

## Síntesis y estudio del hexamolibdocobaltato (III) del ácido nicotínico

Kaziev Garry Zaxárovich, Stepnova Ana Fédorovna, Khrustalev Victor Nikoláevich<sup>2,3</sup>,  
Shlyakhova Marina Alekséevna<sup>1</sup>, Holguín Quiñones Saúl<sup>4</sup>, Morales Sánchez Leticia Andrea<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Rusia, 119991, Moscú, st. Malaya Pirogovskaya, 1/1.

<sup>2</sup>Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, 117198, Moscú, st. Miklukho-Maclaya, 6.

<sup>3</sup>Instituto de Química Orgánica N. D. Zelinsky ACR, 119991, Moscú, Leninsky prospect, 47

<sup>4</sup>Universidad Autónoma Metropolitana (Azcapotzalco), Av. San pablo 180, 02200 CdMx, México.

<sup>5</sup>Instituto Politécnico Nacional ESQIE, Unidad Zacatenco, CdMx, México.

\*Autor para correspondencia: hoqs41@gmail.com

### Recibido:

21/mayo/2021

### Aceptado:

01/octubre/2021

### Palabras clave:

Heteropolícompuestos,  
ácido nicotínico,  
estructura Perloff

### Keywords:

Heteropoly compounds,  
nicotinic acid,  
Perloff structure

### RESUMEN

Se sintetizó el heteropolícompuesto hexamolibdocobaltato(III) de ácido nicotínico con fórmula  $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_{2.5}\text{H}_2\text{O}$  (1). Se estudió mediante espectroscopía XRD, TGA, IR y RMN. El compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1. Los parámetros de la celda unitaria:  $a = 9.230$ ,  $b = 10.700$ ,  $c = 10.850 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 95.95$ ,  $\beta = 110.01$ ,  $\gamma = 105.11^\circ$ ;  $V = 949.9 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 2.479 \text{ g/cm}^3$ ;  $Z=1$ . Se realizó un análisis comparativo de heteropolícompuestos isoestructurales (HPC). Los datos de XRD se ingresaron en el Cambridge Crystallographic Data Center, número CCDC 1988991.

### ABSTRACT

The heteropoly compound nicotinic acid hexamolybdocobaltate(III) with formula  $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_{2.5}\text{H}_2\text{O}$  (1) was synthesized. It was studied by XRD, TGA, IR and NMR spectroscopy. The compound crystallizes in the triclinic system, space group P-1. The unit cell parameters:  $a = 9.230$ ,  $b = 10.700$ ,  $c = 10.850 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 95.95$ ,  $\beta = 110.01$ ,  $\gamma = 105.11^\circ$ ;  $V = 949.9 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 2.479 \text{ g/cm}^3$ ;  $Z=1$ . A comparative analysis of isostructural heteropoly compounds (HPC) has been carried out. The XRD data was entered in the Cambridge Crystallographic Data Center, number CCDC 1988991.

## Introducción

La estructura de los heteropolicompuestos (HPC) se justifica a partir de octaedros  $MO_6$  de metal y oxígeno, enlazados entre sí por vértices y aristas, formando un heteropolianión (HPAn) (Pope, 1983; Porai-Koschits et al., 1986) que puede contener uno o más átomos centrales. Este tipo de compuestos gozan de gran interés como sistemas modelo para el estudio de la química de los compuestos de coordinación (Dobrynina, 2002; Gumerova et al., 2019). Debido a las propiedades fisicoquímicas singulares de los HPC, se utilizan ampliamente como catalizadores de nueva generación.

Para determinar la influencia del átomo central en las propiedades fisicoquímicas, se consideraron HPC isoestructurales que contienen Cr(III), Fe(III) y Co(III) (Kaziev et al., 2019).

## Metodología

El compuesto se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en (Kaziev, 2019) mediante la interacción de un heteropolíácido de cobalto con ácido nicotínico en una proporción molar de 1:2, respectivamente. La síntesis se realizó a pH=5, bajo calentamiento a 80°C y agitación constante. Varios días después, después de enfriar, precipitaron cristales verdes esmeralda de las aguas madres, los cuales fueron filtrados, lavados con agua bidestilada fría y secados en un desecador sobre  $P_2O_5$ .

El análisis elemental del compuesto sintetizado se determinó en un espectrómetro de masas láser EMAL-2. El hidrógeno se determinó por diferencia, la presencia de agua de cristalización, por método termogravimétrico.

Los espectros de RMN se registraron en dimetil sulfóxido deuterado DMSO- $d_6$  en un espectrómetro JEOL JNM-ECX-400 a una frecuencia de funcionamiento de 400 MHz. y comparando con los espectros de los reactivos de partida.

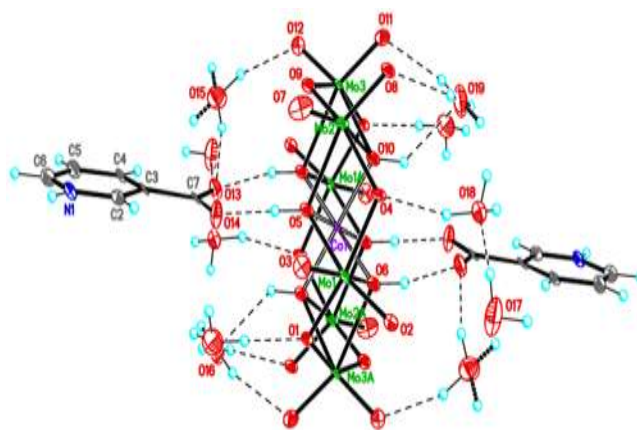
Los espectros IR se registraron en un espectrómetro Nicolet 380 Fourier en luz reflejada en el rango de números de onda 400-4000  $cm^{-1}$ . Los espectros obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC y se compararon con los espectros de IR de los reactivos de partida y con los compuestos isoestructurales previamente estudiados (Kaziev et al., 2019; Kazanskii, 1987).

Se llevaron a cabo estudios termogravimétricos en un aparato Paulik-Paulik-Erdey en el rango de temperatura de 20-1000°C, a velocidad de calentamiento de 10 grados/min. La alúmina calcinada sirvió como referencia.

El análisis estructural de rayos X del compuesto  $(H_3O)_3[MMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot (C_6H_5NO_2)_{2.5} \cdot 5H_2O$  se realizó en el Centro Nacional de Investigación "Instituto Kurchatov". Los parámetros de la celda unitaria y las intensidades de reflexión se midieron en la estación de sincrotrón BELOK utilizando un detector de dos coordenadas Rayonix SX165 CCD (barrido  $\varphi$  con un paso de 1,0°). Los datos experimentales se procesaron con el programa iMOSFLM incluido en el paquete de programas CCP4 (Battye, 2011). Para los datos obtenidos se tuvo en cuenta la absorción de rayos X mediante el programa Scala (Evans, 2006). La estructura se determinó por método de matriz directa y se refinó mediante el método de mínimos cuadrados de matriz completa en  $F^2$  la aproximación anisotrópica para átomos no hidrógeno.

## Resultados y discusión

Los átomos de hidrógeno de los grupos OH y NH se identificaron objetivamente en diferentes síntesis de Fourier, mientras que las posiciones de los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono se calcularon geoméricamente. Todos los átomos de hidrógeno se incluyen en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo "rider") y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $U_{iso}(H)=1.5_{eq}(O)$ ,  $1.2_{eq}(N)$  y  $1.2_{eq}(C)$ ). Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete de software SHELXTL (Sheldrick, 2015). Los datos de XRD se ingresaron en el Cambridge Crystallographic Data Center, número CCDC 1988991. Los datos cristalográficos del compuesto sintetizado (1) se presentan en la tabla 1. El compuesto contiene un HPAn  $[CoMo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$  perteneciente a la estructura tipo Perloff, tres cationes oxonio  $H_3O^+$ , dos moléculas de ácido nicotínico y cinco moléculas de agua de cristalización (Fig. 1).



**Figura 1.** Estructura del compuesto  $(H_3O)_3[CoMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot (C_6H_5NO_2)_2 \cdot 5H_2O$ .

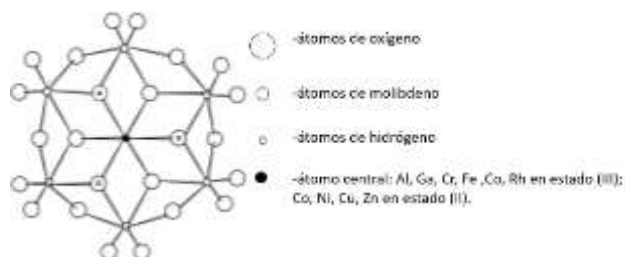
**Tabla 1.** Datos cristalográficos del compuesto  $(\text{H}_3\text{O})_3 [\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Bruto fórmula	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CoMo}_6\text{N}_2\text{O}_{36}$
T, K	100(2)
Peso molecular, g / mol	1417.99
Estructura	Triclinica
Grupo espacial	P-1
a, b, c, Å;	9.230 (19), 10.700 (2), 10.850 (2)
$\alpha, \beta, \gamma$ , grados.	95.95 (3), 110.01 (3), 105.11(3)
V, Å <sup>3</sup>	949.9(4)
$\rho_{\text{calc}}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.479
Z	1
F(000)	688
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	5.673
Tamaño del cristal, mm	0.12 x 0.10 x 0.05
Intervalo de ángulo $\theta$ , grado.	3.380 до 38.415
Intervalo de índices h, k, l	-11<=h<=11,-13<=k<=13,-13<=l<=11
Total de reflejos	17749
Independiente/obs. reflejos	3953 [R(int) = 0.1136]/3123
con c $I > 2\sigma(I)$	

En el HPAn con estructura Perloff seis átomos de molibdeno forman octaedros de  $\text{MoO}_6$  distorsionados dispuestos en forma de anillo, dentro del cual hay una cavidad ocupada por un átomo complejante.

En cada uno de los seis octaedros de la carcasa heteropolianiónica existen dos enlaces terminales molibdeno-oxígeno ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), dos enlaces dobles ( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ) y dos enlaces puente  $\mu^3$  con átomos de oxígeno.

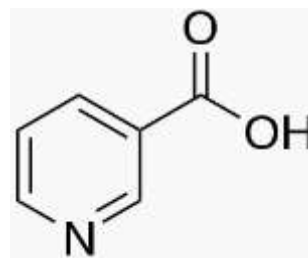
El metal **M** se encuentra en el centro de un octaedro cuasi regular, en cuyos vértices se encuentran seis átomos de oxígeno protonados.



**Figura 2.** Estructura polianiónica tipo Perloff.

La estructura contiene dos moléculas de ácido nicotínico, que son iones híbridos con una carga positiva localizada en el grupo  $=\text{NH}^+$  y una carga negativa deslocalizada a lo largo del fragmento  $-\text{COO}^-$ .

Debido a la deslocalización de la carga negativa, las distancias  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{O}^-$  en el grupo carboxilo tienden a igualarse y se ubica en 1.269 (4) Å y 1.259 (4) Å, respectivamente. Ambos átomos de oxígeno de las moléculas de ácido nicotínico forman fuertes enlaces de hidrógeno con los grupos HO de puente  $\mu^3$  de la carcasa polianiónica.



**Figura 3.** Estructura del ácido nicotínico.

Los cationes oxonio de la esfera externa están unidos electrostáticamente entre sí y con el HPAn, debido también a la formación de redes tridimensionales de enlaces de hidrógeno intermoleculares  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  con la participación de átomos de oxígeno puente y terminales del polianión.

Las distancias interatómicas y los parámetros de los enlaces de hidrógeno en los cristales se presentan en las tablas 2 y 3, respectivamente.

**Tabla 2.** Distancias interatómicas (d, Å) en el heteropolianión del compuesto  $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Enlace	d, Å	Enlace	d, Å
Mo(1)-O(3)	1.714(5)	Mo(3)-O(10)	2.294(5)
Mo(1)-O(2)	1.723(5)	Co(1)-O(10)	1.912(4)
Mo(1)-O(4)	1.947(5)	Co(1)-O(10)#1	1.912(4)
Mo(1)-O(1)	1.969(4)	Co(1)-O(5)#1	1.924(6)
Mo(1)-O(5)	2.279(5)	Co(1)-O(5)	1.924(6)
Mo(1)-O(6)	2.316(6)	Co(1)-O(6)	1.927(5)
Mo(2)-O(8)	1.722(4)	Co(1)-O(6)#1	1.927(5)
Mo(2)-O(7)	1.723(6)	O(13)-C(7)	1.269(9)
Mo(2)-O(9)	1.934(5)	O(14)-C(7)	1.259(8)
Mo(2)-O(4)	1.958(5)	N(1)-C(2)	1.344(9)
Mo(2)-O(5)	2.254(5)	N(1)-C(6)	1.357(9)
Mo(2)-O(10)	2.346(6)	C(2)-C(3)	1.396(11)
Mo(3)-O(11)	1.715(5)	C(3)-C(4)	1.401(10)
Mo(3)-O(12)	1.717(5)	C(3)-C(7)	1.535(9)
Mo(3)-O(1)#1	1.924(5)	C(4)-C(5)	1.393(9)
Mo(3)-O(9)	1.938(5)	C(5)-C(6)	1.379(11)
Mo(3)-O(6)#1	2.294(5)		

**Tabla 3.** Parámetros de enlaces hidrógeno del compuesto  $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5O)...O(14)	0.91	1.67	2.584(7)	177.9
O(6)-H(6O)...O(13)#1	0.91	1.77	2.664(7)	165.3
O(10)-H(10O)...O(19)	0.91	2.14	2.859(5)	135.1
N(1)-H(1)...O(17)#2	0.90	1.84	2.648(9)	147.5
O(15)-H(15A)...O(12)	0.91	2.11	2.945(5)	152.1
O(15)-H(15B)...O(13)	0.90	2.03	2.898(5)	162.5
O(16)-H(16A)...O(1)	0.91	1.86	2.768(8)	179.7
O(16)-H(16B)...O(3)#2	0.91	1.94	2.801(9)	157.1
O(16)-H(16C)...O(8)#3	0.91	2.02	2.880(7)	156.7
O(17)-H(17A)...O(18)	0.91	1.89	2.744(9)	155.5
O(17)-H(17B)...O(9)#4	0.90	2.00	2.824(7)	151.5
O(18)-H(18A)...O(4)	0.90	1.93	2.800(7)	163.2
O(18)-H(18B)...O(11)#5	0.91	2.09	2.931(8)	153.4
O(18)-H(18C)...O(16)#6	0.91	2.16	2.988(8)	149.5
O(19)-H(19B)...O(8)	0.92	2.27	3.084(5)	146.5
O(19)-H(19A)...O(11)	0.92	2.05	2.875(5)	149.0
O(5)-H(5O)...O(14)	0.91	1.67	2.584(7)	177.9
O(6)-H(6O)...O(13)#1	0.91	1.77	2.664(7)	165.3

La influencia del átomo central en las propiedades fisicoquímicas puede atribuirse a cambios en los enlaces metal-oxígeno, estabilidad térmica y solubilidad de los HPC isoestructurales (Nguyen VanBang, 2021).

Para determinar las características cuantitativas de los enlaces metal-oxígeno, se calcularon las constantes de fuerza (f) del HPC isoestructurales que contienen cromo(III), hierro(III) y cobalto(III), utilizando las ecuaciones descritas en (Kazanskii, 1987; Cotton y Wing, 1965). Los cálculos se realizaron sobre la base de datos estructurales de rayos X, espectroscópicos de infrarrojos y de la literatura obtenidos por nosotros (Tabla 4).

**Tabla 4.** Características de los enlaces Mo-O en heteropolianiones tipo Perloff.

Tipo de enlace	$[\text{CrMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{3-}$		$[\text{FeMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{3-}$		$[\text{CoMo}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_6]^{3-}$	
	Largo Mo-O Conexiones (Å)	f (mdin/Å)	Largo Mo-O Conexiones (Å)	f (mdin/Å)	Largo Mo-O Conexiones (Å)	f (mdin/Å)
Mo=O	1.710	6.89	1.708	6.93	1.719	6.64
Mo-O-Mo	1.936	3.19	1.942	3.13	1.943	3.11
Mo-O-Mo H/M-O	2.286	1.42	2.302	1.58	2.297	1.40
	1.968	-	2.004	-	1.921	-

Generalmente se acepta considerar la estabilidad térmica del molibdeno HPC de la sexta serie (estructura Perloff) por la magnitud del tercer efecto endotérmico asociado con la remoción de tres moléculas de agua a partir de los átomos de oxígeno protonados del octaedro central del HPC y la destrucción de su estructura cristalina.

Un aumento en la estabilidad térmica del HPC isoestructural estudiado en la serie:

$\text{Fe(III)} < \text{Cr(III)} < \text{Co(III)}$ , se puede explicar por un aumento en el efecto polarizador del átomo central (PD es la relación del cuadrado de la carga iónica a su radio),

y una disminución en los enlaces metal-oxígeno M-O en un fragmento del HPC.

El debilitamiento de los enlaces de hidrógeno de los componentes orgánicos con un heteropolianión de esta serie, debido al efecto inductivo, conduce a un aumento en la solubilidad de estos compuestos (Tabla 5).

**Tabla 5.** Influencia del átomo central en las propiedades fisicoquímicas de  $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{MMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Átomo es central $\text{M}^{3+}$	PD $(n^2)/r$	Distancias interatómicas (Å)	Estabilidad térmica $^{\circ}\text{C}$	Solubilidad $\text{g}/\text{cm}^3$
Cr <sup>3+</sup>	11.84	1.968	250	0.042
Fe <sup>3+</sup>	11.39	2.004	238	0.028
Co <sup>3+</sup>	12.00	1.921	267	0.054

Se pueden rastrear patrones similares para otros HPC isoestructurales, lo que confirma el principio de transinfluencia descrito para oxocompuestos de molibdeno y tungsteno (Porai-Koschits y Atoumian, 1974).

Los espectros IR se registraron en un espectrómetro Nicolet 380 Fourier en luz reflejada en el rango de números de onda 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC y se compararon con los espectros de IR de los reactivos de partida y con los compuestos isoestructurales previamente estudiados (Kaziev et al., 2019; Kazanskii, 1987).

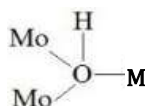
Se llevaron a cabo estudios termogravimétricos en un aparato Paulik-Paulik-Erdey en el rango de temperatura de 20-1000 $^{\circ}\text{C}$ , a velocidad de calentamiento de 10 grados/min. La alúmina calcinada sirvió como referencia.

Los espectros de RMN contienen todas las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  relacionadas con el componente orgánico del compuesto sintetizado;  $\delta$   $^1\text{H}$  (ppm): 9,007 ( $^2\text{CH}$ ), 8,713 ( $^4\text{CH}$ ), 7,773 ( $^5\text{CH}$ ), 7,966 ( $^6\text{CH}$ ), 4,669 ( $^1\text{C-OH}$ ), 2,080 (Cr-OH).  $\delta$   $^{13}\text{C}$  (ppm): 145,861 ( $^2\text{CH}$ ), 135,621 ( $^3\text{C}$ ), 142,943 ( $^4\text{CH}$ ), 127,078 ( $^5\text{CH}$ ), 143,506 ( $^6\text{CH}$ ), 168,716 ( $^1\text{C-OH}$ ).

La señal de  $\delta$   $^1\text{H}$  a 2.100 ppm corresponde a protones fuertemente apantallados seleccionados de los grupos OH del HPC (Brisk y Baker, 1975). El desplazamiento de esta señal en 0,10 ppm, en comparación con el espectro análogo del heteropolianión inicial, indica la participación de este protón en la formación de enlaces de hidrógeno con los componentes de la esfera externa del HPC.

Las principales vibraciones de los grupos terminales cis-MoO<sub>2</sub> y los grupos puente de Mo-O-Mo se manifiestan en la región de 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dado que cada octaedro

MoO<sub>6</sub> de simetría C<sub>2v</sub> tiene un grupo de dos enlaces terminales Mo=O, Los espectros IR con estructura del anión [MMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> deben mostrar dos bandas debido a vibraciones h<sub>j</sub> valentes (vibraciones de estiramiento) de estos grupos que incluyen bandas en forma de doblete a 830.4, 883.2 cm<sup>-1</sup>. El espectro IR muestra dos bandas intensas en la región de 545.3 y 636.2 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con vibraciones valentes (vibraciones de estiramiento) de seis enlaces puente Mo-O-Mo. La banda de 401.4 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones Mo-O-Mo del fragmento.



La banda de 597.2 cm<sup>-1</sup> debe atribuirse a vibraciones de estiramiento de los enlaces Co(III)-O. Las bandas amplias de intensidad en el rango de 3000-3600 cm<sup>-1</sup>, así como bandas de intensidad media en el rango de 1530-1600 cm<sup>-1</sup>, se relacionan con vibraciones de los grupos hidroxilo del agua y de HPAn.

La banda en la región de 1575 cm<sup>-1</sup> se refiere a la vibración del anillo aromático, y en la región 1112 cm<sup>-1</sup> y 1690 cm<sup>-1</sup> - a vibraciones en el plano y de estiramiento de los grupos =CH y -COOH, respectivamente. Hay un ligero cambio en las frecuencias de las vibraciones de estiramiento del grupo carboxilo a 1690 cm<sup>-1</sup> en comparación con una banda similar en el espectro del ácido nicotínico puro a 1701 cm<sup>-1</sup>, lo que indica la interacción de este fragmento con el HPAn. La banda de absorción correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace C=O suele ser bastante intensa y se detecta fácilmente en el espectro mediante bandas de absorción características a 1400-1450 cm<sup>-1</sup>.

Los termogramas de los compuestos sintetizados muestran cuatro efectos endotérmicos y uno exotérmico. Para el compuesto sintetizado, los dos primeros efectos endotérmicos en la región de 146°C y 212°C se refieren a la eliminación gradual de tres y cinco moléculas de agua, respectivamente.

Los efectos endotérmicos en el rango de 267-305°C corresponden a la eliminación de grupos hidroxilo en forma de tres moléculas de agua, fusión del ácido nicotínico y descomposición del heteropolianión. El efecto exotérmico en forma de doblete en el rango de 420-475°C corresponde a la descomposición y eliminación de dos moléculas de ácido nicotínico y recristalización de la muestra amorfizada. A temperaturas superiores a 750°C, se eliminan seis moléculas de óxido de molibdeno.

## Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos y el análisis de los datos de la literatura, se puede concluir que el átomo central influye en el carácter de los enlaces interatómicos metal-oxígeno en el HPAn y, en consecuencia, en las propiedades fisicoquímicas del HPC.

Los componentes orgánicos de la esfera externa del HPC no tienen un efecto significativo sobre la estructura del heteropolianión; sin embargo, la naturaleza del fragmento orgánico determina la forma en que las moléculas se empaquetan en el cristal. Los estudios de difracción de rayos X han demostrado que los heteropolianiones en los poliedros están dispuestos de tal forma que forman canales de paso, en cuyas cavidades internas se ubican los átomos de oxígeno del fragmento orgánico. Esto puede jugar un papel importante, por ejemplo, cuando se llevan a cabo procesos catalíticos o de separación de moléculas.

## Referencias

- Battye T. G. G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H. R., Lesli A. G. W. R., Lesli A. G. W. (2011). IMOSFIM a new graphical interface for diffraction image processing with MOSFLM, *Acta Cryst.*, D67, p. 271-281.
- Brisk M.A., Baker A.D. (1975). Satélites en espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. *Electr. Spectr.* V.7. p.197.
- Cotton F. A., Wing R. M. (1965). Propiedades de enlace metal-oxígeno, especialmente enlace molibdeno-oxígeno. *Inorgan. Chem.*, v. 4, p. 865-873.
- Dobrynina N. A. (2002). Isopoli y heteropolicoompuestos. *Journal of Inorganic Chemistry*. T. 47, núm. 4, pág. 577.
- Evans P. (2006). Escalado y evaluación de los datos, *Acta Cryst.*, D62, p. 72-82.
- Gumerova N. I., Caldera Fraile T., Roller A., Giester G., Pascual-Borràs M., Ohlin C. A., Rompel A. (2019). Funcionalización directa de triol de uno y dos datos del polioxotungstato de Anderson de tipo mixto [Cr(OH)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>21</sub>]<sup>6-</sup>, *Inorg. Chem.* 58, 106-113.
- Kazansky L.P. (1987), Heteropolicoomplejos. Estructura molecular, protónica y electrónica. Tesis Doctoral. M. pág.352.
- Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Khrustalev V. N., Dorovatovsky P. V., Saul Holguin Quinones. (2019), Síntesis y estudio del 6-Mo-Co del ácido aminoetanoico (H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>](H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>, *Boletín Butlerov*. Vol.59. No.7. S. 50-55
- Nguyen Van Bang. (2021). Síntesis y estudios fisicoquímicos de heteropolimetalatos con cationes orgánicos en la esfera externa. Tesis doctoral. M.

Pope M. T. (1990). Heteropoly and Isopoly oxometalates, Inorganic Chemistry, Spinger-Verlag Berlin Heidelberg, 1983. [Pop M.S. Heteropoly- and isopolyoxometalates [Texto] / traducido del inglés. ed. E. N. Yurchenko; Novosibirsk: *Nauka*, 232 p.

Poray-Koshits M. A., Sergienko V. S., Yurchenko E. N. (1986). Estructura de los aniones ( $\text{PMo}_{10}\text{V}_{20}\text{O}_{40}$ ) y ( $\text{PMo}_9\text{V}_{30}\text{O}_{40}$ ), *Zh. Str.Kh.* 1986, 27 (1), 187-188. [Porai-Koshits M.A., Sergienko V.S., Yurchenko E.N. *J. Struct. Chem.*, 27 (1), 176-177].

Porai-Koshits M. A., Atovmyan L. O. (1974). Cristalografía y estereoquímica de compuestos de coordinación de molibdeno: *Nauka, M.* pag. - 231.

Sheldrick G. M., (2015). SHELXT- Grupo integrado y determinación de estructura cristalina, *Acta Cryst. C*, 71, 3-8.

Tamara J. Lukianova. (2015). Estructura cristalina de un compuesto híbrido orgánico - inorgánico basado en cationes morfolinio y un polianión de Anderson de tipo  $\beta$ , Tamara J. Lukianova, Vasyi Kinzhybalov y Adam Pietraszko, *Acta Cryst. E*, 71. 1345-1348.