

# Estabilidad de compuestos de coordinación en reacción de sustitución de ligando: a) en solución y temperatura; y b) mecanoquímicamente, para obtener Libetenita

1

Fernández Sánchez Lilia<sup>1,\*</sup>, Gutiérrez Arsaluz Mirella<sup>1</sup>, Corral López Elpidio<sup>2</sup>, Rodríguez González Gustavo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

\* Autor para correspondencia: [ifs@correo.azc.uam.mx](mailto:ifs@correo.azc.uam.mx)

**Recibido:** día/mes/año

**Aceptado:** día/mes/año

## Palabras clave

Compuestos de coordinación, estabilidad.

## Keywords

Coordination compounds, stability.

## RESUMEN

Libetenita o hidroxifosfato de cobre (II), **Cu<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)**, se sintetizó usando fosfato de cobre e hidróxido de sodio, a través de una reacción: a) en solución caliente y b) un método mecanoquímico. La Libetenita se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de imágenes de SEM. El análisis térmico mostró que el sólido es estable arriba de 580° C. A temperaturas más altas, la Libetenita se descompone en **Cu<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** y agua. El intercambio del ligando agua por oxhidrilo en el fosfato de cobre corresponde a una cinética de pseudo primer orden en fase acuosa con pH alcalino. El producto **verde** proviene de un compuesto termodinámicamente inestable y cinéticamente inerte a temperatura ambiente. El producto **negro** obtenido mecanoquímicamente probablemente se deba a la deshidratación de la Libetenita: el **Cu<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. La nanoestructura de la Libetenita fue analizada a través de las micrografías que muestran prismas ortorrómbicos dispuestos radialmente.

## ABSTRACT

Libethenite or Copper(II) hydroxidephosphate, **Cu<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)**, was synthesized using Copper phosphate and sodium hydroxide, through a reaction, a) in hot solution and b) mechanochemical method. The Libethenite was characterized by X-ray diffraction (XRD) and spectroscopy SEM images. Thermal analysis showed that the solid is stable up to 580°C. At higher temperatures the Libethenite decomposes in **Cu<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** and water. The ligand exchange water by hydroxyl in the copper phosphate corresponds to a pseudo first order kinetics in aqueous phase with an alkaline pH. The **green** product comes from a thermodynamically unstable and kinetically inert compound at room temperature. The **black** product obtained mechanochemically is probably due to dehydration Libethenite: the **Cu<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. The nanostructure of the Libetenita was analyzed by the image of his micrograph showing orthorhombic prisms arranged radially.

## Introducción

Los fosfatos son de interés como catalizadores industriales: en la oxidación de compuestos orgánicos e hidrocarburos como el metano (Alptekin et al., 1999), en procesos de oxideshidrogenación (Cavani et al., 1998) y deshidrogenación de hidrocarburos (Ai & Ohdan, 1997). Los fosfatos de cobre catalizan la oxidación de compuestos aromáticos (Xiao et al., 2001a; Xiao et al., 2001b; Meng & Xiao, 2004) debido a que el cobre presenta diferentes estados de oxidación y por consiguiente diferentes coordinaciones. Éstos compuestos también presentan poros grandes que los hacen útiles en procesos de separación actuando como agentes selectivos (A. Choudhury & Natarajan, 2000) y adsorbentes. La preparación de nanoestructuras de los fosfatos de cobre (Wu et al., 2005) aumentan las propiedades catalíticas y de adsorción.

Los óxidos de cobre y sales básicas de Cu(II) presentan propiedades de semiconducción tipo p (Du & Van Tendeloo, 2004; Lu et al., 2004; Rodríguez et al., 1994; Song et al., 2004; Wen et al., 2002a; Wen et al., 2003b). Las nanoestructuras tienen propiedades de superconductores y aplicaciones en la fabricación de sensores y celdas solares (MacDonald, 2001; Macilwain, 2000; Nakaoka et al., 2004; Xu et al., 2003).

Las nanoestructuras de fosfato de cobre presentan diversas morfologías desde “nanoflores” (Aghjani et al., 2010; Fernández et al., 2015) Figura 1 y Figura 2, agregados framboidales, placas cuadrangulares dispuestas radialmente como en la cornetita Figura 3, nanofibras policristalinas ortorrómbicas de alta resistencia a la abrasión (Lichtenegger et al., 2002).


| Fórmula  | Imagen  | Morfología de las NPs |
|--|---|-----------------------|
| $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |  | Nanoflores            |

Figura 1. Nanoflores de Fosfato de cobre trihidrato

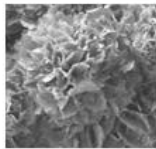
| Fórmula  | Imagen  | Morfología de las NPs |
|--|---|-----------------------|
| $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |  | Nanoflores            |

Figura 2. Nanoflores de Fosfato de cobre trihidrato

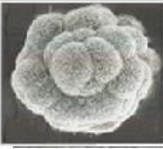
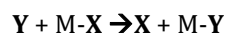
| Fórmula                               | Imagen  | Morfología de las NPs          |
|---------------------------------------|---|--------------------------------|
| $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$ |  | Nanoflores Agregado framboidal |

Figura 3. Agregado framboidal de trihidroxi fosfato de cobre (II)

Nanopartículas NPs se han sintetizadas por diferentes técnicas: molienda de los reactivos (Aghjani et al., 2010), deposición en fase vapor (Li et al., 2012), crecimiento epitaxial por haces moleculares, cristalización en gel de sílice (López-Acevedo & Fernández-Trejo, 2010), método sol-gel o coprecipitación (Arsalan et al., 2013), reacción química para formar un sol (Turkevich et al., 1951; Kimling, 2006), la síntesis de nanopartículas utilizando microorganismos o extractos de plantas llamada biosíntesis (Prabha et al., 2010). La corrosión galvánica es un método que permite controlar la formación de micro o nanoestructuras (Wen et al., 2003)

Reacciones de sustitución de ligandos. En una reacción de sustitución un ligando Y (grupo entrante) desplaza a un ligando X (grupo saliente) de la esfera de coordinación de un “complejo”.



La velocidad de reacción viene definida por la velocidad de desaparición del complejo inicial. Las reacciones que se producen con exceso de Y, se conocen como de ‘pseudoprimer orden’, dado que la concentración de Y viene englobada en la constante (constante observada, kobs).

$$\text{velocidad} = -d[\text{M-X}]/dt = k [\text{Y}][\text{M-X}] = k_{\text{obs}}[\text{M-X}]$$

Este trabajo describe la preparación y caracterización del mineral Libetenita, bajo condiciones más suaves de temperatura y sin presión, como las reportadas en la literatura (Sierra et al., 2009; Yakubovich, 1993).

## Metodología

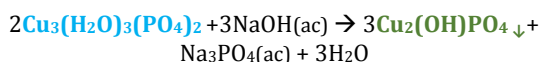
### a) Preparación del hidroxifosfato de cobre (II), Libetenita en solución caliente

El procedimiento general consistió en preparar una solución con la fuente de cobre (Sulfato de cobre) y otra con la fuente de fósforo (Fosfato de sodio), de tal manera que al mezclarlas se formó el precipitado de Fosfato de cobre trihidrato.



El producto **azul pastel** se filtró y lavó tres veces con agua desionizada, se secó y pesó.

Para obtener la Libetenita se realizó un cambio de ligando siendo el agua el grupo saliente y el oxhidrido el grupo entrante, se agregó agua al fosfato precipitado y un exceso de base (NaOH) con respecto a la cantidad estequiométrica y se calentó aproximadamente a 67°C hasta el cambio de color de **azul pastel a verde olivo**. El producto se filtró y lavó tres veces con agua desionizada, se secó y pesó. Se mantuvo en un desecador hasta su caracterización por difracción de RX y Micrografía de barrido con análisis elemental.



### b) Reacción mecanoquímica del fosfato de cobre (II) e hidróxido de sodio a temperatura ambiente.

El fosfato de cobre (II) sólido y seco preparado en el inciso a) se mezcló con hidróxido de sodio sólido en un mortero obteniéndose inmediatamente un producto negro, el cual se lavó con agua desionizada, filtró y secó.

Nota: Pequeñas cantidades de fosfato de cobre se juntaron con pequeñas cantidades de sosa, obteniéndose un compuesto verde entre esmeralda y limón (varias gamas de color).

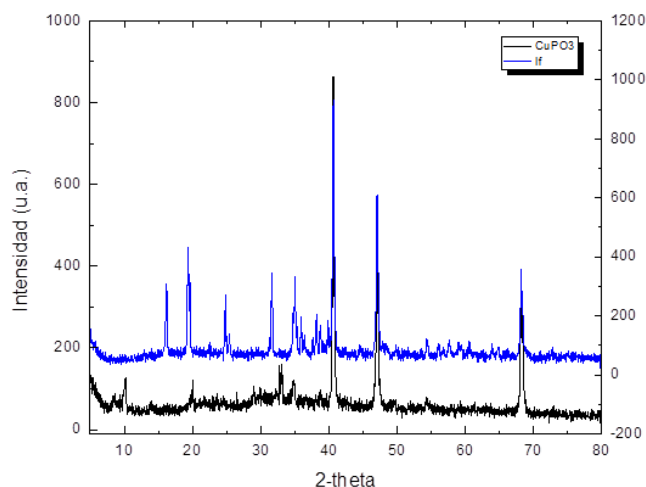
#### Caracterización del producto verde olivo obtenido en el inciso a)

Los datos de difracción de rayos X se realizaron en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad azcapotzalco UAM-A Departamento de energía Figura 4 y las micrografías de barrido electrónico en los laboratorios de la UAM-A, División de CBI, Área de Química Aplicada. Las fotomicrografías Figura 5 y 5', se adquirieron con la técnica de microscopía electrónica de barrido en el Microscopio Electrónico de Barrido XL30 ESEM (PHILIPS).

## Resultados y discusión

### Análisis de RX

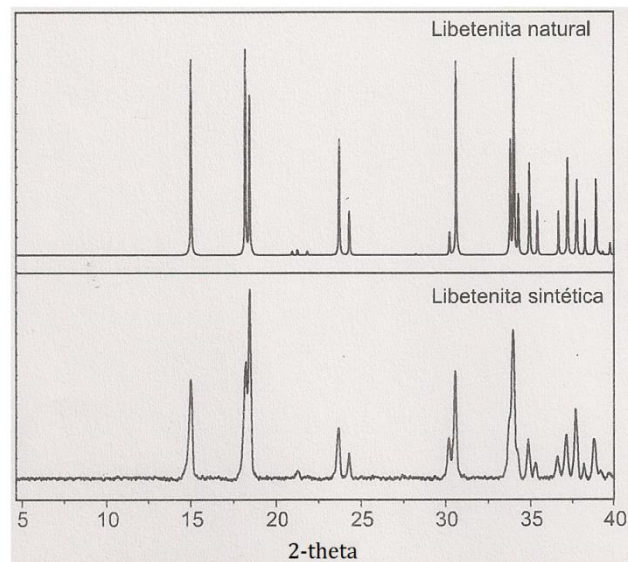
La Figura 4 muestra el difractograma del producto verde en la parte superior (en azul). En la parte inferior se observan las señales del Fosfato de cobre trihidrato.



**Figura 4.** Difractograma de la Libetenita en azul. En negro las señales del Fosfato de cobre. Los picos más altos (entre 40, 50 y 70) corresponden a la sustancia de referencia.

En la Figura 4' se muestra el patrón de la Libetenita reportada en la literatura (Sierra et al, 2009)

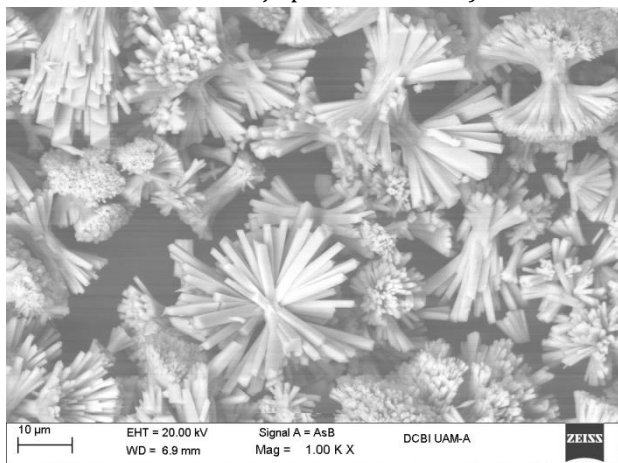
Las señales del DRX de la Libetenita sintetizada en el inciso a) de la parte experimental corresponden con los picos de la Libetenita tanto natural como sintética reportada en la literatura.



**Figura 4'.** DRX de la Libetenita natural y sintética reportada en la literatura.

### Análisis de las micrografías de barrido

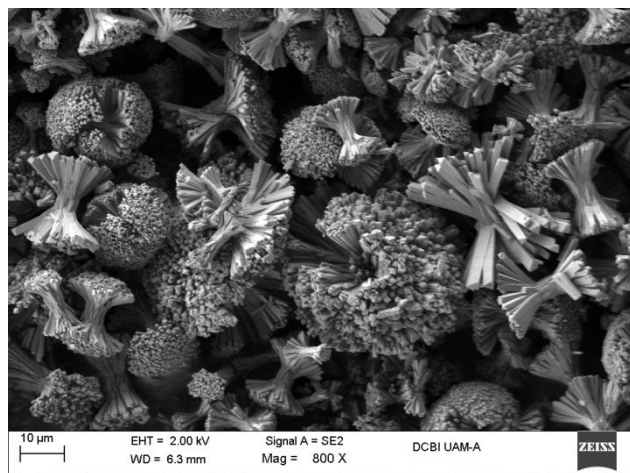
En la Figura 5 se muestra la micrografía de la Libetenita obtenida en este trabajo por el método a)



**Figura 5.** Micrografía de la Libetenita obtenida por el método descrito en el inciso a)

La estructura de la Libetenita presenta conformación tridimensional de prismas ortorrómbicos que se unen en el centro como atados en un “manejo de papas fritas” y que se esparcen radialmente en todas direcciones,

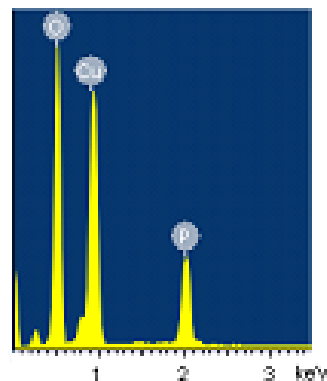
La Libetenita obtenida en este artículo presenta estabilidad ante la humedad del ambiente y térmicamente también. Después de 4 meses se tomó otra micrografía observándose que no hay cambios morfológicos Figura 5'



**Figura 5'.** Micrografía de la Libetenita después de 5 meses de su síntesis, Presenta la misma morfología

### Análisis elemental

La Figura 6 muestra los picos del espectro procesado de la micrografía de la Libetenita



**Figura 3.** Espectro de picos del análisis elemental de la Libetenita obtenida conforme al inciso a)

La Tabla 1 muestra los porcentajes de Cobre, Fosforo y Oxígeno de la Libetenita reportada en este artículo y cuyos porcentajes concuerdan con los reportados en la literatura Tabla 1' (Frost et al., 2002; Sierra et al., 2009).

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| O K     | 36.80   | 65.44   |
| P K     | 13.31   | 12.23   |
| Cu L    | 49.88   | 22.33   |
| Totals  | 100.00  |         |

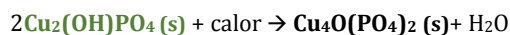
**Tabla 1.** Composición del fosfato de cobre, Libetenita, de la síntesis del método a)

| Element | Weight% |              |
|---------|---------|--------------|
|         | teórico | experimental |
| P       | 13      | 13.68        |
| Cu      | 53      | 50.79        |

**Tabla 1'.** Composición de la Libetenita reportada en la literatura

### Análisis de la síntesis mecanoquímica de b)

La reacción mecanoquímica entre los sólidos: fosfato de cobre y la sosa produjo un sólido negro, probablemente la libetenita se deshidrato con el calor desprendido en la reacción triboquímica produciendo el  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  de color negro.



### Conclusiones

1. Se obtuvo sintéticamente el mineral Libetenita bajo condiciones suaves de temperatura en solución acuosa básica
2. Este mineral es estable a la humedad del ambiente. Por lo que es un compuesto de coordinación

termodinámicamente y cinéticamente estable e inerte con respecto al Fosfato de cobre trihidrato del cual se sintetizó por intercambio de ligandos

3. Los rayos X del cristal tanto del Fosfato de cobre como de la Libetenita no se han realizado por la dificultad de tener los cristales sobre todo del Fosfato trihidrato. De la Libetenita se intentará en un futuro
4. Se realizarán estudios de tamaño de partícula aplicando la ecuación de Scherrer
5. Se realizaran estudios de estabilidad térmica en la Libetenita
6. Se realizó la síntesis mecanoquímica del Fosfato de cobre y el Hidróxido de sodio pero el producto no fue la Libetenita verde, por lo que se procederá a su elucidación con DRX, Micrografía de Barrido y análisis termogravimétrico
7. El producto negro de la síntesis mecanoquímica puede ser la Libetenita deshidratada
8. Se intentará la reacción mecanoquímica del inciso anterior, pero controlando la temperatura y la velocidad de mezclado

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A por los análisis realizados.

### Referencias

Aghjani A., Mirzaie P., Morsali A., (2010). Synthesis and characterisation of novel nano-flowers  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  by solid state reaction at room temperature. *Int. J. of Nanoparticles*, Vol.3, No.4: 326–332.

Ai, M., & Ohdan, K. (1997). Effects of differences in the structures of iron phosphates on the catalytic action in the oxidative dehydrogenation of lactic acid to pyruvic acid. *Applied Catalysis A*. Vol. 165: 461-465.

Alptekin, G., Herring, A.M., Williamson, D.L. (1999). Methane Partial Oxidation by Unsupported and Silica Supported Iron Phosphate Catalysts Influence of Reaction Conditions and Co-Feeding of Water on Activity and Selectivity. *Journal of Catalysis*. Vol. 181: 104-112.

Cavani, F., Tanguy, A., Trifirò, F., Koutrev. M. (1998). Effect of Antimony on the Chemical-Physical Features and Reactivity in Isobutyric Acid Oxidehydrogenation of Keggin-Type Heteropolycompounds. *Journal of Catalysis*, Vol. 174: 231-241.

Choudhury, A., Natarajan, S. (2000). A new threedimensional open-framework iron (III) phosphate,  $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_4]$ . *International Journal of Inorganic Materials*. Vol. 2: 217-223.

Du, G.H., Van Tendeloo, G. (2004)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nanowires,  $\text{CuO}$  nanowires and  $\text{CuO}$  nanobelts. *Chem. Phys. Lett*, 393: 64–69. Recuperado de <http://ematweb.cmi.ua.ac.be/emat/pdf/1248.pdf>

Fernández, S.L., Gutiérrez, A.M., Salcedo, L.C. (2015). Interesantes imágenes del fosfato de cobre obtenidas en un microscopio electrónico de barrido. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química* Vol. 1, No, 1: 397-403.

Frost, R.L., Klopogge, T., Williams, P.A., Martens, W., Johnson, T.E., Leverett. P. (2002). Vibrational spectroscopy of the basic copper phosphate minerals: pseudomalachite, ludjibaite and reichenbachite. *Spectrochimica Acta Part A*. Vol. 58: 2861-2868.

Lichtenegger, H.C., Schoberl, T., Bartl, M.H., Waite, H., Stucky, G.D. (2002). High abrasion resistance with sparse mineralization: copper biomineral in worm jaws. *Science*, 298: 389–392. Recuperado de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12376695>

Lu, C.H., Qi, L.W., Yang, J.H. Zhang, D.Y., Wu, N.Z., Ma, J.W. (2004), Simple Template-Free Solution Route for the Controlled Synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{CuO}$  Nanostructures. *Phys. Chem.* 108: 17825–17831. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp046772p>

MacDonald, A.H. (2001). Superconductivity: Copper oxides get charged up. *Nature*, 414: 409–410. Recuperado de <http://palgrave.nature.com/nature/journal/v414/n6862/full/414409a0.html>

Macilwain, C. (2000). Inadequate optics 'threat to US laser facility'. *Nature*, 403: 121–122. Recuperado de <http://www.nature.com/nature/journal/v403/n6766/pdf/403120a0.pdf>

Meng, X.J., Xiao, F.S. (2004). Novel Copper Phosphates with High Catalytic Activities under Mild Conditions. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 20: 939–945. Recuperado de <http://www.whxb.pku.edu.cn/EN/article/searchArticle.do?pager=155>

Nakaoka, K., Ueyama, J., Ogura, K. (2004), *J. Electrochem. Soc.*, 151: C661–C665.



Rodríguez-Clemente, R., Serna C.J., Ocan, M., Matijevec, A.E. (1994). *Cryst. Growth*, 143: 277–286. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202489490068X>

Sierra G.G., Echavarría, A., Palacio, L.A. (2009). Síntesis de la Libethenita por métodos hidrotérmicos. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 48: 9-17. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/430/43016337001.pdf>

Song, X.Y., Sun, S.X., Zhang, W.M., Yu, H.Y., Fan, W.L. (2004). Synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Nanowires at Aqueous–Organic Interfaces. *Phys. Chem.* 108, 5200–5205. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp036270w>

Wen, X.G., Zhang, W.X., Yang, S.H. (2003). Synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{CuO}$  Nanoribbon Arrays on a Copper Surface. *Langmuir*, 19: 5898–5903. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0342870>

Wu, X., Shi, G., Wang, S., Wu, P. (2006). Formation of 3D Dandelions and 2D Nanowalls of Copper Phosphate Dihydrate on a Copper Surface and Their Conversion into a Nanoporous  $\text{CuO}$  Film. *Eur. J. Inorg. Chem.*: 4775–4779

Wen, X.G., Zhang, W.X., Yang, S.H. (2002a). Solution Phase Synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Nanoribbons by Coordination Self-Assembly Using  $\text{Cu}_2\text{S}$  Nanowires as Precursors *Nano Lett.* 2: 1397–1401. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl025848v>

Wen, X.G., Zhang, W.X., Yang, S.H. (2003b). Synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{CuO}$  Nanoribbon Arrays on a Copper Surface. *Langmuir*, 19: 5898–5903. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0342870>

Xiao, F.S., Sun, J.M., Meng, X.J., Yu, R.B., Xu, R.R. (2001a). *J. Catal.* 199: 273–281.

Xiao, F.S., Sun, J.M., Meng, X.J., Yu, R.B., Yuan, H.M., Jiang, D.Z., Xu, R.R. (2001b). *Appl. Catal. A: General*, 207: 267–271. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701931665>

Xu, J.Z., Zhu, J.J., Wang, H., Chen, H.Y. (2003). Nano-Sized Copper Oxide Modified Carbon Paste Electrodes as an Amperometric Sensor for Amikacin. *Anal. Lett.*, 36: 2723–2733. Recuperado de <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/AL-120025251?journalCode=lanl20>

Yakubovich, O.V., Mel'Nikov, O.K. (1993). Libethenite  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ : Synthesis, crystal-structure refinement,

and comparative crystal chemistry. *Crystallography Reports*, 38: 32–36

### ESTABILIDAD DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION PREPARACION DE COMPLEJOS LÁBILES E INERTES

por [Rafael Collado](#)