

Síntesis y caracterización del 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona

Stepnova Anna F.¹, Kaziev Garry Z.¹, Holguín Quiñones Saúl^{2*}, Xrustalev Víctor N.^{3,4},
Morales Sánchez Leticia Andrea⁵, Arredondo Martínez Gabriela Verenice²

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú

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

³Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú

⁴Instituto A.N. Nesmeyánov de Compuestos Elementoorgánicos, Moscú

⁵Instituto Politécnico Nacional, México

*Autor para correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:

26/mayo/2017

Aceptado:

3/septiembre/2017

Palabras clave

heteropoliácido,
azepan-2-ona, análisis
estructural

Keywords

Heteropolyacid,
azepan-2-one, structural
analysis

RESUMEN

Fue sintetizado el heteropolicompuesto (HPC), 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona $(C_6H_{11}NO)_6H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (I). El HPC se caracterizó por: espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier, difracción de rayos X de cristal único y RMN. El compuesto I cristaliza en la estructura monoclinica, grupo espacial $P2_1/n$. Los parámetros de la celda elemental: $a = 19.945(4) \text{ \AA}$, $b = 13.340(3) \text{ \AA}$, $c = 28.110(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.75 (3)^\circ$, $\rho_{cal.} = 2.232 \text{ g/cm}^3$, $M = 2350.63$, $Z = 4$, $V=6994(3) \text{ \AA}^3$. La presencia de una sola línea en el espectro de RMN ^{29}Si sugiere la existencia de una sola forma de heteropolianión en solución. En el espectro de RMN 1H del compuesto I se observan las señales esperadas del fragmento orgánico.

ABSTRACT

The heteropoly compound (HPC), 6-azepan-2-one 12-molybdosilicate $(C_6H_{11}NO)_6H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (I) was synthesized. The HPC was characterized for: spectroscopy infrared with transformed of Fourier, diffraction of X-rays of the only crystal and RMN. Compound I crystallizes in the monoclinic structure, space group $P2_1/n$. The parameters of the elementary cell: $a = 19.945(4) \text{ \AA}$, $b = 13.340(3) \text{ \AA}$, $c = 28.110(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.75 (3)^\circ$, $\rho_{cal.} = 2.232 \text{ g/cm}^3$, $M = 2350.63$, $Z = 4$, $V=6994(3) \text{ \AA}^3$. The presence of a single line in the ^{29}Si NMR spectrum suggests the existence of a single form of heteropolyanion in solution. In the NMR 1H spectrum of the compound I the expected signal of the organic fragmented are observed.

Introducción

Los heteropolícompuestos son compuestos de coordinación formados por octaedros metal-Oxígeno en cuyo centro se ubica el heteroátomo. Los elementos que forman la carcasa polioxometálica son a menudo Molibdeno y Wolframio, y con menor frecuencia Vanadio, Niobio y Tántalo. Son diversos los heteroátomos que pueden fungir como tales: Ni, Co, Fe, Mn, P, Si, etc (Pop, 1990; Nikitina, 1962). Los HPC gozan de gran interés debido a sus propiedades físico-químicas y catalíticas (Dolbec, 2010a; Dolbec et al, 2010b; Dey, 2010; Silchenkova et al), y a su actividad biológica (Flutch, 2011a; Flutch et al, 2011a). La síntesis de nuevos compuestos, la identificación de sus características estructurales y propiedades físico-químicas peculiares permiten crear nuevos materiales a base de estos compuestos con propiedades predeterminadas, con amplias perspectivas de aplicación en diversos campos de la ciencia y la tecnología (Puchkarev et al, 1982; Sennikov, 2007).

De particular interés es la síntesis de nuevos HPC híbridos organo-inorgánicos, donde se complementan propiedades físicas y químicas de componentes orgánicos e inorgánicos. Materiales a base de tales híbridos se caracterizan por su gran estabilidad, química y resistencia térmica (Ivanova, 2017; Kaziev et al, 2014). El presente trabajo reporta la síntesis y estudio de propiedades físicas y químicas del HPC dodecamolibdosilicato de 6-azepan-2-ona ($C_6H_{11}NO$)₆H₄ [SiMo₁₂O₄₀].

Metodología

La síntesis se llevó a cabo mediante técnica estándar para heteropolícompuestos azepan-2-ona/heteropolianión Keggin. Algunos de los autores del presente trabajo hemos reportado la síntesis de 12-molibdofosfato de 6-caprolactamo y 12-tungstofosfato de anilinio (Kaziev et al, 2016; Kaziev et al, 2005).

La síntesis del complejo I se efectuó mezclando solución acuosa acidulada de azepan-2-ona con ácido 12-molibdosilícico en relación molar 6:1. La solución resultante se dejó concentrar, evaporar y cristalizar en un desecador sobre pentóxido de fósforo. Al cabo de una semana se formaron cristales incoloros, filtrados de la solución madre, lavados con etanol absoluto y secados en un desecador sobre pentóxido de fósforo. El estudio de la estructura del compuesto I sintetizado se efectuó mediante difracción de rayos X de cristal único (XRD).

El compuesto cristaliza en la estructura monoclinica en el grupo espacial P2₁/n, número de fórmulas unitarias Z= 4. Los parámetros de la celda unidad y la intensidad

de las reflexiones fue medida en la estación sincrotrónica BELOK del Centro Nacional de Investigaciones Instituto Kurchatov, empleando el detector bicoordinado Rayonix SX165 CCD ($\lambda=0.9699\text{\AA}$, φ -escaneo con salto del 1.0°). El tratamiento de los datos experimentales se realizó utilizando el programa iMOSFLM que a su vez forma parte del grupo de programas CCP4 (Battye et al, 2011). El conteo de la absorción de rayos X se efectuó con el programa Scala (Evans, 2005). Los datos cristalográficos básicos se presentan en la tabla 1. La estructura se determinó por métodos directos y precisados por integración global de mínimos cuadrados en aproximación anisotrópica para los átomos que no son Hidrógeno. Los átomos de Hidrógeno de los grupos OH⁻ y NH de los fragmentos de azepan-2-ona fueron identificados objetivamente por transformadas de Fourier, mientras que la posición de los átomos de Hidrógeno en los átomos de Carbono se calculó geoméricamente. Todos los átomos de Hidrógeno participaron en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo "piloto") y parámetros de desplazamiento isotrópico (Uiso (H) = 1.5U_{equiv} (O), 1.2U_{equiv} (N) y 1.2U_{equiv} (C)). Todos los cálculos se realizaron utilizando el conjunto de programas SHELXTL (Sheldrick, 2015). Los datos completos de XRD fueron depositados en la base de datos estructurales de Cambridge, con el número CCDC - 1529844.

Tabla 1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos X de cristal único del compuesto I.

Bruto - fórmula	C ₂₇ H _{55.5} Mo ₁₂ N _{4.5} O _{45.5} Si
T, K	100
Masa molecular, g/mol	2350.63
Estructura	Monoclínica
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a, [Å]	19.945(4)
b, [Å]	13.340(3)
c, [Å]	28.110(6)
α, [°]	90
β, [°]	110.75(3)
γ, [°]	90
V, [Å ³]	6994(3)
D _{cal} , g/cm ³	2.232
Z	4
F(000)	4524
μ, [mm ⁻¹] MoKα	5.031

Tabla 1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos X de cristal único del compuesto I. (Continuación)

Tamaño del cristal, [mm ³]	0.12 x 0.10 x 0.10
Rango θ de colección de datos, [°]	3.481 - 38.173
Intervalo de índices h, k, l	$-24 \leq h \leq 24$, $-16 \leq k \leq 16$, $-34 \leq l \leq 34$
Número de reflexiones totales	127195
Reflexiones independientes, $c I > 2\sigma$	14749 [R _(int) = 0.0810]
Reflexiones observadas $c I > 2s(I)$	12491
R (F ²)	1.048
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.1173/0.2575
R ₁ / wR ₂ [todos]	0.1319/0.2704
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, e/Å ³	2.984 / -2.985
Extinción	0.00086(2)
T _{min} ; T _{max}	0.505 / 0.565

La estructura del compuesto sintetizado, comprende el heteropolianión tipo Keggin [SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ y catión externo incluyendo moléculas de azepan-2-ona (Figura 1). La estructura de este tipo de polianión ha sido estudiada y descrita detalladamente en (Kaziev et al, 2016; Sergienko and Porai-Koshitz, 1985; Keggin, 2002).

La esfera catiónica se compone de seis moléculas protonadas de azepan-2-ona que participan en interacciones intermoleculares complejas con el polianión y entre sí (Figura 1). En dos moléculas de azepan-2-ona situadas en las posiciones (1) y (2), hay rompimiento de los anillos aromáticos y formación de un dicatión dímero y formación de fuertes enlaces de Hidrógeno NH ... O (Tabla 2). El enlace entre los fragmentos de azepan-2-ona, y el dímero con el heteropolianión se lleva a cabo mediante la formación de fuertes enlaces de Hidrógeno O-H ... O (Tabla 3). La molécula de azepan-2-ona observada en la posición (3) tiene carga positiva debido a la protonación del átomo de Oxígeno (O₄₂). Otra molécula de azepan-2-ona presenta influencia en dos posiciones (4) y (5) con ocupaciones iguales de 0,5: 0,5. El fragmento neutro de azepan-2-ona (posición 6) tiene una población de posiciones parciales (50%).

Tabla 2. Parámetros geométricos de los enlaces Hidrógeno en la estructura del compuesto C₂₇H_{55.5}Mo₁₂N_{4.5}O_{45.5}Si (Å, grad.)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N(1)-H(1)...N(6)#1	0.90	2.55	3.403(6)	158.9
O(42)-H(42)...O(41)#2	0.92	1.66	2.536(4)	157.9
N(2)-H(2)...N(5)	0.90	2.05	2.886(8)	154.7
O(43)-H(43)...O(1)#3	0.91	2.17	3.061(9)	167.2
N(3)-H(3)...O(5)#3	0.90	2.43	3.297(9)	162.5
N(3)-H(3)...O(11)#3	0.90	2.52	3.095(9)	122.5
O(43')-H(43A)...O(22)	0.91	2.01	2.933(10)	178.5
O(43')-H(43B)...O(10)#4	0.91	1.84	2.754(10)	178.5
O(44)-H(44)...O(21)	0.91	2.09	2.947(9)	156.6
N(4)-H(4)...O(14)	0.90	2.33	3.215(9)	169.8
N(4)-H(4)...O(20)	0.90	2.41	2.996(9)	123.0
O(44')-H(44A)...O(7)#3	0.91	1.93	2.841(10)	175.5
O(44')-H(44B)...O(8)#5	0.91	2.04	2.942(10)	177.3
O(45)-H(45)...O(2)#6	0.92	2.24	2.962(9)	135.2
O(45)-H(45)...O(7)#6	0.92	2.38	3.087(9)	133.9
O(45)-H(45)...O(13)#6	0.92	2.44	3.171(9)	136.7
N(5)-H(5)...O(46)	0.90	2.05	2.750(6)	133.6
O(46)-H(46)...O(16)	0.92	2.60	3.070(9)	112.0
O(46)-H(46)...O(17)	0.92	2.44	3.171(9)	135.8
O(46)-H(46)...O(22)	0.92	2.05	2.910(9)	154.2
N(6)-H(6)...O(45)	0.90	2.33	3.083(7)	140.7

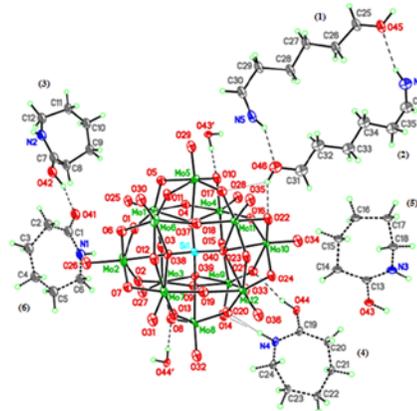


Figura 1. Estructura del compuesto I.

Para determinar la influencia del átomo central y las evaluaciones cuantitativas de los enlaces metal-Oxígeno en el heteropolianión del compuesto I, se utilizaron los datos de difracción de rayos X obtenidos por nosotros. Cálculos comparativos de las constantes de fuerza de enlaces metal-Oxígeno con heteropolianiones que contienen Silicio y Fósforo, se llevaron a cabo utilizando

las ecuaciones $R_{(Mo-O)} = 1.26 \cdot 1/\sqrt{f} + 1.23$ (Å) y $R_{(W-O)} = 1.44 \cdot 1/\sqrt{f} + 1.22$ (Å) descritos en (Kazanskii, 1987; Cotton and Wing, 1965).

Los estudios han demostrado que con la disminución de la acción polarizante del heteroátomo en la transición de Fósforo ($n^{5+}/r = 12.95 \text{ mdin}/\text{Å}$) al Silicio ($n^{4+}/r = 10.25 \text{ mdin}/\text{Å}$) disminuyen las constantes de fuerza (f) (Tabla 3) y aumenta la distancia interatómica (d) de los enlaces O-Si del tetraedro central. De conformidad con el principio de influencia trans las constantes de fuerza de los enlaces Mo-O en el fragmento Si-*O*-Mo disminuyen, y aumentan las longitudes de enlace, respectivamente. El carácter de los enlaces M-*O*-M no cambia. Sólo se detecta un ligero aumento en los ángulos de estos enlaces en los heteropolianiones de Silicio. Debe hacerse hincapié en que las constantes de fuerza del $M=O_t$ caen naturalmente con el aumento en el tamaño del tetraedro interno y las distancias E-*O*.

Patrones similares se pueden identificar en otros compuestos, lo que confirma plenamente el efecto cis – trans, descrito por (Atovmyan y Poray – Koshits, 1985) para oxocompuestos de Molibdeno y Tungsteno.

La influencia del átomo central y de los átomos que integran la estructura heteropolianionica, sobre el carácter de los enlaces metal-Oxígeno en HPC debe apreciarse sin duda en los espectros IR de los compuestos sintetizados. El espectro de IR del compuesto I fue registrado en el intervalo de números de onda 200-4000 cm^{-1} en el espectrómetro Fourier Nicolet 380 en luz reflejada. El espectro se procesó con el software OMNIC y se comparó con el espectro IR de azepan-2-ona pura.

Para moléculas complejas, como es el caso de HPC, es a menudo difícil efectuar un análisis completo de las vibraciones normales, por lo que la asignación de las bandas se realiza bajo el supuesto de vibraciones de grupo, como se hace en la mayoría de estudios de espectros vibracionales de compuestos complejos (Kaziev et al, 2005; Scheldrick, 2015).

De acuerdo con el análisis de DRX, en el heteropolianión $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ se registran 12 enlaces múltiples Mo = O_t, 12 enlaces casi lineales Mo-Mo-O y 12 enlaces angulares Mo-O-Mo, 4 enlaces Si-*O*-Mo, donde los átomos de Oxígeno se enlazan cada uno con tres átomos de Mo y el heteroátomo central de Silicio.

Comparando los espectros IR de la sal compleja de I, con compuestos similares previamente estudiados y considerando los grupos de átomos correspondientes, es posible efectuar la asignación de bandas de absorción.

Las bandas 767 cm^{-1} , 950 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones de los enlaces terminales Mo = O_t. Así pues, la banda intensa a 1020 cm^{-1} , debe atribuirse a pulsaciones de los enlaces Mo = O_t.

Las bandas a 963 cm^{-1} , 700 cm^{-1} , 592 cm^{-1} , 250 cm^{-1} se asocian a vibraciones simétricas y antisimétricas de enlaces pseudolineales Mo-O-Mo más cortos. Las bandas a los 906 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 420 cm^{-1} se adjudican a enlaces angulares metal-oxígeno más largos, respectivamente.

Cabe señalar que, en todos los casos, la intensidad de las bandas antisimétricas de las vibraciones 963 cm^{-1} , 592 cm^{-1} , son menores que las intensidades de bandas 906 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , referentes a enlaces metal-Oxígeno angulares más largos, aunque el número de enlaces que causan estas fluctuaciones son los mismos. Esto podría indicar un carácter más iónico de una unión angular metal-Oxígeno. Las bandas a 370 cm^{-1} y 400 cm^{-1} responden a vibraciones simétricas y antisimétricas de los grupos Mo-O unidos al átomo central.

Las bandas observadas a 800 cm^{-1} y 825 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones Si-O y del tetraedro interno SiO₄ en su conjunto. Evidentemente, las bandas en la región 686 cm^{-1} , 578 cm^{-1} , responden a vibraciones deformativas de la carcasa del heteropolianión. Conclusiones similares se reportan en (Kaziev et al, 2014; Kaziev et al, 2016).

Las frecuencias de las vibraciones de polianión y de los fragmentos de azepan-2-ona se presentan en la Tabla. 4.

Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C, ²⁹Si del compuesto I se registraron en D-DMSO en un espectrómetro JEOL JNM-ECX400 con una frecuencia de operación de 400 MHz.

Cabe señalar que el heteroátomo de ²⁹Si siempre se manifiesta con un singulete $\delta_p \sim 73-85$ ppm independientemente de la naturaleza y el tipo del catión externo. La presencia de una sola línea en el espectro de RMN ²⁹Si sugiere la existencia de una sola forma de HPA en solución.

En el heteropolianión $[\text{SiO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{4-}$ cada átomo de Oxígeno del tetraedro central SiO₄ está unido a tres átomos de Mo (Fig. 1), protegiendo a manera de pantalla al átomo central Silicio, lo que conlleva al desplazamiento de las líneas de RMN ²⁹Si hacia valores relativamente grandes (en comparación con el ión silicato del ácido silícico) igual a 74.6 ppm. Cambios similares se observan en espectros isoestructurales de RMN de ³¹P (Kaziev et al, 2016).

Tabla 3. Tipos de enlaces Molibdeno-Oxígeno y constantes de fuerza (f) calculados para el compuesto I.

Tipo de enlace en $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-4}$	No. de enlaces	Longitud media, (Å)	f, (mdin/Å)	Tipo de enlaces en $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$	No. de enlaces	f, (mdin/Å)
Mo = O _K	12	1.682	7.77	Mo = O _K	12	8.87
Mo-O-Mo (cortos)	24	1.839	4.28	Mo-O-Mo (cortos)	24	4.34
Mo-O-Mo (largos)	24	2.017	2.56	Mo-O-Mo (largos)	24	3.02
(Si) - O -- Mo	12	2.352	1.26	(P) - O -- Mo	12	1.08
Si -- O - (Mo)	4	1.639	5.54	P -- O - (Mo)	4	6.39

Tabla 4. Asignación de bandas del espectro IR compuesto I.

Asignación de bandas	ν (cm ⁻¹)	Asignación de bandas	ν (cm ⁻¹)
Terminales cis- Mo=O	767, 950, 1050.	OH-	3650
Mo-O-Mo (angulares)	906, 600, 517, 420.	-NH-	3289, 3196, 3066
Mo-O-Mo (lineales)	700, 963, 592, 250	-(CH ₂)n-	2919, 2853, 1358.
(Si) - O -- Mo	400, 370	-(C=O)-	1650
Si -- O - (Mo)	800, 825	-(C-N-H-C)-	1192, 1247
Carcasa del heteropolianión	686, 578		

En el espectro RMN ¹H del compuesto I se observan las señales esperadas del fragmento orgánico (Tabla 6). La estructura general de catión orgánico en el proceso de interacción con el heteropolíácido se conserva totalmente.

Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN¹H (ppm), en DMSO del compuesto (C₆H₁₁NO)₆N₄ [SiMo₁₂O₄₀].

	¹³ C	¹ H
C(1)O	178.18	--
C(2)H	36.37	2.46
C(3)H	30.38	1.60
C(4)H	23.28	2.31
C(5)H	29.30	1.46
C(6)H	42.13	3.05
N(1)H	--	7.71
N(1)H ₂	--	10.28
O-H...O		11.50

En el espectro de RMN¹H del compuesto (C₆H₁₁NO)₆N₄[SiMo₁₂O₄₀] existen ciertas peculiaridades. Así pues, a la par con la señal N-H (δ = 7,71 ppm) de azepan-2-ona libre, se observa un desplazamiento químico δ = 10.28 ppm y 11.50 ppm. Estas señales

ocurren debido a la protonación del átomo de nitrógeno y del átomo de oxígeno del polianión para formar enlace de Hidrógeno. Esto se confirma por el hecho de que las señales se ensanchan con el aumento de temperatura, lo que indica la presencia de efectos de intercambio.

El espectro de RMN de ¹³C también muestra un leve desplazamiento hacia campo débil de la señal de referencia del átomo de carbono de ¹³C (I), aproximadamente 3 ppm en comparación con la de azepan-2-ona inicial, que obviamente participa en la formación de puentes de Hidrógeno de dos fragmentos de azepan-2-ona.

Conclusiones

Fue sintetizado por vez primera el heteropolicompuerto (HPC), 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona (C₆H₁₁NO)₆H₄ [SiMo₁₂O₄₀] (I). Se llevaron a cabo análisis químico de rayos X, RMN y espectroscopía IR. El compuesto I cristaliza en la estructura monoclinica, grupo espacial P2₁/n. Los parámetros de la celda elemental: a = 19.945(4) Å, b = 13.340(3) Å, c = 28.110(6) Å, β = 110.75 (3)°, $\rho_{\text{cal.}}$ = 2.232 g/cm³, M = 2350.63, Z = 4, V = 6994(3) Å³. La presencia de una sola línea en el espectro de RMN ²⁹Si sugiere la existencia de una sola forma de heteropolianión en solución. En el espectro RMN¹H del compuesto I se observan las señales esperadas del fragmento orgánico. Esta aportación a la

ciencia básica puede permitir diseñar materiales con propiedades predeterminadas, particularmente en catálisis.

Referencias

- Battye T.G.G., Kontogiannis L.K., Johnson O.J., Powell H.R., Leslie A.G.W. (2011). *Acta Cryst.*, D67, 271-281.
- Cotton F.A., Wing R.M. (1965). "Properties of metal-to-oxygen multiple bonds, especially molybden-to-oxygen bonds. *Inorgan. Chem.* V.4, 865-873.
- Dey K. C., Sharma V. (2010). Study of the heteropoly metal oxide complexes: principle of their synthesis, structure and applications. *International J. of ChemTech Research.*, Vol. 2, No.1, 368-375.
- Dolbecq A., (2010). Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications/A. Dolbecq, E. Dumas, C.R. Mayer, P. Mialane//*Chem. Rev.* Vol. 110, 6009-6048. DOI: 10.1002/chin.201052225.
- Evans P. R. (2005). Scaling and assessment of data quality, *Acta Cryst.*, D62, 72-82.
- Flutsch A. (2011). HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates/Andreas Flutsch, Thilo Schroeder, Markus G. Grutter, Greta R. Patzke// *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Nº21, 1162-1166, <https://doi.org/10.5167/uzh-48190>.
- Ivanova S. (2014). Hybrid organic-inorganic materials based on polyoxometalates and ionic liquids and their application in catalysis/S.Ivanova// *ISRN Chemical Engineering*, Nº 13. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/963792>.
- Kazanskii L. P. (1987), Heteropolicomplejos. Estructura molecular, electrónica y protónica. //Tesis doctoral pag. 352.
- Kaziev G. Z., Kirichenko O. A., Stash A. I., Quiñones O.S., Soloveva E. A., Chen Y. S., (2014), Study of Acid Pyridine-3-carboxylic Acid Dodecatungstenphosphate of the Composition $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$. *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 55, No.4, pp.674-681. ISSN 0022-4766(print version), 1573-8779(online version).
- Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Dorovatovskii P. V., Quiñones S. H., Zubavuchus Ya. V., Khrustalev V. N., and Vasyanina L. K. (2016). Synthesis and Study of (Hexacapro lactam) trionium Dodecamolybdophosphate $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 86, No. 7, 1641-1646. ISSN 1070-3632. DOI: 10.1134/S1070363216070185.
- Kaziev G.Z., Dutov A.A., Quiñones S.H., Koroteev A.M., Belskii V.K., Stash A.I., Kuznetzova N.V. (2005). X-Ray diffraction Study of Acid Anilinium Dodecatungstenphosphate, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, V31, No.4, 253 - 259, ISSN 1070-3284.
- Keggin J. F. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. *Proc. R. Soc. Lond. A.*-2002 -144. pp75-100. DOI: 10.1098/rspa.2002.0035.
- Nikitina E. A. (1962). Heteropolicompuestos. Nikitina E.A., M.: Goskhimizdat, 422s.
- Pop M. T. (1990). Heteropoli e Isopolioxometalatos. M.T. Pop. Novosibirsk: Ciencias, Sección Siberia, 223s.
- Porai-Koshitz M. A., Atovmyan L. O. (1985). Estructura de isopoli y heteropolicompuestos. *Itogi Nauki y tekhniki. Ser. Crystal. khim.* T.19. VINITI. M. s.3-75.
- Pushkarev V. V., Nikiforov A. F. (1982), Sorción de radionúclidos con sales de heteropoliácidos. V.V. Pushkarev, A.F. Nikiforov. M. Energoatomizdat, p. 112.
- Sennikov M. Yu. (2007). Propiedades fisico-químicas de polímero-sal por reacción de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y sales oxigenadas de Mo, W y V. Tesis doctoral Ciencias Químicas: 02.00.04 / Sennikov Mikhail, Ekaterinburg, 23p.
- Sergienko V. S., Porai-Koshitz M. A. (1985). Aspecto cristalino en la estructura de Isopoli y heteropolicompuestos. *Itogi nauki y tekhniki. Ser. kristalokhimiya.* T.19. VINITI. M., p.79.
- Sheldrick G. M. Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* 2015. V., C71. Pp. 3-8.
- Silchenkova O. N., Matyshak V. A., Tretyakov V. F. (2014). Reactividad de complejos superficiales en condiciones de reducción catalítica selectiva de NOx en heteropolicompuestos soportados, *Cinética y Catálisis*, Vol. 55, No.1, pp. 107-114. DOI: 10.7868/S0453881114010146.