

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado

Kimika Gradua / Grado en Química

## Química de los Polioxometalatos

Estudio termodifractométrico de la deshidratación del compuesto



Egilea/Autor:

JON CANCA RUIZ

Zuzendaria/Director/a:

JUAN MANUEL GUTIERREZ-ZORRILLA LÓPEZ



# INDICE

---

1. Introducción .....	1
1.1. Química de Polioxometalatos.....	3
1.2. Desarrollo histórico.....	4
1.3. Propiedades .....	6
1.4. Equilibrio Químico .....	8
1.5. Estructura .....	9
1.6. Principios generales de síntesis.....	15
1.7. Propiedades redox .....	17
1.8. Aplicaciones .....	18
1.9. Materiales híbridos.....	19
2. Objetivo.....	21
3. Experimental.....	23
3.1. Síntesis.....	24
3.2. Instrumental.....	25
4. Resultados.....	27
4.1. Estudio vibracional .....	28
4.2. Análisis térmico .....	30
4.3. Caracterización estructural.....	31
5. Conclusiones .....	36
6. Bibliografía .....	38



# 1. INTRODUCCIÓN

---

1.1. QUÍMICA DE LOS POLIOXOMETALATOS

1.2. DESARROLLO HISTÓRICO

1.3. EQUILIBRIO QUÍMICO

1.4. ESTRUCTURA

1.5. PRINCIPIOS GENERALES DE SÍNTESIS

1.6. ACTIVIDAD REDOX

1.7. APLICACIONES DE LOS POLIOXOMETALATOS

1.8. MATERIALES HÍBRIDOS

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre, constituye el 46.5% del peso total y el 94.07% de su volumen<sup>1</sup>. A su vez el 21% del volumen total de la atmósfera está compuesto por oxígeno<sup>2</sup> (siendo así el segundo elemento más abundante).

Por lo tanto, es obvia la influencia que tiene en la Química Inorgánica esta mayoritaria presencia de oxígeno, que se manifiesta tanto en disoluciones como en estado sólido. Al estudiar la influencia que ejerce el oxígeno en el estado sólido, lo común es encontrarse con los óxidos metálicos. Sin embargo, no es tan fácil encontrarse con oxoaniones (dejando a un lado por supuesto la notable excepción que tienen los silicatos). De hecho, polioxoaniones con tres o más átomos de oxígeno se encuentran solamente en dos regiones de la tabla periódica (Figura 1).

Sin embargo, los átomos de vanadio, molibdeno y wolframio (denominados *átomos adenda*) tienen la capacidad de formar clústeres metal-oxígeno siempre y cuando estos metales de transición se encuentren en su estado de oxidación más alto (vanadio (V), molibdeno (VI) y wolframio (VI)). Tal es la importancia que tiene este tipo de compuestos en la química y en el uso que se les puede dar (principalmente en actividades catalíticas), que la Química de los Polioxometalatos constituye una de las líneas de investigación que más está creciendo en las últimas décadas.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Uuh	Lv	Uuo
Lantánidos		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actínidos		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 1. Tabla periódica. Resaltados los elementos capaces de formar polioxoaniones: Los elementos del grupo d como adendas y los del bloque p como heteroátomos

## 1.1. QUÍMICA DE LOS POLIOXOMETALATOS

Los Polioxometalatos (POM), también llamados polioxoaniones o clústeres metal-oxígeno, pueden ser definidos como clústeres aniónicos formados por oxoaniones metálicos, que por condensación son capaces de formar diferentes compuestos con una gran variedad de estructuras y tamaños (Figura 2). Que los polioxoaniones por excelencia sean los formados por átomos de molibdeno y wolframio es debido a la favorable combinación del radio iónico y de la carga metálica, así como de la accesibilidad que tienen los orbitales d vacíos del enlace  $\pi$  metal-oxígeno.

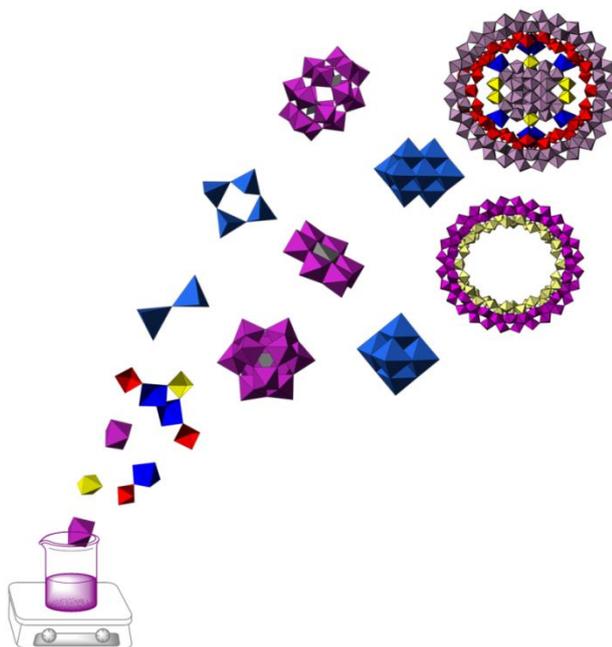


Figura 2. Diversidad estructural de los POM

Debido a la variedad de compuestos que pueden ser definidos como polioxometalatos, realizar una clasificación resulta una tarea tediosa. Aun así, a día de hoy podemos agruparlos en dos grandes grupos: isopolimetalatos y heteropolimetalato

### 1.1.1. Isopolioxometalatos

Los isopolianiones son aquellos que contienen únicamente metales de transición enlazados con oxígeno y se expresan generalmente como  $[M_mO_y]^{n-}$ . Es verdad, que en el compuesto final pueden encontrarse otro tipo átomos pero éstos se consideraran ligandos y no parte de la estructura del polioxoanion. Los isopolianiones están formados por condensación de octaedros  $MO_6$  que comparten aristas y vértices. Los 6 oxígenos que forman cada octaedro no son equivalentes por lo que todos los octaedros estarán deformados. La disminución de

simetría en los octaedros se debe a que la mayoría de clústeres polimerizan para formar estructuras más complejas, como consecuencia se observa que la distancia entre los centros es mayor cuando se comparten vértices que cuando se comparten aristas.

Una de las estructuras más destacada dentro de los isopolianiones es la de Lindqvist<sup>3</sup> la cual es la más simétrica de los isopolianiones. La estructura consiste en la condensación de 6 octaedros que comparten un vértice en común (un átomo de oxígeno).

### 1.1.2. Heteropolioxometalatos

Por otro lado, un heteropolianión será aquel en el que se introduce un átomo diferente al metal de transición en los huecos que se forman por la condensación de los octaedros. Al átomo que ocupa esa cavidad se le denomina heteroátomo y suele ser Si, Ge o P. El heteroátomo queda, por lo tanto, coordinado a los oxígenos que lo rodean y pasa a formar parte de la estructura del polioxoanion. Según el polianión del que se parte se obtendrán diversas estructuras. El poliedro central será el que determine la simetría general y existen tres estructuras: tetraédrica, octaédrica e icosaédrica; que se conocen con los nombres de Keggin, Anderson-Evans y Wells-Dawson respectivamente (Figura 3)

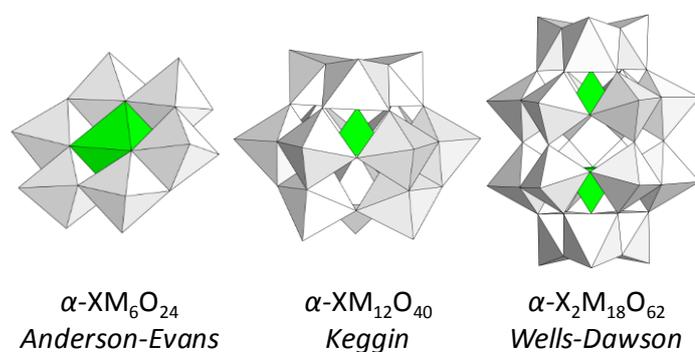


Figura 3. Principales estructuras de los polioxometalatos

## 1.2. DESARROLLO HISTÓRICO

La química de los polioxometalatos comienza en 1826 cuando Berzelius<sup>4</sup> observa un precipitado amarillo al reaccionar molibdato amónico con ácido fosfórico. Hoy en día sabemos que se trataba del  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, hubo que esperar hasta 1862, cuando Marignac consiguió sintetizar el ácido wolfrámico y sus respectivas sales, para conocer la composición exacta de estos heteropoliaácidos.

Pauling, propuso un tipo de estructura basada en octaedros  $MO_6$  que compartían un vértice. Pero no fue hasta 1933, cuando Keggin publicó la estructura bien definida del heteropolíácido  $[H_3PW_{12}O_{40}] \cdot 6 H_2O$  (conseguida por análisis por rayos X en muestra policristalina<sup>5</sup>). A partir de este momento el desarrollo fue mucho más lento y en 1971 se publicó una revisión<sup>6</sup> en este campo en el que solo se recogen 25 determinaciones por rayos X y la mayoría de ellos de muy baja calidad.

Con el desarrollo de las técnicas de difracción de rayos X esta baja investigación en polioxometalatos cambió totalmente. A parte de la caracterización estructural, también se comenzaron a investigar las propiedades de estos clúster como su actividad catalítica, fotoquímica, comportamiento redox y actividad antitumoral.

Gracias al trabajo seminal realizado por Pope y Müller<sup>7</sup> en 1991, la química de los polioxometalatos ha experimentado un auge considerable, y se puede considerar como uno de los campos de investigación de mayor proyección dentro de la química inorgánica. La Figura 4 muestra la evolución del número de publicaciones relacionadas con polianiones en el periodo 1990-2012, llegando casi a las 1500 publicaciones en el año 2012. Este crecimiento queda reflejado en varios libros<sup>8</sup> y números temáticos especiales de algunas revistas científicas<sup>9</sup> que han sido publicados en las dos últimas décadas

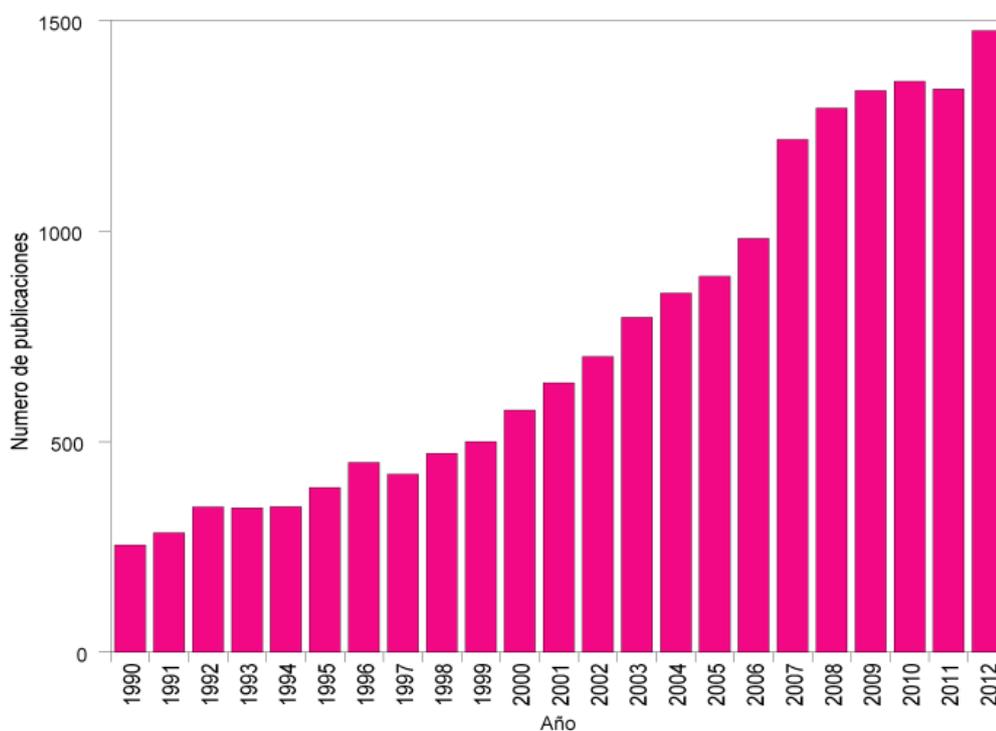


Figura 4. Evolución del número de publicaciones relacionadas con los polianiones en el periodo 1990-2012.

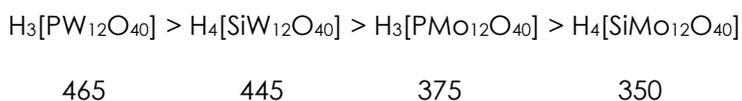
## 1.3. Propiedades

### 1.3.1. Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica de los polioxometalatos es muy importante cuando su aplicación está destinada a catálisis heterogénea<sup>10</sup>, debido a que se corre el riesgo de que se pierda su actividad catalítica por la degradación del compuesto.

Las técnicas de análisis que se suelen utilizar para determinar cuál es la estabilidad térmica del POM son: termogravimetría, análisis térmico diferencial o termodifracimetría. Sin embargo, se suelen combinar con otras técnicas como la difracción de rayos X, la espectroscopía infrarroja o la resonancia magnética nuclear. Gracias a estas técnicas, se ha estudiado que la descomposición térmica de los polioxometalatos tiene lugar en varias etapas. También se ha podido observar la diferencia y la tendencia que existe entre los diferentes tipos de polioxometalatos.

Se puede afirmar que los de tipo Keggin son los compuestos que presentan una mayor estabilidad térmica. La temperatura de descomposición decrece según la serie (temperatura en °C):



También se ha comprobado que las sales de los heteropoliácidos son, en general, más estables que los heteropoliácidos de los que provienen. No obstante, la estabilidad térmica de estas sales dependerá siempre del catión metálico que posean.

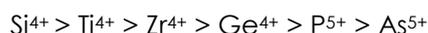
Otro aspecto relevante en cuanto a la estabilidad térmica se refiere, es que los heteropoliácidos parcialmente reducidos (conocidos comúnmente como *heteropoly-blues*) son más estables que sus formas totalmente oxidadas<sup>11</sup>.

### 1.3.2. Solubilidad y estabilidad en disolución

Lo más normal es encontrar a los polioxometalatos muy hidratados, se han observado hasta con 50 moléculas de agua por anión (superando incluso este valor cuando se habla de los heteropoly-blues). Los heteropoliácidos son extremadamente solubles en agua y disolventes polares, como alcoholes, éteres, etc., pero no en disolventes apolares. Las sales que poseen cationes pequeños tales

como  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ , presentan mucha más solubilidad que las sales formadas por cationes más grandes como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  o  $\text{NH}_4^+$ . Las sales formadas por cationes orgánicos son insolubles en agua, pero sí que son solubles en disolventes orgánicos.

La estabilidad de los POM tipo Keggin frente a su hidrólisis disminuye en función del átomo metálico<sup>12</sup> de la siguiente forma:  $\text{W(VI)} > \text{Mo(VI)} > \text{V(V)}$ . El heteroátomo también influye en dicha estabilidad<sup>13</sup>:



### 1.3.3. Propiedades ácidas

Los POM tipo Keggin o Well-Dawson son ácidos fuertes de Brönsted<sup>14</sup>. Esta acidez tiene consecuencias tanto en disolución como en estado sólido a la hora de entender la actividad catalítica de estos compuestos. Así, en disolución acuosa, heteropoliácidos como  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  y  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  son fuertes y se encuentran totalmente disociados.

El efecto de la composición química sobre la fuerza del ácido resulta sorprendentemente débil. Los heteropoliácidos son mucho más fuertes que los correspondientes ácidos de sus heteroátomos ( $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Esto se puede explicar sobre la base de la teoría electrostática considerando el gran tamaño de los heteropolianiones y el elevado número de oxígenos externos disponibles para la deslocalización de la carga del anión.

Los ácidos de wolframio son más fuertes que los de molibdeno. El ácido más fuerte de la serie de Keggin es el  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  aunque la diferencia entre el ácido más fuerte y el más débil es muy pequeña. Resulta importante resaltar que la fuerza ácida disminuye conforme aumenta la reducción del heteropolianión.

**Tabla 1. pK de diferentes heteropoliácidos en acetona y en ácido acético**

	Acetona			Ácido Acético
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>1</sub>
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	1.6	3.0	4.0	4.8
$\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$	1.8	3.2	4.4	4.7
$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	2.0	3.6	5.3	5.0
$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	2.0	3.6	5.3	4.7
$\text{H}_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$	2.1	3.7	5.5	
$\text{H}_4[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	2.1	3.7	5.6	4.7
$\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	2.1	3.9	5.9	4.8



## 1.5. ESTRUCTURA

La estructura de los heteropoli- e isopolianiones está gobernada por propiedades electrostáticas y la relación entre los radios atómicos del compuesto. Por suerte estas dos propiedades han sido muy estudiadas y son bien conocidas para los iones inorgánicos.

Es conveniente describir este tipo de estructuras en términos de ensamblajes de poliedros de centro metálico  $MO_n$ <sup>16</sup>. El ensamblaje de estos poliedros se realizará a través de vértices, aristas y raramente a través de caras. El radio de los elementos addenda influye directamente en la forma del poliedro formado debido al número de coordinación que pueden tener estos metales. En la tabla 2 se muestran los radios tetraédricos y octaédricos de los átomos addenda (V, Nb, Ta, Mo y W) así como los índices de coordinación observados.

**Tabla 2. Radios iónicos efectivos para óxidos (Å) ( $r(O^{2-})= 1,40$  Å)**

Ion	Radio "Tetraédrico"	Radio "Octaédrico"	I.C. observados en los polianiones
<b>V<sup>5+</sup></b>	0.49	0.68	4, 5, 6, 7
<b>Nb<sup>5+</sup></b>	0.62	0.78	6
<b>Ta<sup>5+</sup></b>	0.62	0.78	6
<b>Mo<sup>6+</sup></b>	0.55	0.73	4, 6, 7
<b>W<sup>6+</sup></b>	0.56	0.74	6

Sin embargo una de las cualidades que se cumplen en todos los polianiones es que el metal no está exactamente en el centro de los poliedros, siempre lo encontraremos desplazado hacia los vértices o aristas.

Este desplazamiento puede tener dos orígenes. Primero, Lipscomb observó hace varios años que no existían polioxometalatos con más de dos átomos de oxígeno no compartidos, y sugirió que este hecho podría ser característico de todos los polianiones. De hecho, todas las nuevas estructuras que se han caracterizado hasta el momento no han violado la regla de Lipscomb. Por otro lado Pope<sup>17</sup>, prestó mucha atención a la analogía que existía entre los poliedros  $MO_6$  de los polianiones y los complejos mononucleares  $MOL_5$  o  $MO_2L_4$ .

Podemos resumir el desplazamiento del centro metálico en dos tipos diferentes:

- **Tipo I:** Desplazado hacia un único oxígeno, siempre terminal.
- **Tipo II:** Desplazado hacia 2 oxígenos cis, normalmente (pero no siempre) terminales.

Publicaciones más exhaustivas sobre el desplazamiento del centro metálico (Kepert y otros<sup>18</sup>) han revelado la posible repulsión coulombica de las cargas positivas que contienen los heteroátomos y los centros metálicos. Este argumento está apoyado por las famosas reglas de Pauling, que además pueden ser usadas para deducir la dirección del desplazamiento.

Por otro lado Baker<sup>19</sup> propuso que la polarización que sufren los átomos de oxígeno por la leve carga de los átomos adyacentes, produce fuerzas de dipolo inducido fuertes que son las responsables del desplazamiento. De esta manera el metal se aleja del centro del anión y deja los átomos de oxígeno interiores menos polarizados.

Las diversas estructuras de los polianiones vienen gobernadas por dos principios generales:

- Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación  $MO_x$  en el cual se haya desplazado hacia los vértices externos.
- No se observan estructuras con octaedros  $MO_6$  que contengan más de dos vértices sin compartir.

A continuación se van a describir cuáles son las estructuras más comunes para estos polianiones.

#### **Estructura tipo Lindsqvist, $M_6O_{19}$**

Existen cuatro isopolianiones con estructura general  $M_6O_{19}$ :  $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ ,  $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ ,  $[Mo_6O_{19}]^{8-}$  y  $[W_6O_{19}]^{8-}$ . La simetría de todos los compuestos de este tipo son cercanas a  $O_h$  y siempre serán de Tipo I. En la figura 6 se observan tres formas de representar este tipo de estructura. La primera representación, así como la Tabla 3 donde se recogen las longitudes de enlace, revela el desplazamiento del átomo metálico dentro del octaedro  $MO_6$ .

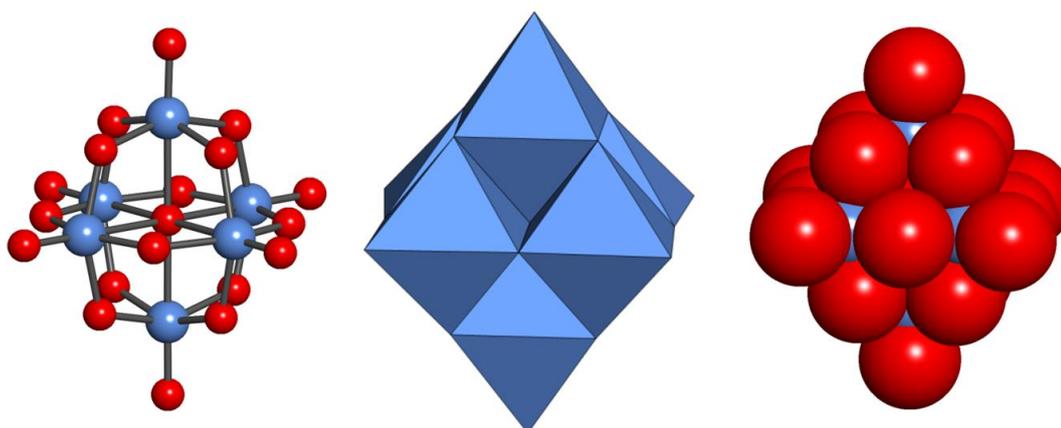


Figura 6: a) Modelo convencional átomo-y-enlace. b) Modelo de poliedro de coordinación. c) Modelo de esferas.

Tabla 3. Longitudes de enlace (Å) para  $[M_6O_{19}]^{n-}$

Anion	M-O <sub>A</sub>	M-O <sub>B</sub>	M-O <sub>C</sub>
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	1.68	1.93	2.32
$[W_6O_{19}]^{2-}$	1.69	1.92	2.33
$[Ta_6O_{19}]^{8-}$	1.80	1.99	2.38

O<sub>A</sub>, oxígeno terminal; O<sub>B</sub>, oxígeno puente en OM<sub>2</sub>; O<sub>C</sub>, oxígeno central

#### Estructura tipo Anderson: $XM_6O_{24}$

Se trata de una estructura plana con simetría  $D_{3d}$  compuesta por 7 octaedros que comparten aristas. Aunque en un primer momento Anderson pensase que el anión heptamolibdato,  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ , poseía una estructura plana, Lindqvist mostró que realmente la estructura era de simetría  $C_{2v}$ . Por lo que el primer compuesto caracterizado como estructura de Anderson fue realmente  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ . Se ve la necesidad por lo tanto de tener un heteroátomo en el compuesto para formar esa estructura plana característica. Dicho heteroátomo estará situado en el centro de la estructura y se han observado múltiples estados de oxidación posibles (+2, +3, +4, +6 y +7). Sin embargo, para los estados de oxidación más bajos (+2 y +3) los oxígenos que forman el octaedro central (el octaedro con el heteroátomo central,  $XO_6$ ) son atacados por 6 protones no ácidos. Las dimensiones de la estructura de Anderson se muestran en la Tabla 4. Los datos muestran que esta estructura goza de una tremenda flexibilidad, por ejemplo, los compuestos con heteroátomos de Mn(IV) y Ni(IV) producen unos enlaces M-M más cortos y la estructura se adapta perfectamente alargando el enlace W-O (terminal).

Tabla 4. Dimensiones moleculares (Å) para los aniones con estructura Anderson

Anión	M-O <sub>A</sub>	M-O <sub>B</sub>	M-O <sub>C</sub>	X-O	M...M
[TeO <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>6-</sup>	1.71	1.94	2.29	1.93	3.29
[IO <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>5-</sup>	1.71	1.92	2.34	1.89	3.31
[Cr <sup>III</sup> (OH) <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>3-</sup>	1.71	1.94	2.29	1.97	3.33
[Ni <sup>IV</sup> O <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>8-</sup>	1.78	1.96	2.15	1.98	3.21
[Mn <sup>IV</sup> O <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>8-</sup>	1.78	1.96	2.15	1.94	3.18

### Estructura de Keggin y sus Isómeros

En 1933 Keggin<sup>5</sup> publicó por primera vez una estructura para el ácido 12-tungstofosfórico (Figura 7), posteriormente se confirmó y se refinó esta estructura en otras muchas publicaciones.

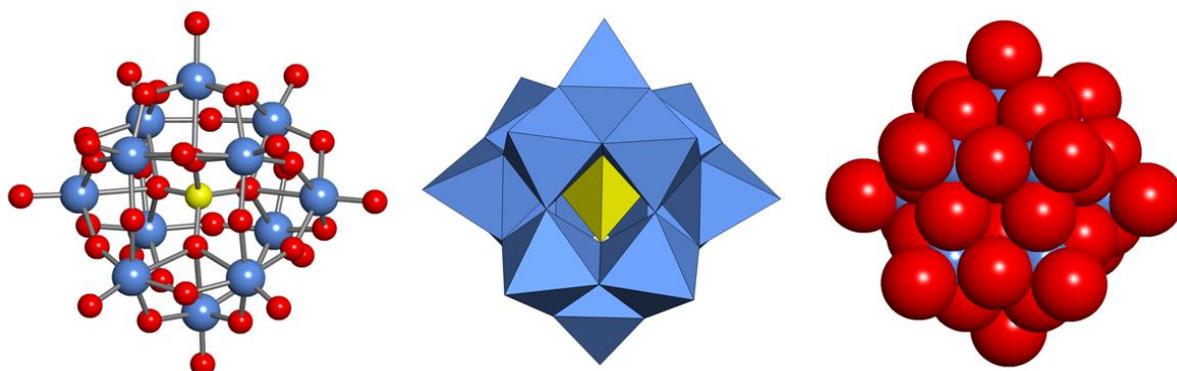
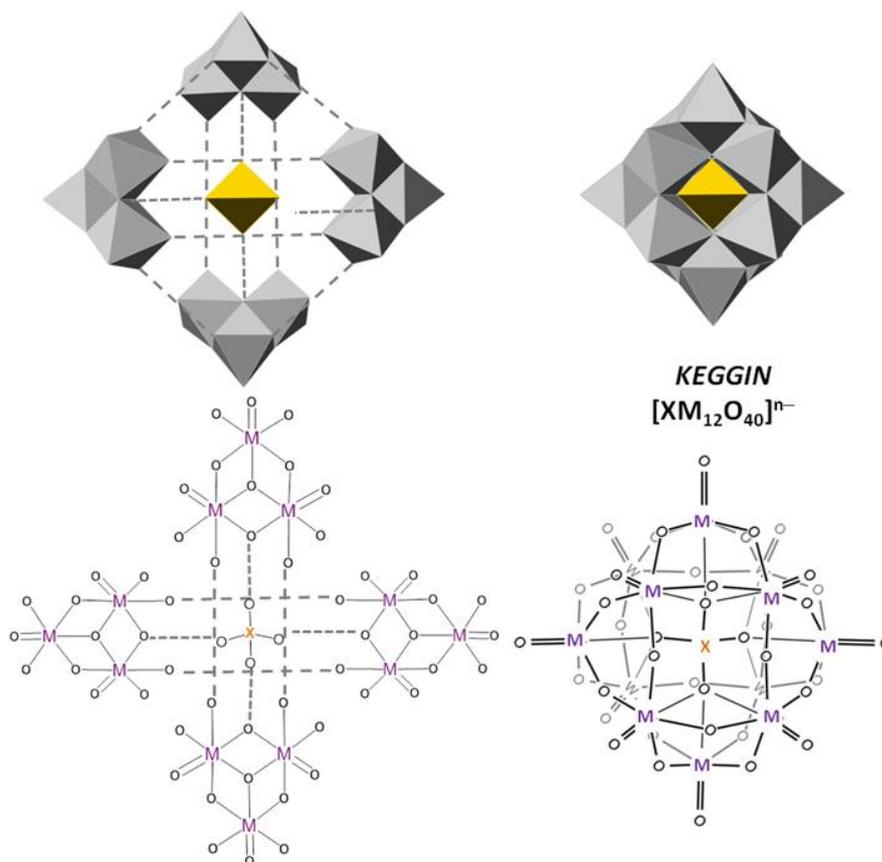


Figura 7. Estructura de Keggin del  $\alpha$ -[XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup>

La estructura, de simetría T<sub>d</sub>, puede definirse como un tetraedro central XO<sub>4</sub> rodeado de 12 octaedros MO<sub>6</sub> (todos de Tipo I), que están agrupados en 4 grupos compuestos por 3 octaedros que comparten aristas, M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>. Cada uno de estos grupos (los "tripletes M<sub>3</sub>") comparte vértices con el tetraedro central, así como con los otros grupos. En la figura 8 se muestra una representación de cómo se ensamblan los diferentes trímeros



**Figura 8. Ensamblaje de los trímeros para formar la estructura tipo Keggin**

Un pequeño resumen sobre las dimensiones de la estructura de  $\alpha$ -Keggin se muestra en la Tabla 5, estos datos han sido obtenidos por estudios recientes basados en difracción de rayos X y de neutrones.

**Tabla 5. Principales Dimensiones (Å) de los aniones  $\alpha$ -Keggin,  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$**

X	M	X-O <sub>A</sub>	M-O <sub>A</sub>	M-O <sub>T</sub>	M...M <sup>a</sup>	M...M <sup>b</sup>
P	W	1.53	2.44	1.70	3.41	3.70
P	Mo	1.54	2.43	1.66	3.41	3.70
Si	W	1.63	2.38	1.68	3.42	3.68
Si	Mo	1.62	2.35	1.67	3.36	3.70
Ge	Mo	1.73	2.29	1.69	3.35	3.74

a) Octaedros que comparten arista, dentro del grupo de tripletes M<sub>3</sub>

b) Octaedros que comparten vértices, entre los grupos de tripletes M<sub>3</sub>

Las pequeñas diferencias que se observan entre los wolframatos y los molibdatos no son aparentes cuando el compuesto cristaliza, tal y como suele ocurrir en sistemas de alta simetría.

Se conocen muchos isómeros de Keggin para diferentes wolframatos ( $X = B, Si, Ge$  y  $H_2$ ) y molibdatos ( $X = Si, Ge, P$  y  $As$ ). El isómero  $\beta$ , encontrado para todos estos compuestos, con excepción de los borowolframatos, consiste en la rotación de  $60^\circ$  de un triplete  $M_3$  alrededor de un eje de orden tres. Como consecuencia la simetría bajará de  $T_d$  a  $C_{3v}$ . Esta estructura fue establecida por Matsumoto en la sal de potasio del anión  $\beta$ - $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ . Esta rotación supone un acortamiento del enlace  $W...W$  (3.65 Å en  $\beta$  frente a los 3.72 Å en  $\alpha$ ) y en consecuencia un ángulo  $W-O-W$  más acusado ( $145^\circ$  frente a  $155^\circ$ ), diferencias que provocan una menor estabilidad del isómero  $\beta$  frente al isómero  $\alpha$ . Los motivos de la bajada de estabilidad son el aumento la repulsión coulombiana y la disminución de las interacciones  $\pi-\pi$ .

Los isómeros  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  se consiguen rotando  $60^\circ$  2, 3 y 4 grupos  $M_3$  respectivamente (Figura 9). Es notable que estos isómeros de baja simetría aumentan considerablemente las fuerzas repulsoras y desestabilizan el sistema.

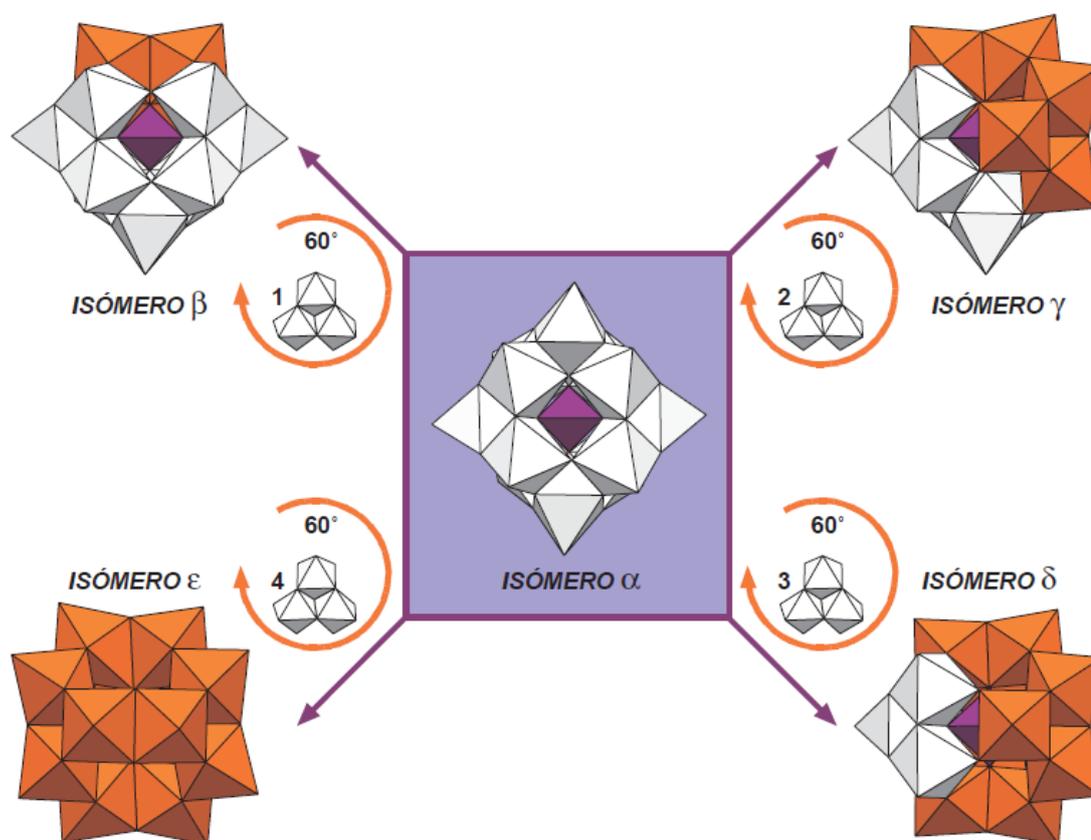


Figura 9. Los 5 isómeros de la estructura de Keggin propuestos por Baker-Figgis

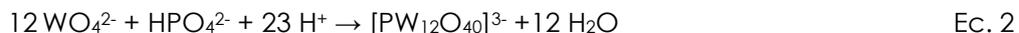
Cabe señalar, que los isómeros Baker-Figgis pueden ser fácilmente identificados y caracterizados mediante numerosas técnicas como UV, RMN, IR-Raman, y sobre todo mediante polarografía ya que el potencial de reducción aumenta con el número tripletes rotados.

## 1.6. PRINCIPIOS GENERALES DE SÍNTESIS

### 1.6.1. En medio acuoso

Cuando hablamos de síntesis en disoluciones acuosas es posible realizar una clasificación: síntesis a partir de reactivos de partida, o síntesis a partir de otros polioxoaniones, denominados precursores.

La síntesis a partir de reactivos de partida suele ser el método más utilizado cuando el objetivo es sintetizar polioxometalatos sencillos que sirvan como precursores para una síntesis más compleja. Consiste en acidificar en medio acuoso un oxoanión simple. En el caso de querer obtener un heteropoliácido, basta con añadir un reactivo que contenga el heteroátomo (normalmente su ácido). Algunos ejemplos se muestran a continuación (Ecuación 1 y 2):



En muchos casos, incluidos los dos ejemplos mostrados, la constante de equilibrio de la reacción y el rendimiento son suficientes como para poder cristalizar el polianión en forma de sal a temperatura ambiente.

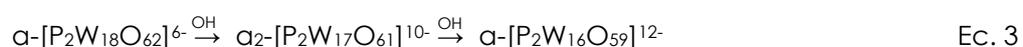
Tal y como se ha visto en las reacciones de síntesis es necesaria la acidificación. Generalmente se consigue usando ácidos minerales, sin embargo cuando se quiere evitar la interferencia con algunos aniones es posible utilizar acidificación homogénea mediante oxidación electrolítica del disolvente.

La extracción del polianión de la disolución se suele llevar a cabo con la adición de un contraión apropiado, normalmente un metal alcalino o amonio. No suelen usarse litio y sodio debido a que presentan mayor solubilidad en agua que el resto de metales. Contraiones voluminosos como el guanidinio ayudan a la recristalización.

Numerosos ácidos libres de algunos heteropoliácidos son lo suficientemente estables como para cristalizar en medio acuoso. Para este tipo de compuestos suele usarse un método de extracción llamado “*etherate*”, el cual fue descrito por primera vez en 1887. Consiste en mezclar el heteropoliánion con exceso de dietil

éter, consiguiendo tras la agitación tres fases separadas: una capa superior de éter, una capa intermedia acuosa y una capa pesada de aceite de éter. La capa más baja se extrae, agitando con éter para eliminar el exceso de solución acuosa arrastrado, y se separa de nuevo. El eterato se descompone mediante la adición de agua, así se extrae el éter y la disolución acuosa que contiene el heteropolianión se lleva a evaporación hasta que ocurra la cristalización.

Las especies lacunarias suponen una clase de heteropolianiones muy importantes, se trata de polioxoaniones a los que les faltan uno o más octaedros de la estructura principal. Se sintetizan mediante la adición controlada de un agente fuertemente básico al polianión de partida (Ecuación 3):



### 1.6.2. Consideraciones experimentales

#### Reactivos de partida

Lo más recomendable es usar sales alcalinas solubles en agua, tales como  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . También es posible utilizar isopolisales como  $\text{NaVO}_3$  (metavanadato sódico) o  $(\text{NH}_4)_6\text{-[Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (heptamolibdato amónico).

Para los heteroátomos también es preferible utilizar compuestos solubles, especialmente oxoácidos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  o  $\text{B(OH)}_3$ ) o sales alcalinas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

#### Condiciones experimentales

Estas son algunos factores que hay que tener en cuenta a la hora de plantear una ruta sintética:

- La relación molecular M/X, el cual suele ser similar al ratio estequiométrico m/x. Sin embargo, para algunos casos es necesario un exceso de heteroátomo.
- La temperatura. Muchas síntesis se llevan a cabo en condiciones en las que las especies son metaestables, por lo que es necesario un control cuidadoso de la temperatura.
- El valor final de pH. Cada heteropolioxoamina tiene un rango de pH en el que es estable.
- La naturaleza del disolvente. En algunos casos, la estabilidad mejora tras la adición de disolvente como el etanol, dioxano o acetonitrilo al medio acuoso.

- La naturaleza del contraión. Los polioxometalatos son polianiones que interaccionan con los cationes de la disolución, por lo tanto la formación de ciertas especies depende de los contraiones que haya en el medio de reacción.

## 1.7. ACTIVIDAD REDOX

La química redox de los polioxometalatos es extremadamente variada y se ha estudiado con profundidad con fines catalíticos en reacciones de oxidación selectiva. Debido a que los átomos metálicos suelen encontrarse en sus estados de oxidación más altos, actúan como agente oxidantes.

Los polianiones Tipo I podrán acomodar átomos addenda con la configuración electrónica  $d^0$ ,  $d^1$  y  $d^2$ , mientras que los de Tipo II están restringidos para átomos con configuración electrónica  $d^0$ . Este hecho tiene limitaciones estructurales sobre el comportamiento redox. Los de Tipo I poseen un oxígeno terminal por cada átomo metálico, como por ejemplo los polioxoaniones de Keggin o Well-Dawson, mientras que los de Tipo II poseen dos oxígenos terminales en posición cis en cada átomo metálico, como es el caso de los aniones Dexter-Silverstone.

Los poliácidos Tipo I se reducen más fácilmente y de forma reversible (normalmente), dando lugar a especies con valencias mixtas (*heteropoly-blues*) que retienen la estructura original de la especie oxidada. Por el contrario, los polioxometalatos de Tipo II se reducen con mayor dificultad y de forma irreversible, generando especies de estructura desconocida. Este es el motivo por lo que sólo tienen interés para actividades catalíticas los de Tipo I, en especial los Keggin.

Los heteroátomos también tienen influencia en la actividad redox de los POMs. De hecho, el potencial de reducción del heteroátomo en el polioxometalatos es menor que el esperado para ese mismo metal en estado acuoso, debido a las cargas negativas de los ligandos. En la Tabla 6 se observan la diferencia que existe en los potenciales de reducción para algunos metales trivalentes.

**Tabla 6. Potenciales de reducción (V vs NHE) para  $[PW_{11}O_{39}M^{III}(H_2O)]^4^-/[PW_{11}O_{39}M^{II}(H_2O)]^5^-$**

$M^{3+/2+}$	E(POM)	$E^0$	Diferencia
Mn	0.93	1.51	0.58
Fe	0.28	0.77	0.49
Co	1.29	1.81	0.42

Algunos polioxometalatos tienen la ventaja de poder elegir sobre qué átomo va a realizarse la actividad redox. Por ejemplo, la reducción de  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{V}^{\text{(IV)}}\text{O}]^{6-}$  puede darse en el vanadio (dando lugar a  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{V}^{\text{(III)}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ ), o en wolframio (produciendo  $[\text{SiW}_{10}\text{W}^{\text{(VI)}}\text{O}_{39}\text{V}^{\text{(IV)}}\text{O}]^{7-}$ ). El proceso de reducción se puede hacer selectivamente controlando el pH de la disolución: en condiciones ácidas ( $\text{pH} < 6$ ) la actividad redox se centrará en el vanadio, sin embargo a pH cercano a 10 se dará el segundo proceso.

## 1.8. APLICACIONES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Los polioxometalatos poseen un gran abanico de posibles aplicaciones, de hecho el número de patentes que se publican cada año aumenta notablemente. Muchas aplicaciones están basadas en las excepcionales propiedades redox que poseen este tipo de compuestos, pero también están basadas en la respuesta fotoquímica, la carga iónica, conductividad y pesos iónicos. Sin embargo, la mayoría de aplicaciones son exclusivas de las estructuras de Keggin.

### 1.8.1. Catálisis mediante heteropoliácidos

La catálisis mediante heteropoliácidos es una línea de investigación que está creciendo notablemente. Este tipo de compuestos tienen ciertas ventajas al usarse como catalizadores: se obtienen menores costes y mejores condiciones medioambientales<sup>20</sup>. Por un lado, los heteropoliácidos tienen una fuerte acidez de Brønsted; por otro lado, son unos excelentes oxidantes que muestran transformaciones redox rápidas y reversibles. Otra ventaja es que estas propiedades ácido-base y redox pueden variarse significativamente realizando cambios en la composición química. Además, presentan una alta solubilidad en disolventes polares y una buena resistencia térmica en estado sólido, por lo que son adecuados tanto en catálisis heterogénea como en catálisis homogénea.

En las últimas tres décadas se ha demostrado con creces la gran versatilidad que poseen los heteropoliácidos en catálisis ácidas y oxidantes. De hecho, se han investigado y comercializado muchos procesos industriales para la síntesis selectiva de compuestos orgánicos como la oxidación de metacroleína, la hidratación de olefinas, la polimerización de tetrahydrofurano, etc.

### 1.8.2. Polioxometalatos en medicina

Los polioxometalatos poseen muchas características que los hacen atractivos en aplicaciones médicas. La principal ventaja es que todas las propiedades de reconocimiento y reactividad de los POM con la macromolécula diana pueden ser

alterados selectivamente. Estas propiedades incluyen, polaridad, potenciales redox, distribución de la carga superficial, forma y acidez.

Sin embargo, existe una desventaja: estos compuestos no son especies orgánicas. En la industria farmacéutica predominan especies orgánicas con bajo peso molecular, por lo que su comercialización resulta complicada. Este hecho se incrementa cuando se habla del tercer mundo, aunque se hayan descubierto fármacos efectivos basados en POM (incluyendo agentes anti tumorales y anti-VIH) resultan muy costosos para este mercado.

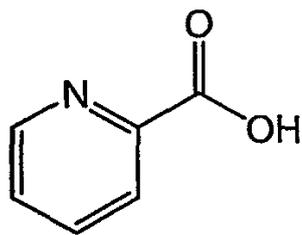
Principalmente los POM poseen actividad como antivirales y antitumorales. Se está desarrollando una tercera aplicación, pero las investigaciones aún son muy escasas. Se trata de actividad antibiótica cuando se combina el POM con antibióticos  $\beta$ -lactámicos.

## **1.9. MATERIALES HÍBRIDOS POLIOXOMETALATO-METALORGÁNICO**

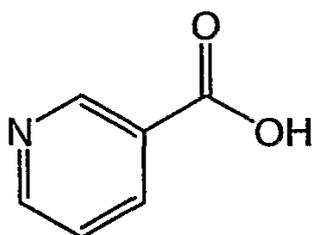
Desde que se ha empezado el desarrollo de materiales híbridos orgánico-inorgánico, la química de los polioxometalos se ha visto muy enriquecida. En los últimos trabajos de investigación es común observar la funcionalización de polianiones con complejos metal-ligando orgánico, de esta manera los complejos actúan como contraiones y se coordinan para formar una entidad molecular con un esqueleto de POM modificado, o unen clústeres en redes extendidas multidimensionales. La inclusión de complejos permite combinar las características de los diferentes componentes del material para obtener estructuras, propiedades o aplicaciones novedosas.

Un ejemplo de estos materiales híbridos fue observado al realizar un tratamiento hidrotermal de la bis(oxazolona) ( $C_{17}H_{23}N_2O_3$ ) junto con sales de cobre y POMs. Como resultado se observó que el compuesto orgánico se descomponía para dar ácido 2-picolínico, y daba como resultado del proceso la formación de compuestos que contenían POM y complejos de cobre picolinato.

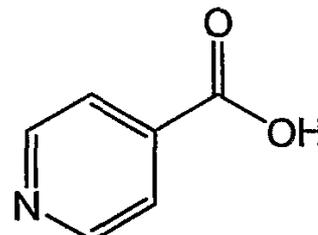
Los ácidos picolínicos son compuestos derivados de la piridina que contienen un grupo carboxílico en posiciones orto, meta o para (Figura 10)



Ácido 2-picolínico



Ácido 3-picolínico



Ácido 4-picolínico

**Figura 10. Isómeros del ácido picolínico.**

Una posible explicación a la ruptura de la bis(oxazolona) la encontramos en el cobre. Ya en el año 1930 Shepard et al. descubrieron que el uso de cobre como mediador estequiométrico era útil para la descarboxilación de compuestos como ácidos halogenados furano-carboxílicos a altas temperaturas. El empleo de cobre tiene poca influencia en la eficiencia de la descarboxilación pero en presencia de ligandos bipyridínicos junto con el cobre y con diversos disolventes la descarboxilación ocurre fácilmente<sup>21</sup>.

## **2. OBJETIVO**

---

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es la síntesis y caracterización del compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$  (**1**). Se trata de un material híbrido inorgánico-metalorgánico que se basa en la interacción del polioxometalato tipo  $\alpha$ -Keggin con los oxígenos orgánicos. Los antecedentes de este trabajo son las investigaciones realizadas por Aroa Pache en su Tesis de Máster en 2010. En ella sintetizó y caracterizó el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ , por lo tanto el objetivo es el estudio del mismo compuesto pero con diferente heteroátomo en el polianión.

La caracterización se llevará a cabo mediante estudio termofractométrico para estudiar el proceso de deshidratación que sufre el compuesto. También se utilizará la difracción de rayos X sobre muestra policristalina.

## **3. EXPERIMENTAL**

---

3.1. SÍNTESIS

3.2. INSTRUMENTAL

## 3.1. SÍNTESIS

### Síntesis de Precursor:

Para la obtención del compuesto de interés (I), se usaron métodos de síntesis clásicos. Como es normal para este tipo de síntesis, el punto de partida es el uso de un precursor a partir del cual se continúa todo el proceso. El precursor utilizado fue el polianión tipo  $\alpha$ -Keggin  $K_4[\alpha\text{-GeW}_{12}\text{O}_{40}]$ . La síntesis de dicho precursor se llevó a cabo mediante el método que propusieron Téze y Hervé en su publicación<sup>22</sup>.

Se disolvió con agitación  $\text{GeO}_2$  (0,59 g, 5 mmol) en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. En otro vaso de precipitados con 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $100^\circ\text{C}$  se disolvió con agitación  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (18,2 g, 55 mmol). A la disolución de wolframato se le añadió HCl 4M (16,5 mL) gota a gota durante 5 minutos con agitación vigorosa. El motivo por lo que la adición haya que hacerla poco a poco es debido a un precipitado blanco que aparece y que se redissuelve con agitación. Una vez se haya añadido todo el ácido se vierte sobre ella la disolución de metasilicato y rápidamente manteniendo la fuerte agitación se añade HCl 4M (5 mL). Se mantiene en agitación y a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Para obtener la sal de potasio se añade KCl sólido (50 g), se filtra el precipitado obtenido y se deja secar.

### Síntesis del compuesto I ( $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ )

Una vez seco el precursor obtenido y comprobado por IR que se trata del compuesto puro, se disolvió (0,1 mol, 0,339 g) en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  con agitación y a temperatura ambiente y se le añadieron 4 gotas de HCl 4 M. En otro vaso de precipitados con 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  se disolvió ácido 2-picolínico (0,2 mmol, 0,026 g) y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,1 mmol, 0,026 g). Las dos disoluciones se dejaron a temperatura ambiente y con agitación durante 30 minutos, tras los cuales se vertió la disolución de picolínico sobre la de polianión y se dejó en agitación durante otros 30 minutos más. Se debe comprobar que el pH está en torno a 1-2 y de no ser así ajustarlo con unas gotas de HCl 4 M.

Finalmente la disolución se deja evaporar lentamente en cristalizadores y tras 3 semanas aparecen cristales que a lupa tienen color azul y forma hexagonal (Figura 11). No es posible realizar XRD del monocristal. El análisis elemental (%) observado para este compuesto es C: 9.68, N: 2.07, H: 1.49. Siendo el calculado teóricamente para ese compuesto C: 10.54, N: 2.05, H: 1.62.

### Síntesis Síntesis del compuesto II

El compuesto II, tal y como se ha comentado anteriormente, posee P (V) como heteroátomo en la parte inorgánica. Por lo tanto, se utilizó como precursor el polianión  $\alpha$ -Keggin  $K_3PW_{12}O_{40}$ . La síntesis se realizó en las mismas condiciones y con la misma estequiometría 1:2:1 (precursor inorgánico : precursor orgánico : precursor metálico).

Tras el tiempo de reposo requerido para la aparición de los cristales, se observó que los cristales obtenidos no son óptimos para su caracterización por difracción de rayos X sobre monocristal.

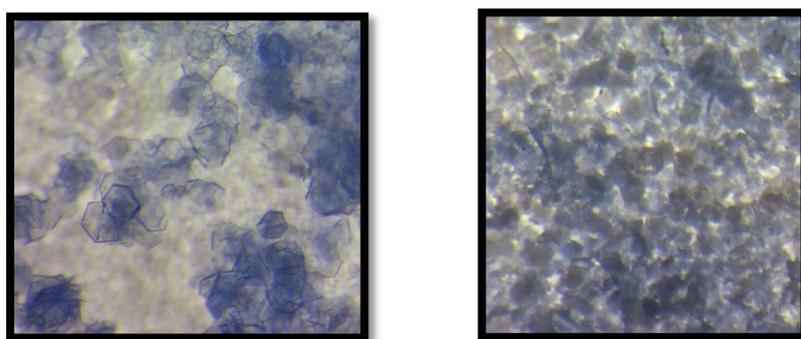


Figura 11. Cristales del compuesto I (izquierda) y del compuesto II (derecha) observados con lupa

### Síntesis con otros precursores metálicos:

Con el objetivo de seguir estudiando el sistema híbrido orgánico-inorgánico construido por bloques de un polianión  $\alpha$ -Keggin completo y un bloque metalorgánico (metal de la primera serie de transición con ácido picolínico como ligando), se intentó la síntesis de nuevos compuestos con diferentes precursores metálicos. En concreto se usaron  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  y  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ .

No se observó la precipitación del compuesto de interés. El precipitado obtenido era incoloro: carecía por lo tanto del color característico que proporcionaría cada metal. Se supone por lo tanto que estos metales no favorecen el encaje de los dos bloques por esta vía sintética, la cual se realiza en condiciones muy moderadas (temperatura ambiente y en condiciones no hidrotermales).

## 3.2. INSTRUMENTAL

### Estudio Vibracional

Tras la síntesis de cada compuesto se realizó como primera prueba analítica un espectro FT-IR para comprobar de un primer vistazo la pureza del compuesto. Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR SHIMADZU FTIR-8400S, midiendo entre 400 y 4000

cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 16 cm<sup>-1</sup> y una acumulación de 20 barridos para cada uno. Las medidas se hicieron preparando una pastilla del compuesto en matriz de bromuro potásico (Aldrich, FT-IR grade)

#### **Análisis Elemental**

Se midió el contenido de C, H y N del compuesto I por microanálisis elemental. Para ello se utilizó un analizador elemental Perkin-Elmer 2400 CHN.

#### **Análisis Termogravimétrico**

El estudio termogravimétrico se realizó en una termobalanza TA Instruments 2960 SDT. Los termogramas han sido llevados a cabo bajo atmósfera de aire sintético, con una velocidad de flujo de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, en un intervalo de temperaturas de 20 a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup>. Para ello se han utilizado cantidades comprendidas entre 15 y 20 mg de muestras cristalinas en crisol de β-alúmina.

#### **Difracción de rayos X sobre muestra policristalina**

Debido a que el compuesto I no se puede medir en monocristal por la baja calidad de sus cristales se decidió realizar una difracción sobre muestra policristalina a temperatura ambiente en un difractómetro Phillips PW 1470 X'Pert de geometría Bragg-Brentano que opera con radiación Cu-K<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ). Las medidas se llevaron a cabo bajo unas condiciones de toma de datos de 40 kv y 40mA en el intervalo angular de 5 a 50° (en 2 $\theta$ ), con un paso de 0.02° y un tiempo de contaje para cada paso de 10 s.

El refinamiento de los parámetros de celda y del perfil de máximos de difracción del compuesto I se llevó a cabo mediante métodos Rietveld aplicando el programa FULLPROF, y en concreto, la opción de refinamiento de perfil completo sin modelo estructural (Patter Matching). Para ello, se partió de los parámetros de celda obtenidos por difracción sobre monocristal del compuesto [Ni(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] isoestructural con el compuesto I.

## **4. RESULTADOS y CONCLUSIONES**

---

4.1. ESTUDIO VIBRACIONAL

4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

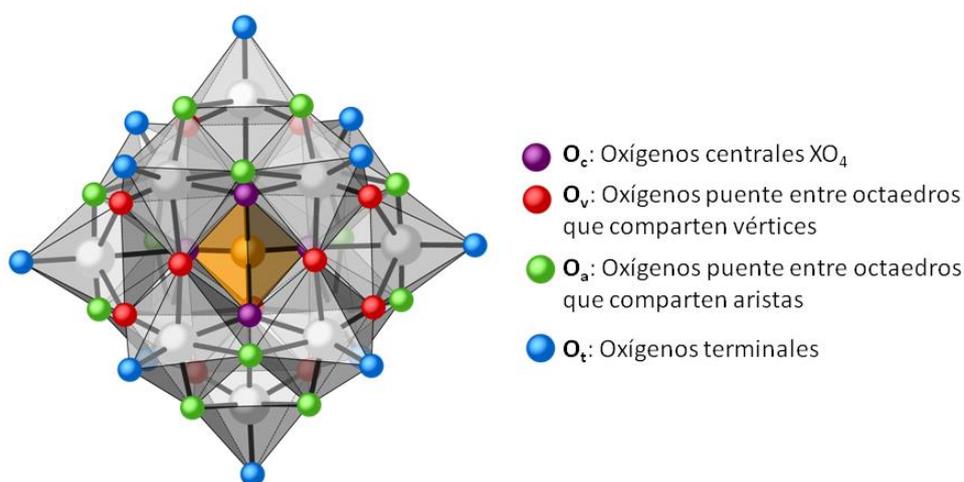
4.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

## 4.1. ESTUDIO VIBRACIONAL

Mediante espectroscopia infrarroja se realizará un estudio vibracional de las bandas más características de los compuestos sintetizados. Existe mucha bibliografía<sup>23</sup> sobre el estudio vibracional de polianiones tipo Keggin. De los estudios citados se deduce que las bandas de los espectros infrarrojos de este tipo de compuestos aparecen a números de onda inferiores a  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta que un polianión Keggin tiene cuatro tipos de oxígeno ( $O_t$ : oxígeno terminal;  $O_a$ : oxígenos de dos octaedros que comparten arista;  $O_v$ : oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice y  $O_c$ : oxígeno perteneciente al tetraedro central; Figura 12), las vibraciones simétricas y antisimétricas de los distintos tipos de enlace M-O se observan en las siguientes regiones:

- A  $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  para la vibración de tensión del enlace X- $O_c$
- B  $1000\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  para la vibración de tensión del enlace M- $O_t$
- C  $900\text{-}770\text{ cm}^{-1}$  para la vibración de tensión del puente M- $O_v$ -M
- D  $810\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  para la vibración de tensión del puente M- $O_a$ -M



**Figura 12. Tipos de átomos de oxígeno existentes en un polianión tipo Keggin**

Las vibraciones que afectan a los átomos  $O_v$  y  $O_a$  tienen cierto carácter esquelético de vibración de torsión. Las bandas correspondientes a las vibraciones citadas experimentan una serie de variaciones en función del tipo de metal M, del heteroátomo X, e incluso del contraión. Así, para un mismo metal M, el cambio de heteroátomo afecta fundamentalmente a las vibraciones de tensión de los enlaces X- $O_c$  y M- $O_t$ , de modo que los números de onda de las bandas asociadas disminuyen sistemáticamente al pasar de P a Si o de P a As. Por otro lado si el catión

es lo suficientemente grande como para mantener separados los aniones, las interacciones electrostáticas anión-anión desaparecen y la frecuencia M-O<sub>i</sub> disminuye.

En la Figura 13 se observa el espectro IR obtenido para el compuesto I. La asignación de cada banda se recoge en la Tabla 7.

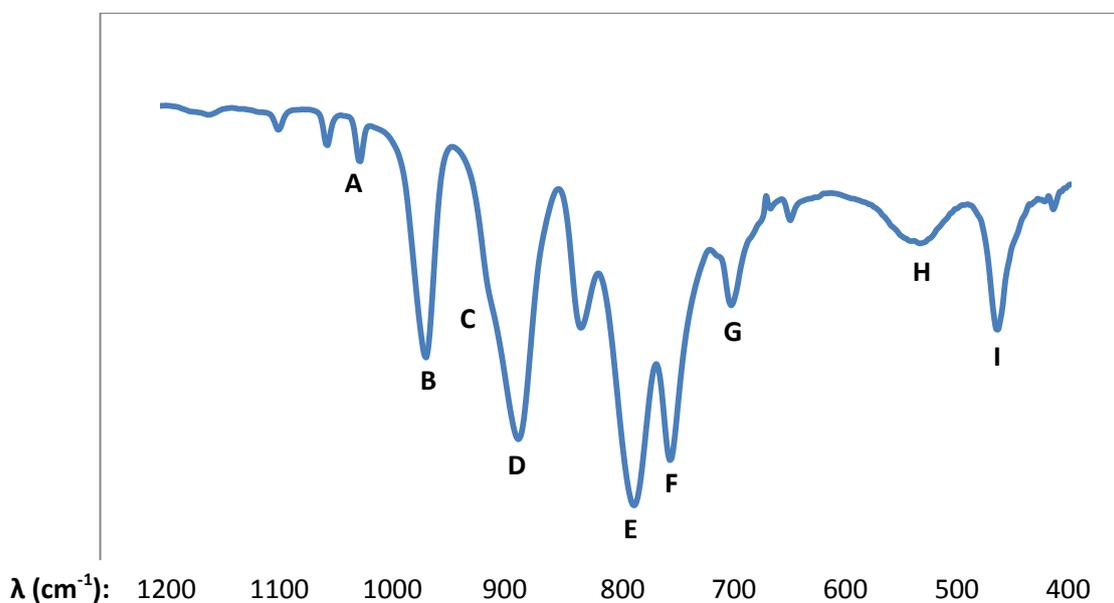


Figura 13. Espectro IR del compuesto I

Tabla 7. Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de bandas para el espectro IR del compuesto I

Asignación	$\lambda_{\text{exp.}} (\text{cm}^{-1})$
<b>A</b> $\nu_{\text{as}} (\text{Ge-Oc}) + \nu_{\text{as}} (\text{W-O}_i)$ anti.	1024 <b>d</b>
<b>B</b> $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_i)$	966 <b>f</b>
<b>C</b> $\nu_{\text{as}} (\text{Ge-Oc}) + \nu_{\text{as}} (\text{W-O}_i)$ sim.	926 <b>h</b>
<b>D</b> $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_\alpha\text{-W})$	885 <b>f</b>
<b>E</b> $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_\alpha\text{-W})$	783 <b>F</b>
<b>F</b> $\nu_{\text{as}} (\text{W-O}_\alpha\text{-W})$	752 <b>f</b>
<b>G</b> $\delta_{\text{ep}} (\text{anillo}) + \delta_{\text{fp}} (\text{C=C-H})$	696 <b>m</b>
<b>H</b> $\delta_{\text{ep}} (\text{W-O}_\alpha\text{W})$	551 <b>d</b>
<b>I</b> $\delta (\text{W-O}_\nu\text{-W})$	463 <b>m</b>
<i>Intensidades de las bandas:</i>	<i>Modos de vibración:</i>
d: débil; m: media; f: fuerte; F: muy fuerte; h: hombro	u: tensión; $\delta$ : deformación; as: antisimétrica; ep: en el plano; fp: fuera de plano

## 4.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico del compuesto I se llevó a cabo bajo las condiciones experimentales descritas en el apartado 3. En la Figura 14 se representan las curvas TGA y DTA para la descomposición térmica de dicho compuesto.

En general la descomposición térmica para este tipo de compuesto sucede en tres etapas que no se encuentran perfectamente definidas. El proceso se inicia con una etapa asociada a la pérdida moléculas de agua, tanto las de hidratación como las de coordinación. Se observa que la deshidratación comienza desde el primer momento en el que se le aplica calor a la muestra (a partir de los 20 °C) y se extiende hasta temperaturas comprendidas entre los 120 y 225 °C.

El proceso continúa con una etapa que se extiende hasta una temperatura superior a los 400 °C, esta transición podría deberse a la combustión de los ligandos orgánicos.

La última etapa presenta una temperatura final de unos 700 °C y está compuesto por un proceso fuertemente exotérmico cuyo máximo DTA se sitúa entre 625 y 680 °C. Según Gamelas y colaboradores<sup>24</sup> podría deberse a la descomposición del intermedio  $GeW_{12}$ , lo que unido a que la combustión de materia orgánica sigue teniendo lugar y que a la eliminación de los cationes potasio, hace que esta etapa conlleve la mayor pérdida de masa parcial.

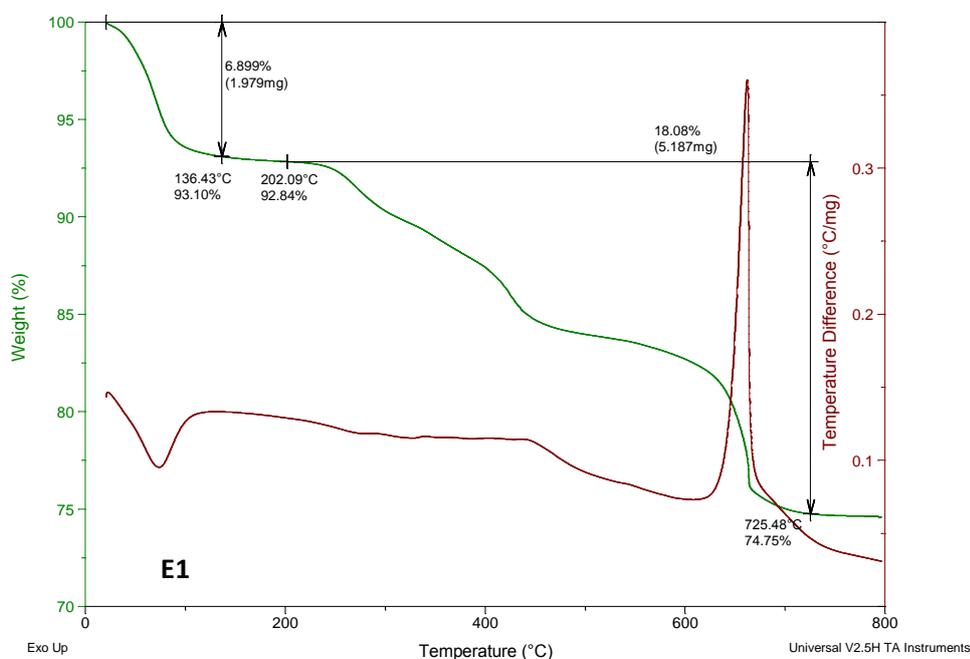


Figura 14. Termograma del compuesto I

Sabiendo que en la primera transición se pierde un 6.899% de masa se puede concluir que el compuesto I está hidratado con 18 moléculas de agua

### 4.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Tal y como se ha comentado anteriormente, la síntesis realizada produjo monocristales de baja calidad incapaces de ser medidos por difracción de rayos X sobre monocristal. Su caracterización se realiza, por lo tanto, mediante una difracción de rayos X sobre polvo cristalino. Puesto que sí que existe medida sobre monocristal del compuesto isoestructural ( $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$ ), es posible realizar una comparación de los dos difractogramas y ver si realmente son isoestructurales.

En la Figura 15 se muestran los difractogramas del compuesto I (JC015) y del compuesto medido en monocristal (AR134). Se observa claramente que presentan los mismos picos, por lo que se queda demostrado que la estructura cristalina del compuesto I es igual que  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$ .

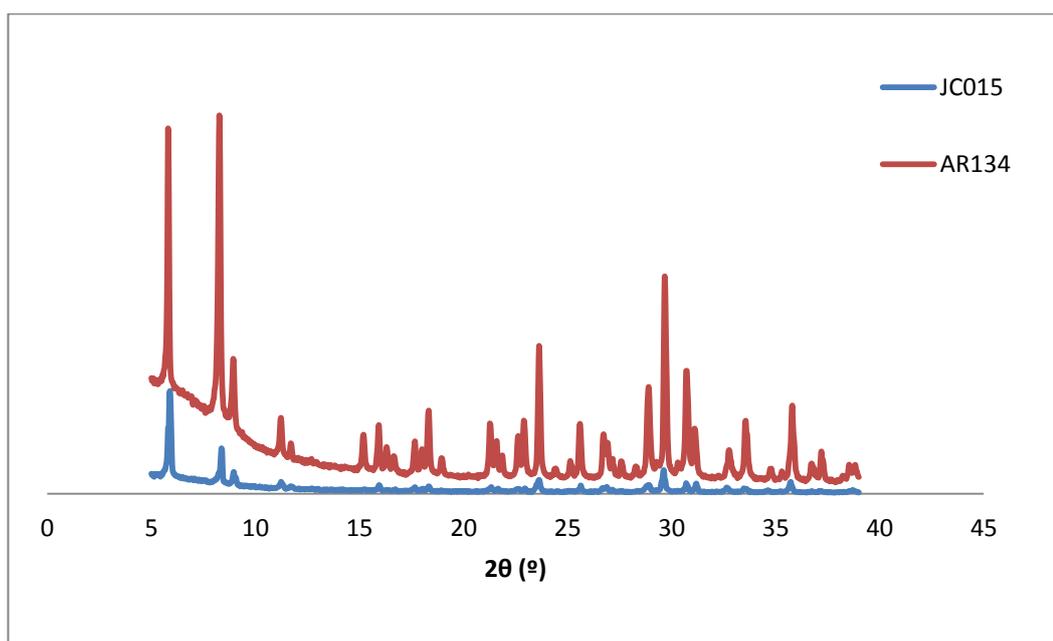


Figura 15. Difractograma de rayos X sobre muestra policristalina a temperatura ambiente.

Del mismo modo que para el compuesto I, se comparó el difractograma realizado sobre muestra policristalina del compuesto II. En la Figura 16 se muestran los difractogramas de los tres compuestos (con heteroátomo de Si, con Ge y con P). Se observa que el difractograma del compuesto II no coincide con los dos anteriores por lo que se puede afirmar que no son isoestructurales. Este hecho tiene lógica debido a que tanto el silicio como el germanio están en el mismo estado de

oxidación (+IV), sin embargo el fósforo se encuentra en un estado de oxidación más alto (+V). Debido a que no se obtuvieron cristales capaces de ser medidos en difracción de rayos X sobre monocristal por esta ruta sintética, por el momento no es posible dar más datos estructurales.

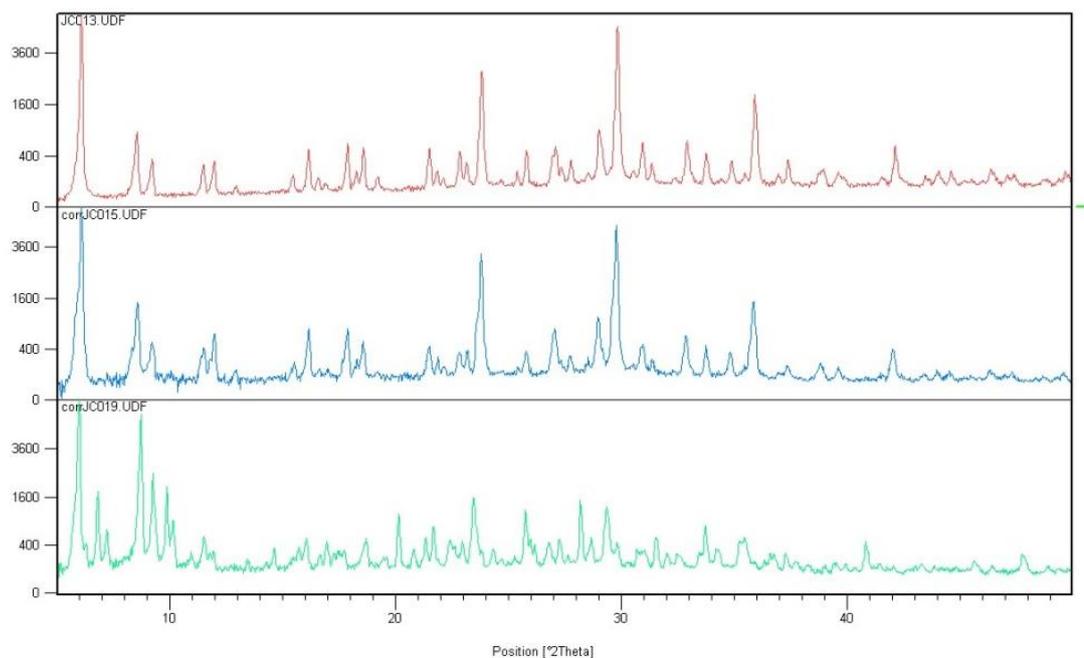


Figura 16. Comparación de los tres difractogramas de rayos X sobre muestra policristalina. Rojo:  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ; azul: compuesto I; verde: compuesto II.

#### 4.3.1. Descripción del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (I)

La estructura cristalina de este complejo tiene carácter netamente bidimensional ya que está formado por capas que se alternan sucesivamente, siguiendo esta secuencia:



A consecuencia de la configuración que toma el complejo de níquel en el que los oxígenos del ácido carboxílico se orientan en la misma dirección, se crea una parte hidrofílica en los planos  $z_{1/4}$ ,  $z_{1/2}$  y  $z_{3/4}$ . Como se estudiara más adelante la deshidratación de este compuesto fuerza a que los parámetros de red de la celdilla unidad varíen, en concreto, sucede una disminución del parámetro c.

En las Figuras 17 y 18 se puede observar representaciones del empaquetamiento cristalino del compuesto.

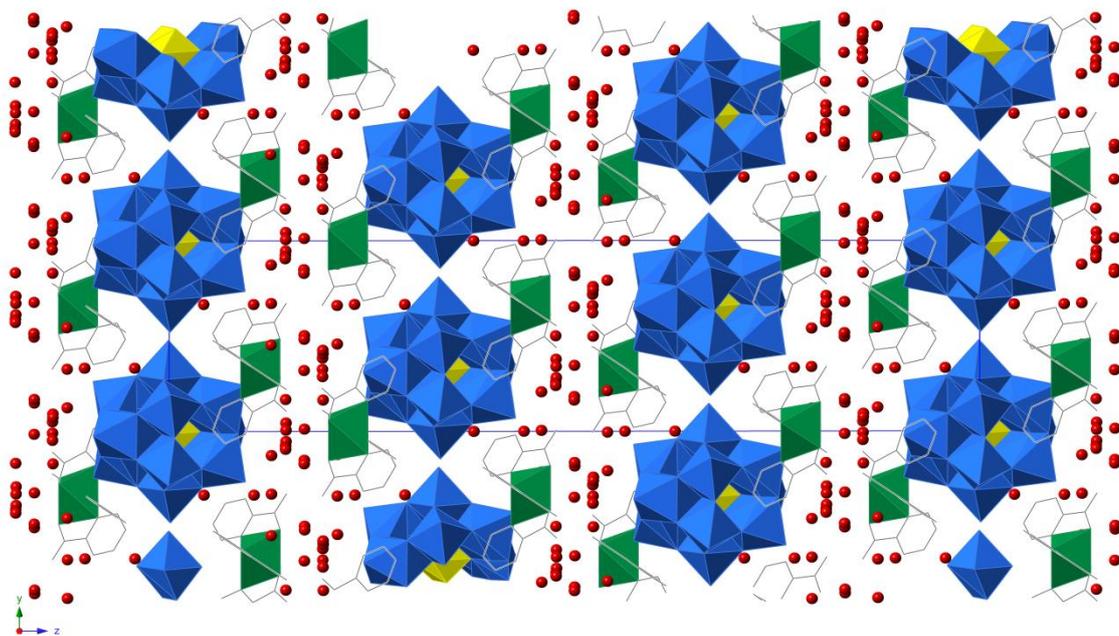


Figura 17. Empaquetamiento Cristalino del compuesto I a largo del eje x

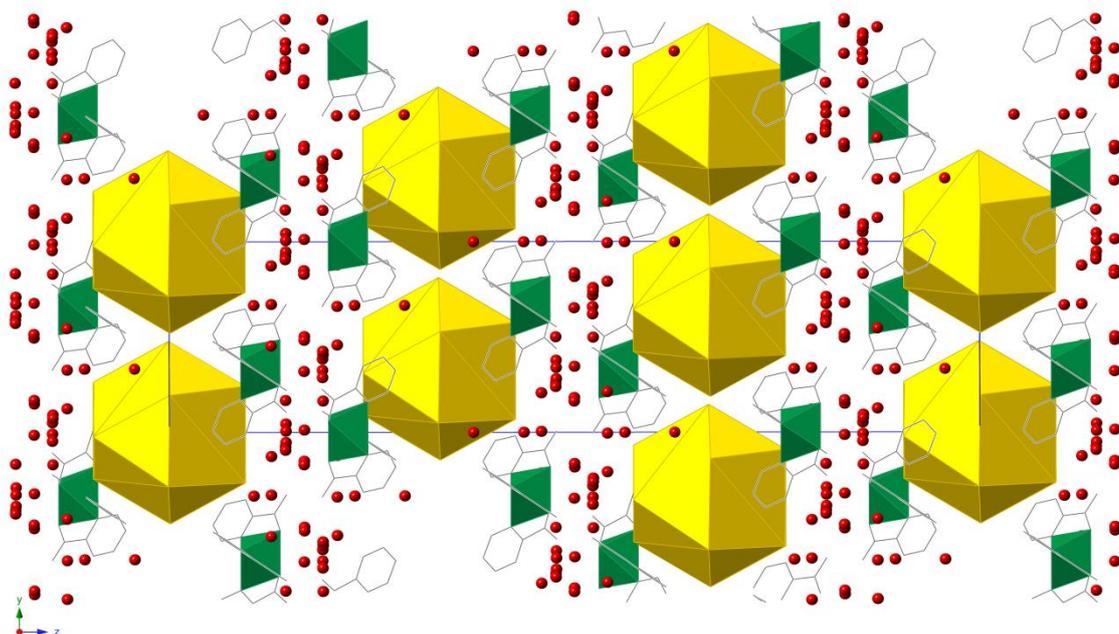
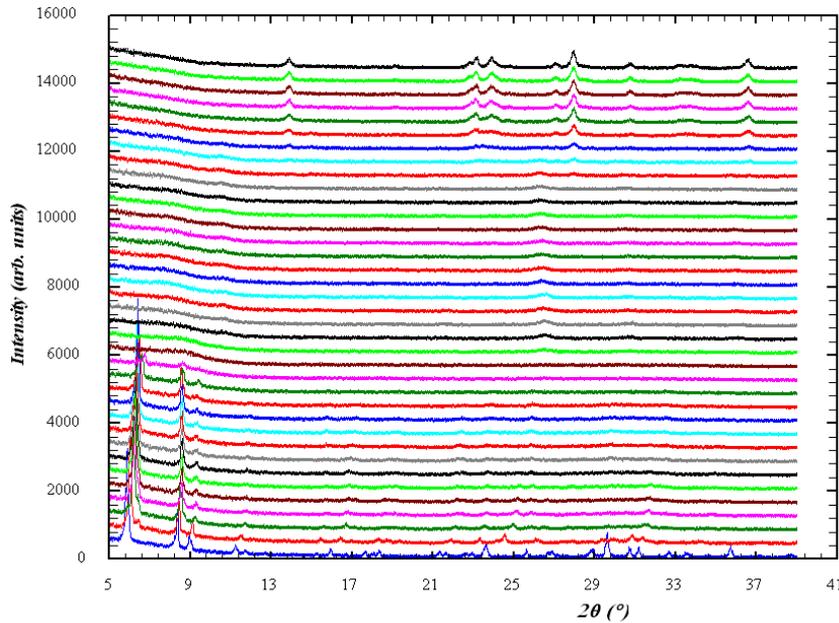


Figura 18. Empaquetamiento Cristalino del compuesto I a lo largo del eje y.

#### 4.3.2. Estudio termogravimétrico del compuesto I

Se realizó un análisis termogravimétrico del compuesto I, el cual consiste en realizar una difracción de rayos X sobre muestra policristalina a diferentes temperaturas. En esta ocasión el análisis se llevó a cabo desde una temperatura inicial de 30 °C

hasta una temperatura final de 750 °C, realizándose un total de 37 mediciones difractométricas. En la Figura 19 se han representado todas las medidas.



**Figura 19. Representación de los 37 termodifractogramas realizados a diferentes temperaturas.**

En los primeros difractogramas se observan dos picos característicos ( $2\theta = 5.82$  y  $2\theta = 8.42$  aproximadamente) que corresponden a un espacio interplanar ( $d_{hkl}$ ) de 15.15 y 10.48 respectivamente (índices de Miller [003] y [011]) que se van desplazando a valores más altos de  $2\theta$  a medida que aumenta la temperatura. Tal y como se ha concluido gracias a la termogravimetría, la pérdida de agua se produce desde el primer momento en el que se empieza a calentar la muestra y esta pérdida de agua supone un cambio en los parámetros de red. Gracias a estos datos, y sabiendo que se trata de una celda hexagonal, es posible estudiar la disminución que se da en el parámetro  $c$  de la estructura cristalina como consecuencia de la pérdida de agua.

Gracias a la Ley de Bragg (Ecuación 4) es posible calcular el espacio interplanar a cada temperatura:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Ec. 4}$$

Siendo  $n$  un número entero (en este caso 1) y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X (puesto que la radiación X utilizada es la correspondiente a la raya  $K\alpha$  del cobre, la longitud de onda es de 1.5418 Å).

Una vez obtenidas las distancias entre planos [003] y [011] es posible calcular los parámetros de red para una celda hexagonal según la ecuación 5:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{a^2} \quad \text{Ec. 5}$$

Resolviendo y simplificando para cada plano se obtiene la ecuación con la que se puede calcular el parámetro  $c$ , usando el desplazamiento interplanar [003] (Ecuación 6) y posteriormente el parámetro de celda  $a$ , usando el  $d_{011}$  y el parámetro  $c$  (Ecuación 7):

$$c = 3 \cdot d_{003} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\frac{1}{d_{011}^2} = \frac{4}{a^2} + \frac{1}{c^2} \quad \text{Ec. 7}$$

En la Tabla 8 se recogen los valores de los parámetros de celdilla unidad  $a$  y  $c$  calculados por las ecuaciones anteriores. Se observa claramente la disminución progresiva del parámetro  $c$ . Por el contrario, el parámetro  $a$  apenas sufre cambios. Esto es debido a que las moléculas de agua se sitúan en el eje  $z$  y la estructura tiene una geometría bidimensional organizada en láminas o capas.

**Tabla 8. Valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  a diferentes temperaturas.**

Temperatura (° C)	$c$ (Å)	$a$ (Å)
30	44.9	12.6
50	43.7	12.5
70	42.5	12.4
90	42.3	12.2
110	42.3	12.2
130	42.1	12.2
150	42.1	12.2
170	41.9	12.2
190	41.9	12.2
210	41.6	12.3
230	41.2	12.3
250	41.0	12.3
270	40.0	12.2

A partir de 270 °C se observa un cambio en la forma del difractograma, esto es debido a que ha habido un cambio de fase en el compuesto. Una vez superada la barrera de los 600 °C, hay otro cambio de fase que corresponde a la descomposición del polioxometalato, quedando únicamente los óxidos metálicos.

## **5. CONCLUSIONES**

---

El método de síntesis clásico sigue resultando ser una vía válida para la síntesis de materiales híbridos inorgánico-organometálicos novedosos, constituidos por polioxometalatos y entidades organometálicas. Sin embargo, este método de síntesis no ha sido útil para obtener el compuesto en forma de monocristal.

La espectroscopia infrarroja constituye una técnica válida para una caracterización inicial de este tipo de materiales híbridos, ya que los espectros se encuentran claramente diferenciados en una región metalorgánica (entre 4000 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ ).

El  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  tiene un carácter bidimensional ya que está formado por capas que se alternan sucesivamente siguiendo un orden de POM-Ni(2-pic)-POM.

El estudio termodifractométrico ha demostrado que la deshidratación del compuesto da lugar una disminución del parámetro de celdilla  $c$ , debido a que las moléculas de agua se sitúa en capas perpendiculares al eje  $z$ . Por su parte, el parámetro  $a$  apenas sufre cambios.

## **6. BIBLIOGRAFIA**

---

- 
- <sup>1</sup> Gass, I.G., *Introducción a las ciencias de la tierra*. Reverte. **1980**, 49
- <sup>2</sup> Castillo, F. E, *Agrometeorología*. Mundi-Prensa Libros. **2001**, 25
- <sup>3</sup> Pope, M. T.; Müller, A.;. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1991**, 30, 34-48
- <sup>4</sup> Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1826**, 6, 369.
- <sup>5</sup> Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908.
- <sup>6</sup> Evans, H.T.; *Perspect. Struct. Chem.* **1971**, 4, 1
- <sup>7</sup> Pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34
- <sup>8</sup> a) Pope, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, **1994**; b) Pope, *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self- Assembly to Applications*, Kluwer, **2001**; c) Yamase, *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Kluwer, **2002**.
- <sup>9</sup> a) Müller, C. R. *Acad. Sci. Paris, Chim.* **1998**, 297; b) Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 34, 5053; c) Long, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9815; d) Cronin, *Chem. Soc. rev.* **2012**, 41, 7325; e) Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 10-11, 1555.
- <sup>10</sup> Kozhevnikov, I.V., Matveev, K. I., *Appl. Catal*, **1983**, 5, 135
- <sup>11</sup> Dawson, B., *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 113-126.
- <sup>12</sup> Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. **1983** Ed. Springer.
- <sup>13</sup> Evans, H.T.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1948**, 70, 1291-1292
- <sup>14</sup> Kozhenikokov, L. V., Marveev, K.I.; *Russ. Chem. Rev*, **1982**, 51, 811-825
- <sup>15</sup> Souchay, P.; *Ions Mineraux Condenses*. Ed. Masson, Paris (1969)
- <sup>16</sup> Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Ed. Springer, Berlin (1983) 18
- <sup>17</sup> Pope, M. T., *Inor. Chem.*, **1972**, 71, 365-386
- <sup>18</sup> Kepert, D. L., *Inor. Chem.*, **1968**, 8, 1556
- <sup>19</sup> a) Baker, L.C. W., *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, **1961**, 604. b) Baker, L. C. W.; Grochowski, J.; Mukherjee, H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 3274
- <sup>20</sup> Kozhevnikov, I. *Chem. Rev.* **1998**, **98**, 171-198
- <sup>21</sup> Manjolinho, F., Lukas, J., B. A. Khan, an N. Rodriguez. Microwave-Assisted Cu-Catalyzed Protodecarboxylation of Aromatic Carboxylic Acids. *J.Org. Chem.* **2009**, 79, 2620-2632
- <sup>22</sup> Tézé, A., Hervéa, G., Lyon, R. G., *Inorg. Synth.* **1990**, 93
- <sup>23</sup> Buckley, *Coord. Chem, Rev* **1985**, 65, 167
- <sup>24</sup> Gamelas, J. A. F. et al *J. Coord. Chem.* **2001**, 54, 35