

Polioxometalatos de la serie 12 con cationes orgánicos

Zaxárovich Kaziev Garry¹, Fédorona Stepnova Anna¹, Holguín Quiñones Saúl^{2*}, Morales Sánchez Leticia Andrea³, Flores Valverde Erasmo²

¹Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Fed. Rusa

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

³Instituto Politécnico Nacional, México.

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

Recibido:

04/mayo/2022

Aceptado:

30/agosto/2022

Palabras clave:

Heteropolicompuestos,
estructura Keggin,
cationes orgánicos

Keywords:

Heteropolycompounds,
Keggin structure,
organic cations

RESUMEN

Se reporta la síntesis de los heteropolicompuestos $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$, $[o$ y $[m-C_6H_5NH_3NH_2)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$, y $(o-C_6H_9NH_3NH_2)_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$ particularmente empleando heteropolianiones con estructura Keggin, utilizando para su estudio preeliminar espectrometría de masas laser elemental, análisis estructural por difracción de rayos X.

ABSTRACT

The synthesis of the heteropoly compounds $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$, $[o$ or $m-C_6H_5NH_3NH_2)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$ and $(o-C_6H_9NH_3NH_2)_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$ is reported, particularly using heteropoly anions with Keggin structure, using for their preliminary study, elemental laser mass spectrometry and X-ray analysis structural diffraction.



Introducción

El diseño y estudio de las propiedades fisicoquímicas de nuevos materiales híbridos, obtenidos como resultado de componentes orgánicos e inorgánicos, permite pronosticar usos diversos, lo que se convierte en una perspectiva en la investigación (Hagmann D., 2000). La síntesis de tales compuestos abre nuevos frentes en la química de materiales multifuncionales, con propiedades magnéticas, electromagnéticas, ópticas, etc. (Maxim-Vasiliev et al, 2003; Coronado A. E. et al, 2003; Dey K.C., Sharma V., 2010; Marci G. et al, 2013).

La síntesis de compuestos órgano- inorgánicos con la participación de grupos polioxometálicos como componentes de bloques nanoestructurales resulta interesante, pues permite la posibilidad de prever y aplicar una gran cantidad funciones significativas de los polioxometalatos en esferas tales como catálisis, magnetismo molecular, fotoquímica, medicina (Hill C. L., 1998). Ejemplos de tales compuestos son las sales sintetizadas a partir de polioxometalatos y tetratiofulvalenos (Coronado E., Gomez García C. J., 1998.), o como derivados donadores aromáticos planos como antraceno y del perileno (Toshihiro Yamase, Michael T., 2004; Clemente-Leon M. et al, 2012), polioxometalatos fijados en polímeros conductores (Otero T. F. et al 1, 2000; Otero T. F. et al 2, 2000), en matrices sol-gel (Polarz O. et al, 2000; San S. K. Y., Mayer J., 1999) y muchos otros (Sanchez Z. et al, 2001).

Los polioxometalatos juegan un papel relevante como componentes de compuestos supramoleculares en virtud de poseer propiedades singulares y diversas, controlando la formación de redes híbridas órgano – inorgánicas en procesos de autoorganización. Este punto de partida se aplicó exitosamente para la creación de películas con polioxometalatos, aplicando la técnica de Lengmure-Blodgett (Clemente-Leon M. et al, 2001) y la técnica de precipitación por capas (Kurth D. J. et al, 2000). Como ya se indicó, los polioxometalatos poseen propiedades potenciales de autoensamblado, pero para utilizar esta capacidad es necesario diseñar o modelar el componente orgánico para la síntesis del material híbrido.

Desgraciadamente, los polioxometalatos a menudo precipitan muy rápido y no selectivamente en presencia de contracaciones, lo que conduce a la formación de partículas sólidas amorfas. Existe escasa información sobre heteropolícompuestos (HPC) con cationes orgánicos, a diferencia de sus análogos con cationes metálicos.

Particularmente, se han hecho estudios de HPC con cationes orgánicos sulfurados (Otwinovski Z., Minor W., 1997).

Prácticamente no existe información sobre estructura y propiedades fisicoquímicas de estos compuestos. Nosotros hemos observado que la cristalización conjunta de cationes orgánicos con heteropolianiones puede conducir a resultados diversos de acuerdo a la estructura y carga del heteropolianión y de la naturaleza del catión orgánico.

Otras sales fueron sintetizadas por reacción de intercambio entre acetatos o clorhidratos de 1,2-aminoanilina (Kaziev G. Z. et al, 2005), 1,2-fenilen diamina (Kaziev et al, 2018), 1,3-aminoanilina (Holguin S. H. et al, 2007), ácido nicotínico (Kaziev G. Z. et al, 2014), 1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona (Kirichenko O. A. et al, 2012), caprolactamo (Kaziev G. Z., et al 2016; Stepnova et al, 2018; Kaziev G. Z. et al 2017), y el heteropolíácido, formándose lentamente cristales relativamente grandes de los productos esperados.

Metodología

Heteropolícompuestos de la serie 12 con estructura tipo Keggin

La síntesis de sales de HPC de la serie 12 con cationes orgánicos ofrece algunas particularidades. Esto se debe a que el heteropolianión $[XW_{12}O_{40}]^n$, en comparación con el HPA de la serie 6: $[XW_6O_{18}(OH)_6]^n$, es de gran tamaño por lo que su carga negativa se presenta más deslocalizada en la esfera aniónica. Esto se refleja en la velocidad de ionización y solubilidad de los compuestos iónicos formados. Como resultado, la cristalización de las heteropolisales en medio acuoso y en la mayoría de medios orgánicos convenientes, se efectúa en un régimen no óptimo. Este régimen, “caótico” a cualquier temperatura, dificulta la formación de compuestos cristalinos confiables.

En este caso, aunque se consiguió sintetizar los compuestos esperados, partiendo de aminas orgánicas, por regla eran amorfos y el rendimiento muy bajo, lo que dificultaba su obtención y el subsiguiente estudio estructural.

Para obtener muestras de cristales grandes se empleó el método de la “sobresaturación relativa”, lográndose la síntesis de nuevos compuestos con heteropolianiones de la serie 12 con cationes orgánicos. Particularmente difícil fue la síntesis de HPC con el catión anilinio, fácilmente oxidable.

La síntesis de los compuestos:



se efectuó por interacción en medio acuoso de anilina, o y m-fenilendiamina protegidos con β -fenilglucopirronosa, ácidos 12-tungstosfosfórico y 12-tungstosilícico en relaciones molares acorde a las formulaciones señaladas. El mecanismo de reacción se puede apreciar en las reacciones de la figura 1.

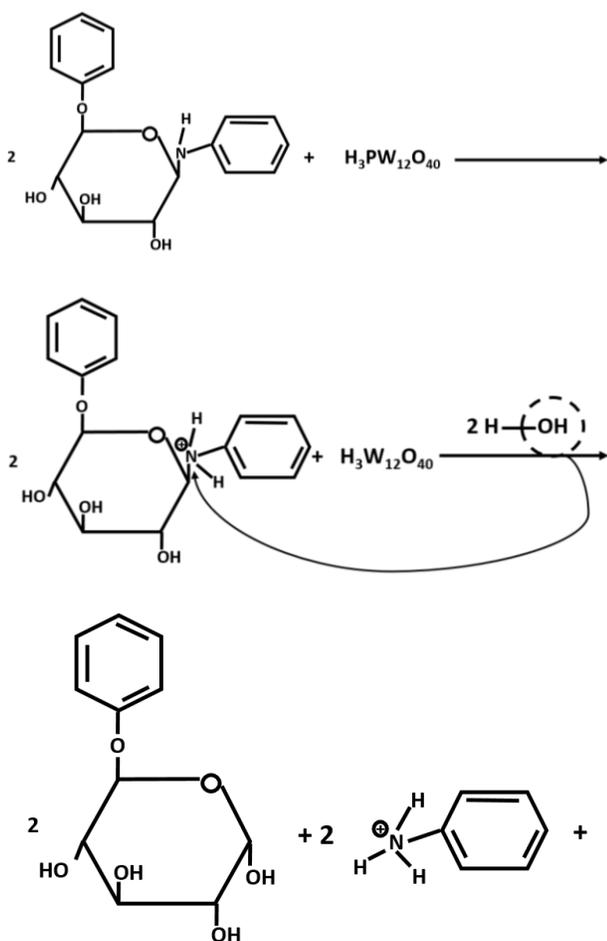


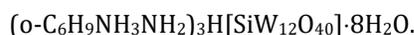
Figura 1. Mecanismo de reacción en la obtención de polioxometalatos.

Las mezclas resultantes se dejaron evaporar a 30°C durante 24 horas, precipitando cristales bien formados. Los cristales de los compuestos sintetizados fueron analizados en un espectrómetro de masas laser EMAL-2. Los resultados se citan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados del análisis elemental.

Compuesto/%		C	O	N	P/Si	W
1	Teórico	4.65	21.66	0.90	1.00	71.11
	Experimental	4.62	21.67	0.89	0.98	71.10
2	Teórico	4.43	23.61	1.72	0.95	67.86
	Experimental	4.40	23.62	1.71	0.95	67.51
3	Teórico	4.43	23.61	1.72	0.95	67.86
	Experimental	4.42	23.62	1.72	0.95	67.86
4	Teórico	6.45	22.95	2.51	0.84	65.86
	Experimental	6.44	22.93	2.50	0.83	65.86

Los cristales formados para el 12-tungstosfato de fenilnanilinio corresponden a la fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Situación similar se observa para la síntesis de los compuestos:



El estudio por difracción de rayos x para estos compuestos se efectuó en un difractor SIEMENS D-500 con radiación de cátodo de Cu.

Resultados y discusión

Los productos sintetizados se obtuvieron con buenos rendimientos debido a la neutralización más lenta del heteropoliácido a consecuencia de la lenta hidrólisis de glucósido. Un momento positivo es la presencia del glucósido libre, reductor débil, que inhibe la oxidación del anilinio por parte del heteropolitungstosfato.

Las estructuras estudiadas se componen del heteropolianión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ o $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y cationes anilinio $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+$, orto y meta-fenilnanilinio $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)]^+$, así como de H^+ y moléculas de agua de cristalización.

El heteropolianión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ se constituye de 12 octaedros WO_6 distribuidos en cuatro bloques o triadas W_3O_{13} enlazados entre sí mediante vértices comunes (Fig. 1); misma distribución se observa en el heteropolianión $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

En cada octaedro WO_6 existe un átomo de oxígeno terminal O_t en posición trans con respecto al átomo de oxígeno enlazado al átomo central fósforo o silicio. Cada octaedro contiene cuatros oxígenos puente, dos de los cuales se enlazan al átomo W de una triada, los otros dos intervienen en el enlace de octaedros de una triada mediante sus caras, los otros dos intervienen en el enlace de las triadas vecinas mediante un vértice común. Las distancias medias: P - $\text{O}_{\mu 4}$ (1.535Å), W - O_t (1.685Å), W - $\text{O}_{\mu 4}$ (2.440Å), W - O (1.904Å), ver figura 2.

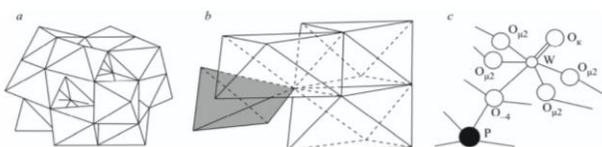


Figura 2. Estructura del heteropolianión Keggin (a); del bloque W_3O_{13} (b) y los enlaces entre los octaedros WO_6 y el átomo central (c).

El enlace entre el HPA y los cationes de anilino y o y m-fenilendiaminio se llevan a cabo vía electrostática y mediante puentes de hidrógeno. (Figuras 3, 4). Aunque no se logró localizar átomos de hidrógeno de dos fragmentos hidratados, a partir de consideraciones geométricas puede describirse la existencia de puentes de hidrógeno entre $O_{(1W)}$ y $O_{(2W)}$ (distancia $\sim 2.82 \text{ \AA}$). También un puente de hidrógeno entre $N_{(1)} - H \dots O_{(6)}$ donde la distancia $N \dots O$ es de 2.85 \AA . Respecto a la segunda molécula de anilino se distribuye en dos posiciones y no se observan puentes de hidrógeno.

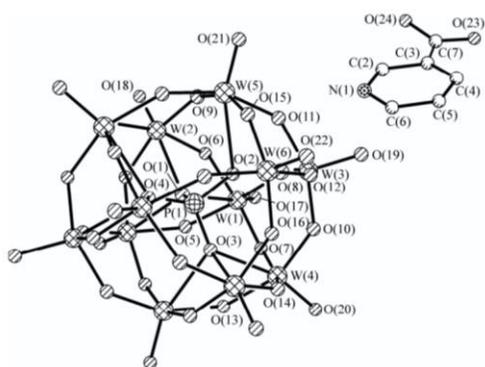


Figura 3. Estructura del heteropolianión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

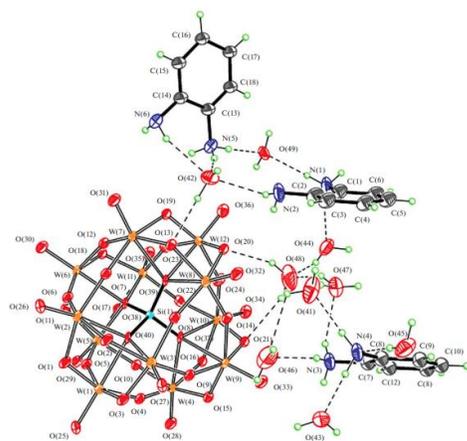


Figura 4. Estructura del 12-tungstosilicato de o-fenilendiamina $(C_6H_9N_2)_3 H[SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$.

En las figuras 5 a 8 se aprecian los empaquetamientos y fragmentos de las unidades estructurales en los cristales.

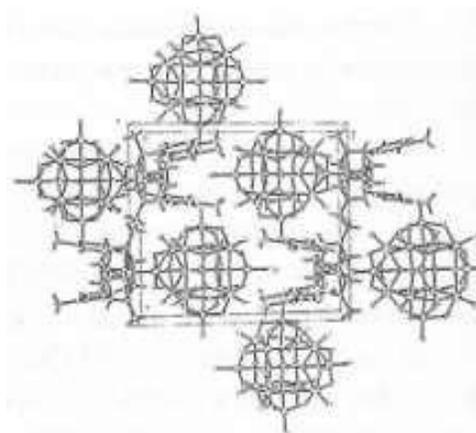


Figura 5. Empaquetamiento de las unidades estructurales en el cristal $(C_6H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$.

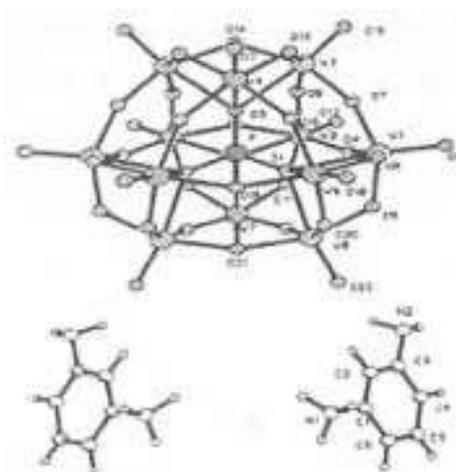


Figura 6. Fragmento de la estructura $[meta-C_6H_4(NH_3)(NH_2)]_2 \cdot H[PW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$.

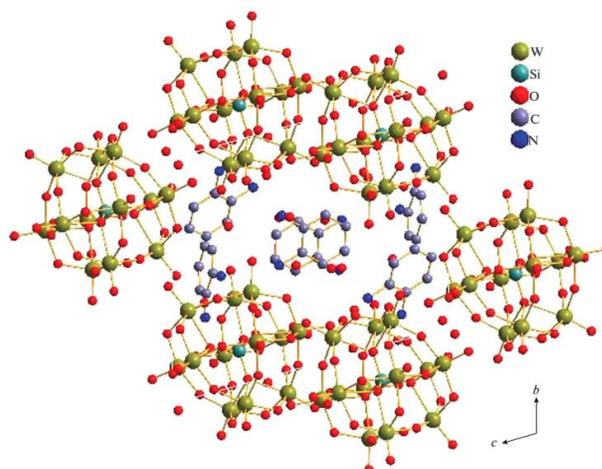


Figura 7. Aspecto del empaquetamiento del complejo o-fenilendianilino $(C_6H_9N_2)_3 H[SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$.

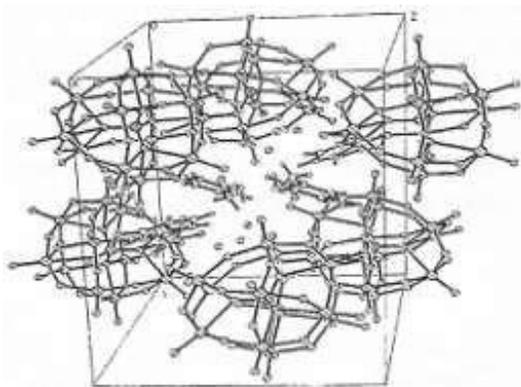


Figura 8. Empaquetamiento de las unidades estructurales en el cristal de $[C_6H_4(NH_3)(NH_2)]_2 \cdot H[PW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$.

Es factible que los HPC sintetizados presenten túneles como se aprecia en la figura 9 para el 12-tungstosfato de caprolactamo, lo que permite sugerir que este tipo de HPC puede encontrar aplicación en catálisis heterogénea y otras ramas del quehacer humano.

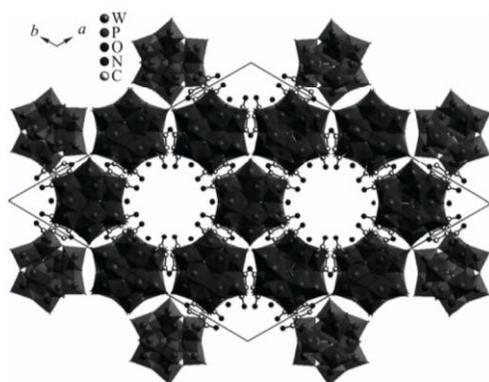


Figura 9. Empaquetamiento del heteropolímero $[C_6H_5NO_2]_2 H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ a lo largo del eje c.

Todos los heteropolímeros sintetizados, incluyendo, compuestos con cationes inorgánicos, tienen carácter cristalino. Sus parámetros físico-químicos básicos son cercanos entre sí debido a que el aspecto y la estructura de los heteropolianiones durante la formación de la sal no sufren modificaciones significativas.

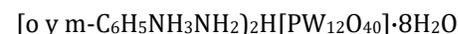
Salvo excepciones, los heteropolímeros reaccionan con relativa facilidad con sales de aminas alifáticas y aromáticas formando productos muy estables. Regularmente, no se observa oxidación del catión orgánico, formándose heteropolímeros como sales ácidas y neutras con altos rendimientos, de acuerdo a las condiciones de reacción (proporción de catión y del anión, temperatura, concentración y pH de la solución).

Estas sales son estables a la hidrólisis y a la descomposición en solución. En fase sólida los compuestos cristalinos presentan estabilidad térmica alta. Comparando HPC con cationes inorgánicos, los compuestos iónicos con especies orgánicas azo son térmicamente menos estables. Evidentemente, esto se relaciona con los efectos exotérmicos de combustión de la parte orgánica y de los procesos óxido-reductivos que la acompañan.

La estabilidad de los HPC de tungsteno con cationes orgánicos de la serie 12, generalmente es mayor a la de los HPC de molibdeno, así como a la de los HPC de la serie 6 con cationes orgánicos análogos. Este hecho se correlaciona bien con la estabilidad de las sales inorgánicas respectivas con W y Mo. Por lo visto, barriendo el carácter del catión en el HPC, se puede regular su estabilidad térmica, lo que tiene gran importancia al utilizarse como catalizadores en procesos a temperaturas de régimen suave.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de los heteropolímeros:



El estudio previo de estos HPC permite sugerir que puedan aplicarse en catálisis y otras ramas del quehacer humano.

Referencias

- Awaga K., Coronado E., Drillon M., (2000). Hybrid organic/inorganic magnets. *MRS Bull.* 52.
- Clemente-Leon M., Coronado E., Delhaes P., Gomez Garcia C.J., Mingotaud C., (2001). Hybrid langmur-blodgest film formed by alternating layers magnetic polioxometalate clusters and organic doner molecules-towards the preparation of multifunctional molecular materials. *Adv. Mater.* V. 13, No 8, p. 574.
- Clemente-Leon M., Coronado E., Gimenez-Sainz C., Gomez-Garcia C.J., Martinez-Ferrero E., Almeida M., Lopes E.B., (2012). Hybrid material on Polyoxometalate with solid state properties. *Polyoxometalate molecular science. Polyoxometalate Molecular Science*, p. 439.
- Coronado A.E. Galan-Mascaros Jose.R., Gomez-Garcia Carlos.J., Lauhkin Vladimir L., (2000). Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound. *Nature*, V. 408, p. 447.

- Coronado A. E., Gomez-Garcia C. J., (1998). Polyoxometalate-based molecular materials. *Chem. Rev.*, V. 8, p. 273.
- Hargmann D., Zubieta J., Hargmann J.P., (1999). Solid state coordination chemistry: the self-assembly of microporous organic-inorganic hybrid frameworks. *Angew. Chem Int. Ed.* 38. p. 2638.
- Hill C.L., (1998). Polyoxometalates. *Chem. Rev.* V. 98. pp. 1-387.
- Kaziev G. K., Stepnova A.F., Nguyen B.V., Perminova, V.N., Khrustalev Saúl Holguin Quiñones, (2017). Synthesis and investigation of crystal structure of hydrated complex of dodecatungstosilicate with sodium and caprolactam fragments. Herald of Tver State University, No. 4. ISSN: 1995-0152.
- Kaziev G. Z., Kirichenko O. A., Stash A. I., Quiñones Saul H., 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. Dutov A. A., S. Holguin Quiñones, 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*, V. 31, No. 4, pp. 253 -259.
- Kaziev G. Z., Kirichenko O. A., Stepnova A. F., Saul Holguin Quiñones, Morales Sánchez Leticia Andrea, Nguyen Van Bang, (2016). Síntesis y estudio del dodecatungstoborato ácido del ácido piridin-3-carbónico $(C_6NO_2H_6)2H_3[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ *Journal Sciences of Europe*, No.5, (5), pp. 100-105. ISSN 3162-2364
- Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Dorovatovskii, Quiñones S. H., Zubavuchus Ya. V., Khrustalev V. N., and Vasyanina L. K., (2016). Synthesis and Study of (Hexacaprolactam)trionium 12-dodecamolybdophosphate $(C_6H_{11}NO)6H_3[PMO_{12}O_{40}]$. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 86, No. 7, pp. 1641-1646. ISSN 1070-3632. DOI: 10.1134/S1070363216070185.
- Kirichenko O.A., Kaziev G.Z., Holguín Quiñones S., Ivanov, S. A, Koroteev A. M., Solov'eva E.A., De Ita A. Torre, (2012). Synthesis and Physicochemical Study of 1, 3, 7-trimethylpurine-2,6-dione 12-Tungstosilicate $(C_8N_4O_2H_{11})_2H_2[SiW_{12}O_{40}]$. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 82, No. 2, pp. 175-179. ISSN1070-3632.
- Kurth D.J., Volkmer D., Kuttorf M., Müller A., (2000). Synthesis and study of aminomethylated dihydroquercetin dodecatungstophosphate. *Chem. Mater.* 2000, Bd. 12. 2829.
- Maxym Vasylyev, Ronit Popovitz-Biro, Linda J. W. Simón, Ronny Neumann, (2003). Inorganic-organic hybrid materials based of Keggin type polyoxometallates and organic poliammonium cations. *J. of Molecular Structure*, V. 656. pp. 27-35.
- Nguyen V. B., Perminova V.A., Khrustalev V.N., Holguin Quiñones Saul, (2018). Study of Acid (Tetracaprolactam) Dodecamolybdosilicate of the Composition $(C_6H_{11}NO)_4.[SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$. *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 59, No.3, pp. 627-634 ISSN: 00224766.
- Otero T.F., Cheng S.A., Alonso D., (2000). Hybrid Materials Polypyrrole/ $(PW_{12}O_{40})_3^{2-}$, 2 Physicak, Spectroscopic and Electrochemical Characterization. *J. Phys. Chem.*, Bd. 104, 45. p. 10528.
- Otero T.F., Cheng S.A., Huerta F., (2000). Hybrid Materials Polypyrrole/ $(PW_{12}O_{40})_3^{2-}$. 1. Electrochemical Synthesis, Kinetics and specific charges. *J. Phys. Chem. Bd.* 104, 45, p. 10522.
- Otwinowski Z., Minor W., (1997). Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Meth. Enzymol.* V. 276. p. 307-326.
- Polarz O., Smarsly B., Goltner C., Antonietti M., (2000). The Interplay of Colloidal Organization and Oxo-cluster Chemistry: polyoxometalate-Silica hybrids-Materials with a Nanochemical Function. *Adv. Mater.* Bd. 12. p. 1503.
- Sanchez C., G.J. de A, Soler-Illia A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R. Cabuil V., (2001). Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.*, Vol. 13,10, p. 3061.
- Sang S.K.Y., Maier J., (1999). Synthesis and Ionic Conductivity of Supramolecular Layered Silicate Hybrids of Phosphotungstates and Poly(ethylene glycol) Dicarboxylates. *Chem. Mater.*, V. 11, p. 1644.
- Stepnova A. F., Kaziev G. Z, Saúl Holguín Quiñones, Khrustalev V.N., Shlyakhova M. A., (2018). Hydrated Dodecatungstosilicate Complex with Protonated 1,2-Phenylendiamine $(C_6H_9N_2)_3(H_2O) [SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$: Synthesis and Crystal Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.*, V. 73, No. 7. ISSN: 1531-8613
- Yamase Toshihiro, Michael T. Pope, (2004). Polyoxometalate chemistry for nano-composite design. nanostructure science and technology Kluwer Academic Publishers, New York.