

## MATERIALES POLIMÉRICOS BASADOS EN POLIOXOTUNGSTATO, POLIOXOMOLIBDATO Y SUBUNIDADES METAL-ORGÁNICAS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Carlos J. Malavé<sup>1</sup>, Gustavo Liendo Polanco<sup>1\*</sup>, Reinaldo Atencio F.<sup>2</sup>, Alexander O. Briceño<sup>3</sup>, Edward E. Avila<sup>3</sup>

1: Laboratorio de Nuevos Materiales. Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Sucre. Av. Universidad, Cerro Colorado. Cumaná 6101, Venezuela

2: Centro de Investigación y Tecnología de Materiales. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC-Zulia) Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

3: Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Km 11 Carretera Panamericana, Altos de Pipe, Caracas 1020-A, Venezuela.

\* e-mail: [gliendo@udo.edu.ve](mailto:gliendo@udo.edu.ve)

### RESUMEN

Se sintetizaron bajo condiciones hidrotérmicas y caracterizados por difracción de rayos X de cristal único, IR-TF y análisis elemental dos compuestos híbridos. El compuesto **1** ( $[[\text{NH}_4]_2\{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{en})_2\}][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ ), consiste en apilamientos de redes poliméricas 2D. La red de polímero en **1** se extiende a través de enlaces de coordinación entre los grupos oxo periféricos del *cluster* paradodecatungstato B y complejos metal-orgánicos,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . La estructura cristalina del compuesto **2** ( $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ) consiste en cadenas de polímeros, 1D de complejos de coordinación,  $[\text{Ag}(4,4'\text{-bipi})_3\text{H}_2\text{O}]$ , conectadas a través de átomos oxígeno terminales de *cluster* de  $\beta$ -octamolibdato, generando una red 3D.

*Palabras Claves:* Materiales híbridos, paradodecatungstato B,  $\beta$ -octamolibdato, polímeros de coordinación.

### POLYMERIC MATERIAL BASED ON POLYOXOTUNGSTATE, POLYOXOMOLIBDATE AND METAL-ORGANIC SUB-UNITS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

#### ABSTRACT

Two hybrid compounds were synthesized under hydrothermal conditions and characterized by single crystal X-ray diffraction, FT-IR and elemental analysis. Compound **1** ( $[[\text{NH}_4]_2\{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{en})_2\}][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ ) consists of 2D polymer framework stacks. The polymer framework in **1** extends through coordination bonds between the peripheral oxo groups of the paradodecatungstate B cluster and metal-organic complexes  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . Crystalline structure of compound **2** ( $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ) consists of 1D polymeric chains of coordination complexes,  $[\text{Ag}(4,4'\text{-bipi})_3\text{H}_2\text{O}]$ , connected through terminal oxygen atoms of  $\beta$ -octamolybdate cluster, resulting in a 3D network.

*Keywords:* Hybrid Materials, paradodecatungstate-B,  $\beta$ -octamolybdate, coordination polymers

### 1. INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de nuevos materiales basados en polioxometalatos se ha orientado, fundamentalmente, a la modificación y/o funcionalización de la superficie de los *cluster* aniónicos con el objeto de ajustar o incrementar una propiedad específica. El hecho conocido de que los polioxometalatos exhiben un amplio rango de composición y una considerable diversidad estructural [1-3], ha incentivado su empleo en varias estrategias de síntesis [4,5]. En este trabajo explotamos el potencial de la síntesis hidrotérmica en la preparación de dos nuevos materiales híbridos de diferente dimensionalidad basados en un octamolibdato, un dodecatungstato y complejos de coordinación de metales de transición.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis

#### 2.1.1 Consideraciones generales:

Los sustratos de partida se mezclaron bajo agitación magnética durante cinco minutos en un recipiente de Teflón® de 23 ml. El envase de teflón se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se cerró herméticamente. Posteriormente, el reactor se introdujo en una estufa a una temperatura y durante un tiempo preestablecido.

#### 2.1.2 Síntesis de $[\{Cu(OH_2)(2,2'-bipi)\}\{Cu(2,2'-bipi)\}_2W_6O_{21}] \cdot 4H_2O/n$ (1)

Para la síntesis del compuesto 1 se mezclaron 18.6 mg de  $CuCl_2$  (0.138 mmol), 21.5 mg de bipi (0.138 mmol), 153.7 mg de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (0.466 mmol) y 8 ml de  $H_2O$  (0.444 mol). El pH de la mezcla inicial se ajustó entre 5 y 6 con HCl concentrado. La mezcla de reactantes se calentó entonces a 140 °C por cinco días. El compuesto 1 se obtuvo como cristales con forma de agujas finas color violeta claro con un rendimiento de 10,7% basado en Mo. Análisis elemental, Calc. (Exp.): C 5,04 (5,23); H 2,43 (2,21); N 6,61 (5,71) %. IR (pastilla de KBr,  $cm^{-1}$ ): 3406 (m);  $\nu(H-O)$ ; 3319 (m)  $\nu(H-N)$ ; 3220 (f)  $\nu(H-N)$ ; 2945 (d)  $\nu(H-C)$ ; 2877 (d)  $\nu(H-C)$ ; 1635 (h)  $\delta(H-O-H)$ ; 935 (m)  $\nu(W-O_T)$ ; 872, 839 (f)  $\nu(W-O_V-W)$ ; 744 (f) 839 (W-O<sub>L</sub>)

#### 2.1.3 Síntesis de $[Ag_4Mo_8O_{26}(4,4'-bipi)_6(H_2O)_2]/n$ (2)

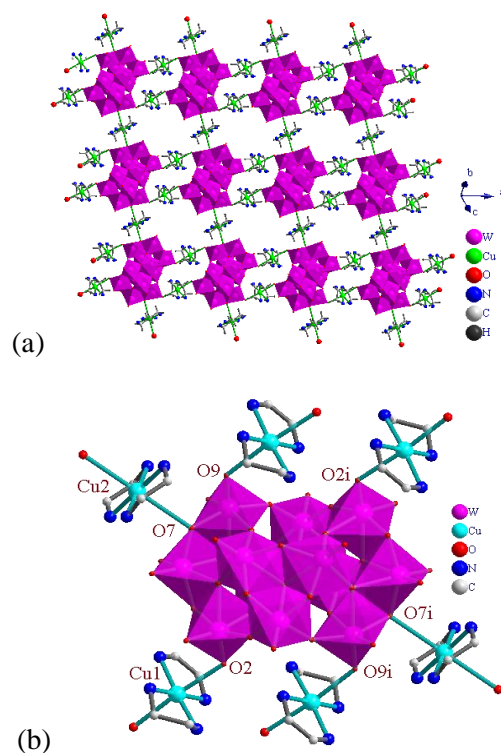
La mezcla de reacción para la síntesis del compuesto 2 se preparó, mezclando 0,0510 g (0,30 mmol) de  $AgNO_3$ , 0,0889 g (0,57 mmol) de 4,4'-bipiridina y 0,1015 g (0,09 mmol) de  $(NH_4)_3[FeMo_6O_{24}H_6]$ , el pH de la suspensión obtenida fue de 4,5. La mezcla de reacción se calentó a 180 °C por un periodo de 7 días. El compuesto 2 se obtuvo, como cristales con morfología de bloques irregulares de color ámbar con un rendimiento de 30,0% basado en Mo. Análisis elemental, Calc. (Exp.): C 27,86 (22,814); H 1,85 (1,51); N 6,50 (6,33) %. IR (pastilla de KBr,  $cm^{-1}$ ): 3420 (f)  $\nu(H-O)$ ; 3290 (m)  $\nu(H-N)$ ; 2890 (m)  $\nu(H-C)$ ; 1620 (m)  $\delta(H-O-H)$ ; 1430 (f)  $\nu(C=N)$ ; 1400 (f)  $\nu(C=C)$ ; 950 (f)  $\nu(Mo-OT)$ ; 879 (f)  $\nu(Mo-O_V)$ ; 798 (f)  $\nu(Mo-O_L)$

### 2.2 Caracterización

La toma de datos de intensidad se realizó usando un difractómetro de cuatro círculos Rigaku AFC7S equipado con un detector de área bidimensional, operando con radiación Mo  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) monocromada por un cristal de grafito. Las estructuras cristalinas se resolvieron por Métodos Directos. Todos los átomos exceptuando los átomos de hidrógeno fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se refinaron manteniendo constante el parámetro anisotrópico ajustado a  $1.2 \times U_{eq}$  del átomo al que se hallaban enlazados Este análisis elemental se realizó utilizando un analizador EA1108 CHNS-O (Fisons Instrument), provisto de una columna cromatográfica Porapak (PQS) y un detector de conductividad térmica. Para registrar los espectros de IR, las muestras se prepararon con pastillas de KBr y se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 Smart OMNI-Transmission.

## 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El compuesto 1 reveló que el compuesto cristaliza en el sistema triclinico con grupo espacial  $P-1$ . El arreglo cristalino del compuesto 1 está constituido por cadenas poliméricas de complejos de coordinación 2D (Figura 1a), en las cuales el bloque de construcción es un cluster de paradodecatungstato B,  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ , “decorado” con complejos,  $[Cu(en)_2]^{2+}$  (figura 1b).



**Figura 1.** (a) Red polimérica 2D en el compuesto **1**. (b) Bloque de construcción molecular en el compuesto **1**.

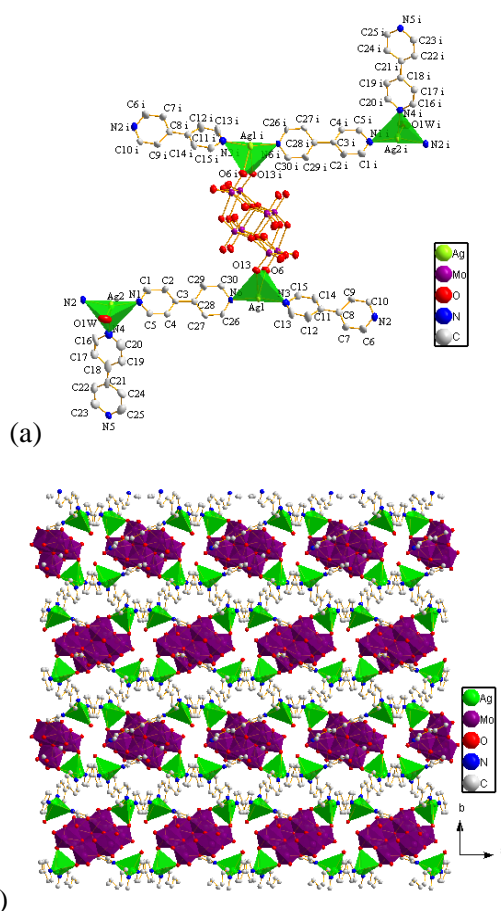
La estructura del compuesto **1** es topológicamente similar a la reportada para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{en})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  [6], el cual fue sintetizado empleando  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  como reactivo precursor de la estructura del paradodecatungstato B, y condiciones de síntesis distintas a las empleadas en esta investigación.

El compuesto **2** cristaliza en el sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/n$ . En el bloque de construcción molecular del compuesto **2**, el *cluster*,  $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , actúa como un ligando puente entre cadenas 1D de polímeros de coordinación,  $[\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{n4+}$ , (Figura 2a). El arreglo extendido de **2** está constituido por redes bidimensionales,  $[\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , que se interpenetran para generar un arreglo tridimensional. La Figura 2b muestra la estructura cristalina extendida del compuesto **2**. Se observa un arreglo alternado de capas del polímero de coordinación,  $[\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{n4+}$ , y capas del polioxoanión,  $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ . Así, el empaquetamiento cristalino se puede considerar como un arreglo de capas alternadas en la secuencia ABAB...AB que se apilan a lo largo del eje cristalográfico *b*.

La estabilización del ensamblaje supramolecular del compuesto **2** se ve incrementada debido a las múltiples interacciones  $\pi\text{-}\pi$  cara-cara entre los anillos de biperidina presentes en la estructura

#### 4. CONCLUSIONES

La síntesis exitosa de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, 2D y 3D, demuestran el potencial del método hidrotérmico de síntesis para combinar precursores orgánicos e inorgánicos en arquitecturas cristalinas novedosas. En análisis del empaquetamiento cristalino de los compuestos preparados evidenció la presencia de extensas redes de interacciones supramoleculares de enlace de hidrógeno y  $\pi\text{-}\pi$ , que evidencia el importante rol que tienen este tipo de contactos en la estabilización de la estructura cristalina de los compuestos.



**Figura 2.** (a) Bloque de construcción molecular de la red 2D en el compuesto **2**. (b) Arreglo extendido de la estructura cristalina del compuesto **2** en el plano *ab*. Código de simetría: (i)  $-1-x, -y, -z$

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen por el financiamiento de la presente investigación al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente a través del proyecto No CI 02-010201-1898-14 y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) a través del proyecto LAB-97000821. Adicionalmente agradecen a la Licenciadas Teresa González, *M. Sc.* y Liz Cubillan por su asistencia técnica en la toma de datos de intensidad y los espectros de IR-TF, respectivamente.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Long, D.-L., Burkholder, E., Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.*, 2007; 36: 105–121.
- [2]. Pope, M. T. *Polyoxo Anions: Synthesis and Structure*. En J. A. McCleverty and T. J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination chemistry II*, Amsterdam: Elsevier, 2003, Vol 4, p. 635-678.
- [3]. Pope, M. T., Müller, A. *Polyoxometalates: from platonic solid to anti-retroviral activity*, The Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1994
- [4]. Dey, C., Das, R., Pachfule, P., Poddar, P., Banerjee, R. *Crystal Growth & Design*, 2011; 11: 139-146
- [5]. Liu, B., Yang, J., Yang, G.C., Ma, J.F. *Inorg. Chem.*, 2013; 52: 84–94
- [6]. Lisnard, L.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Marrot, J., Sécheresse, F. *Inorganica Chimica Acta*, 2004; 357: 845-852