrico, IR y RMN. Se determinó que el compuesto I pertenece a heteropolimetatos de la serie 12 con estructura tipo Keggin y cristaliza en el sistema triclínico con parámetros de celda elemental: $a=12.74$, $b=11.99$, $c=10.74\text{Å}$, $\alpha=67.26$, $\beta=109.02$, $\gamma=117.11^\circ$, $V=1324.75\text{Å}^3$. Densidad picnométrica $\rho_{\text{calc}}=7.12\text{ g/cm}^3$. Número de fórmulas unitarias $Z=2$.

ABSTRACT

Protonated nicotinic acid 12-tungstoborate $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$ (I) is synthesized and studied by chemical analysis, X-ray diffraction, IR and NMR spectroscopies, and thermogravimetry. The compound I is found to crystallize in a triclinic crystal system with unit cell parameters: $a=12.74$, $b=11.99$, $c=10.74\text{Å}$; $\alpha=67.26$, $\beta=109.02$, $\gamma=117.11^\circ$. $V=1324.75\text{Å}^3$. Picnometric density $\rho=7.12\text{ g/cm}^3$. Number of unit formulas $Z=2$.

Introducción

Los heteropolícompuestos (HPC) son objeto de gran interés científico por parte de investigadores de la química, física, bioquímica, etc. y constituyen una clase de compuestos de coordinación, pertenecientes a complejos poliligandos (Pope, 1983). De gran perspectiva es el diseño y determinación de características estructurales de nuevos compuestos híbridos órgano-inorgánicos.

Existe gran interés hacia nanos polímeros con moléculas de arquitectura compleja de iso y heteropolícompuestos de V, Mo y W con cationes orgánicos e inorgánicos en la esfera externa de coordinación. El carácter insular, la alta simetría de los heteropolianiones (HPAn), su relativa baja densidad de carga negativa con respecto a la gran superficie del polianión, las dimensiones nano y multifuncionalidad de este tipo de compuestos, conllevan a propiedades singulares, lo que permite el acceso a perspectivas tales como la síntesis de nuevos compuestos con propiedades predeterminadas. Los HPC son de los ácidos más fuertes, catalogados como superácidos, sujetos a mayor poder de reducción que los reactivos de origen (Hill, 1998).

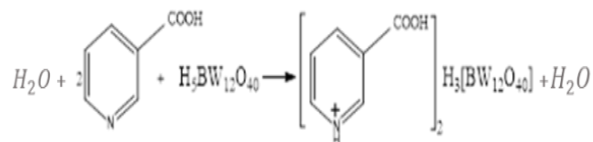
El presente trabajo reporta la síntesis y estudio físicoquímico del HPC 12-tungstoborato del ácido nicotínico protonado $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (I).

Metodología

Algunos de los autores reportan la síntesis de 12-tungstoborato de ácido piridin-3-carbónico (Kaziev, 2014). El estudio estructural por rayos X indica que el compuesto cristaliza en la estructura hexagonal donde el número de fórmulas unitarias es igual a nueve.

La síntesis de 12-tungstoborato del ácido nicotínico protonado se llevó a cabo a 70°C donde la relación molar de los reactivos ácido nicotínico: ácido 12-tungstobórico = 2:1. El ácido 12-tungstobórico se preparó de acuerdo al método descrito en (Nikitin, 1962).

A la solución de ácido nicotínico se agregó, bajo agitación, una solución de ácido tungstobórico, previamente disuelto en una cantidad mínima de agua destilada. La mezcla resultante se dejó reposar hasta temperatura ambiente y enseguida depositada en un desecador con ácido sulfúrico concentrado. Al cabo de una semana se formaron cristales blanco-nacarados de forma cúbica.



La composición química del compuesto I se determinó mediante un espectrómetro de masas EMAL-2. El agua de cristalización se calculó por análisis termogravimétrico; el hidrógeno por diferencia (Tabla 1).

El estudio de solubilidad a 20°C mostró que el compuesto I es soluble en agua, acetona, etanol, éter dietílico y prácticamente insoluble en benceno, tolueno, tetracloruro de carbono y cloroformo.

Para confirmar la pureza e individualidad del compuesto sintetizado, y con el fin de determinar los parámetros cristalográficos, se efectuó el análisis de fases por rayos X en un difractómetro EMMA (Enhanced mini-Materials Analyser) mediante la técnica de polvos empleando radiación $CuK\alpha$ en el intervalo de ángulos 2θ : 5–70° con salto de escaneo 0.010° a temperatura ambiente. Para la indexación en la estructura se utilizó el programa “WinPow”.

El espectro IR del compuesto I se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier Nicolet 380 por el método de emisión (suspensión en vaselina) en el diapason 200-4000 cm^{-1} , en tabletas de CsI. Los espectros IR fueron interpretados por medio del software “OMNIC”.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra la composición del $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$.

Tabla 1. Composición química del compuesto I.

$(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$	C	N	O	H	B	W	H ₂ O
Experimental	4.73	1.31	22.79	0.68	0.32	68.75	1.43
Teórico	4.58	0.89	22.39	0.48	0.34	70.17	1.15

El análisis de fases por rayos X (tabla 1, Figura 2) muestra que el compuesto I cristaliza en la estructura triclinica, los parámetros de la celda: $a=12.74$, $b=11.99$, $c=10.74\text{Å}$, $\alpha=67.26$, $\beta=109.02$, $\gamma=117.11^\circ$. $V=1324.75\text{Å}^3$. Densidad picnométrica $\rho=7.12\text{g/cm}^3$. Número de fórmulas unitarias $Z = 2$.

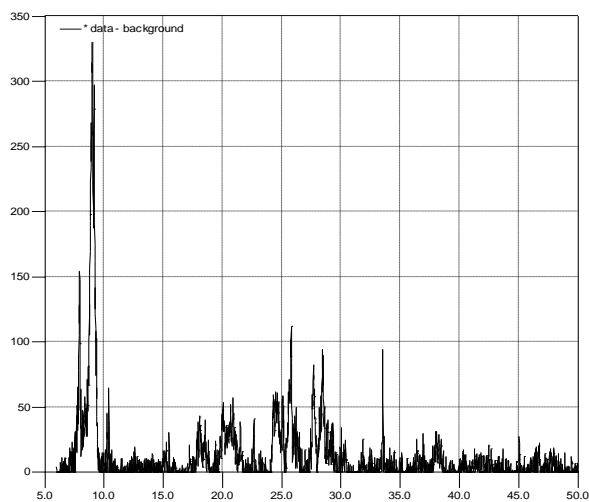


Figura 1. Difractograma del compuesto I.

Los espectros NMR ^1H y ^{13}C del compuesto I fueron registrados en DMSO-d_6 en un espectrómetro JEOL JNM-400 a frecuencias 399, 782 MHz y 100, 525MHz, respectivamente. La información obtenida se muestra en las figuras 2 y 3, y en la tabla 2 muestran los desplazamientos químicos

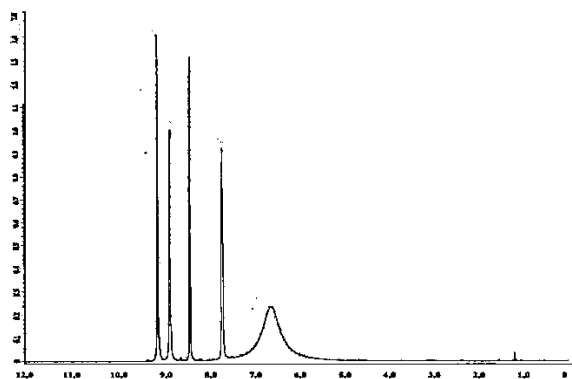


Figura 2. Espectro NMR ^1H del 12-tungstoborato del ácido nicotínico.

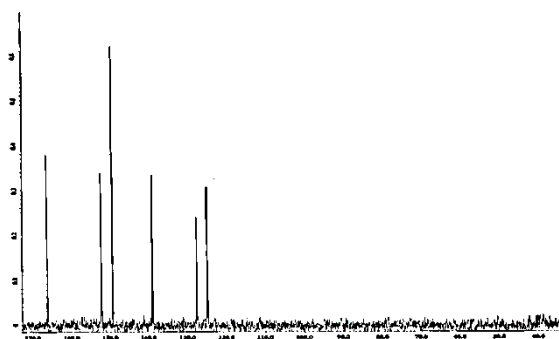


Figura 3. Espectro RMN ^{13}C del 12-tungstoborato del ácido nicotínico.

En los espectros NMR ^1H del compuesto I se muestran las señales esperadas del fragmento orgánico, pero comparando el espectro del ácido nicotínico libre, se aprecia un desplazamiento químico de 8.15 ppm que se ensancha cuando la solución del HPC se calienta a 45°C . Este fenómeno se justifica por la protonación del nitrógeno al formarse la heteropolisal. Partiendo de esto puede inferirse que mediante el átomo de nitrógeno se efectúa el enlace del fragmento orgánico con el heteropolianión (HPAn). El desplazamiento químico del grupo carboxílico se observa hacia el campo débil (4.07 ppm) debido a la influencia del átomo de nitrógeno protonado.

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

	^1H	^{13}C
^2CH	9,07	149,45
^3C	-	127,71
^4CH	8,36; 8,34	139,14
^5CH	7,64; 7,63; 7,62; 7,61	125,03
^6CH	8,80; 8,79	152,32
C=O	-	166,31
H_2O	6,53	-

El espectro IR del compuesto I se comparó con el del ácido nicotínico libre y con espectros de heteropolitungstatos de la serie 12 con estructura Keggin (Kaziev et al. 2014; Zaitzev et al. 2008).

Para el compuesto $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_6)_2\text{H}_3[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), las bandas en el diapasón $1575\text{-}1579\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones del anillo aromático, mientras que las registradas a los 1112 y 1700 cm^{-1} se deben a vibraciones en el plano de los grupos CH y COOH, respectivamente.

A diferencia del ácido nicotínico libre, en el espectro IR del compuesto I se observan bandas de absorción intensas en el diapasón $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ evidentemente responden a la presencia de enlaces metal-oxígeno del heteropolianión $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.

Para moléculas de alta complejidad, como en el caso del HPC sintetizado resulta difícil realizar un análisis detallado de las vibraciones, por lo que la asignación de bandas a menudo se hace bajo el supuesto de vibraciones en grupo. De acuerdo a información bibliográfica, en el HPAn $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ pueden seleccionarse grupos de átomos cuyas vibraciones poco dependen de las vibraciones de otros grupos. Entre ellos

se identifican: 12 enlaces terminales múltiples $M=O_t$, con frecuencias de vibración en la zona $900-1000\text{ cm}^{-1}$; 12 enlaces (casi) lineales y 12 angulares $M-O-M$ de los cuales se registran tres bandas vibracionales valentes simétrica (ν_s), asimétrica (ν_{as}) y una deformativa. Estas bandas se ubican en el diapason $200-900\text{ cm}^{-1}$: 12 enlaces sencillos $M-O$ donde los átomos de oxígeno son comunes a tres átomos de M y al átomo central. Las vibracones del tetraedro central se manifiestan en el diapason $800\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$. Las bandas presentes a valores menores de 300 cm^{-1} presumiblemente correspondan a vibraciones deformativas de la carcasa del heteropolianión en su conjunto (Kazanskii, 1987).

La presencia y cantidad de agua de cristalización no influye significativamente en la posición de las bandas de absorción de los espectros IR. De acuerdo a lo arriba descrito, para el compuesto I la banda ancha e intensa en la región $957-987\text{ cm}^{-1}$, así como la observada a 970 cm^{-1} corresponden a vibraciones de enlaces terminales múltiples $M=O_t$. La banda intensa ubicada a 1000 cm^{-1} se justifica por las pulsaciones de los enlaces $M=O_t$. Las presentes a 790 y 890 cm^{-1} corresponden a vibraciones valentes antisimétricas de los enlaces pseudolineales y angulares $M-O-M$, respectivamente. Las bandas a los 230 y 550 cm^{-1} presumiblemente corresponden a vibraciones simétricas valentes de este grupo, donde los puentes angulares $W-O-W$ se manifiestan a mayor frecuencia. Cabe señalar que en todos los casos la intensidad de las bandas a 890 cm^{-1} es menor que la intensidad a 790 cm^{-1} , pues el enlace angular presenta mayor carácter iónico. Simultáneamente, las bandas de vibraciones asimétricas son notoriamente más intensas que aquéllas que originan vibraciones simétricas, lo que coincide satisfactoriamente con cálculos reportados (Kazanskii, 1987).

Las bandas observadas en la región $200-400\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones deformativas, tanto de los grupos terminales $M=O_t$, como de las vibraciones de la carcasa polianiónica en su conjunto. Las vibraciones del tetraedro central se ubican como un doblete a los $921-930\text{ cm}^{-1}$. La disociación de esta banda presupone la distorsión del tetraedro.

Conclusiones similares se reportan en (Kazanskii, 1987; Baker, 1980). Las bandas en la región $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ se adjudican a vibraciones del agua de cristalización, mientras que las registradas a 1461 , 1377 , 2924 y 2854 cm^{-1} corresponden a la vaselina (Figura 4).

Los estudios efectuados y reportados sobre espectros vibracionales de HPAn con estructuras Keggin confirman gran similitud entre ellos y un mismo tipo de HPA.

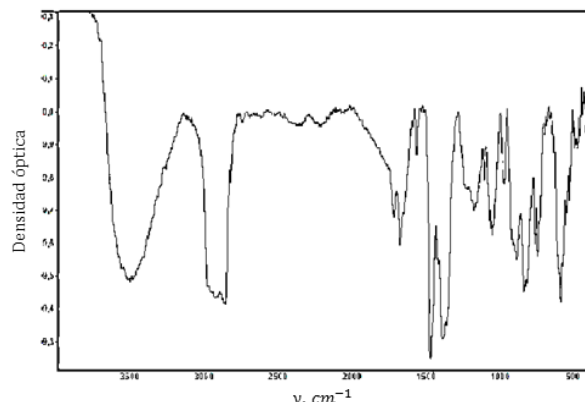


Figura 4. Espectro IR del compuesto I.

El estudio termogravimétrico se efectuó en medio atmosférico en un analizador Paulik-Paulik-Erdey en el intervalo $20-1000^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento 10 grad/min . Como patrón de referencia: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la curva DTA se observan dos efectos endotérmicos y tres exotérmicos. El primero se presenta a 120°C por la pérdida de dos moléculas de agua de cristalización, el segundo se debe a la fusión del ácido nicotínico. El primer efecto exotérmico, presente a 380°C es consecuencia de la combustión y eliminación de la parte orgánica del HPC sintetizado. Evidentemente, los dos efectos exotérmicos a 480 y 640°C se deben a la recristalización de la muestra amorfizada y formación de óxidos de composición variable. Para confirmar el esquema de descomposición térmica del compuesto I se hizo el estudio de espectroscopía infrarroja y el análisis de fases de los productos. En los espectros IR de la muestra calentada a 380°C no se observan las bandas de absorción correspondientes a vibraciones del fragmento orgánico y de sus productos de descomposición. El roengenograma de la muestra calentada a 640°C (Figura 5) muestra reflejos de oxotungstato de boro, $\text{B}_{0.001}\text{WO}_3$ (Guo et al. 2007).

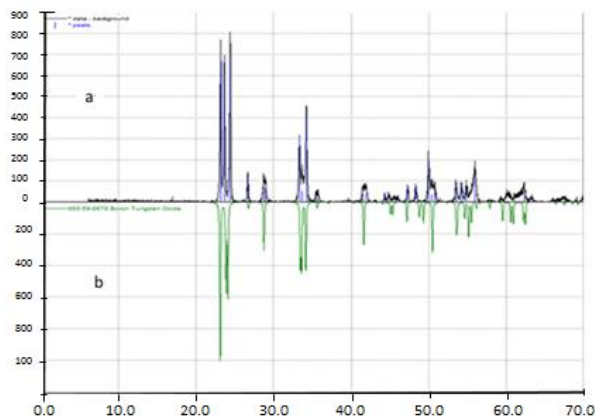
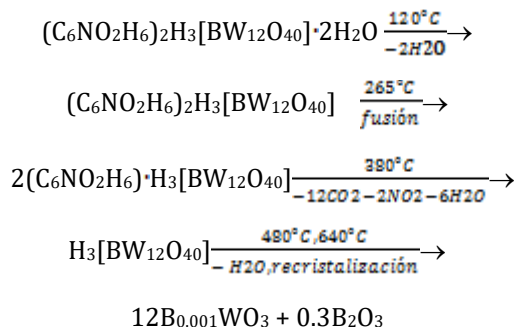


Figura 5. Roentgenogramas a) productos de la descomposición del compuesto I a 640°C; b) del compuesto B_{0.001}WO₃.

El esquema de descomposición térmica propuesto:



Conclusiones

Fue sintetizado 12-tungastoborato del ácido nicotínico $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_6)_2\text{H}_3[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se determinó que el compuesto $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_6)_2\text{H}_3[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pertenece a heteropolimetallatos de la serie 12 con estructura tipo Keggin, cristaliza en el sistema triclínico con parámetros de celda elemental: $a=12.74$, $b=11.99$, $c=10.74$ Å; $\alpha=67.26$, $\beta=109.02$, $\gamma=117.11^\circ$. $V=1324.75$ Å³. Densidad picnométrica $\rho=7.12$ g/cm³. Número de fórmulas unitarias $Z = 2$.

La información experimental obtenida y al análisis de lo reportado en la bibliografía, confirman que el tipo y tamaño del catión orgánico no influye en la estructura del heteropolianión, pero sí en el empaquetamiento de la molécula en el cristal.

Referencias

Baker L. C. and Glick D.G. (1998). Present general status of understanding of heteropoly electrolyte and a tracing of some mayor highlights in the history of their elucidation. *Chemical Reviews*, 98, No 1: 3.

Guo L., et al. (2007). Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes B_xWO_3 ($0.01 \leq x \leq 0.08$). *Chem. Mater. Res. Bull.* 20, Bd42:1384.

Hill C.L. (1998). Polyoxometalates. *Chemical Reviews*. 98 (1): 1-359.

Kazanskii L.P. (1987). Doctoral dissertation. Moscow.

Kaziev G.Z., et al. (2014). Study of acid pyridine-3-carboxylic acid dodecatungstenphosphate of the composition $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of structural Chemistry* 55 (4): 674-681.

Nikitin E.A. (1962). Geteropolisoedinienia. M. Gosximizdat: 87.

Pope M. T. (1983). Heteropoly and isopolycompounds. Berlin: Springer, pp. 23-56.

Vasylev M., et al. (2003). Inorganic-organic hybrid materials based on keggin type polyoxometalates and organic polyammoniumcations. *J. Molec. Struct.* 656:27.

Zaitsev et al. (2008). Primenienie IK spektroskopii v ximii. M.RUDN.