Humanidades, Tecnología y Ciencia, del Instituto Politécnico Nacional
Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título: 04-2010-0326124-14000-203 ISSN: 2007-1957

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE 12-TUNGSTOSILICATOS DE ALUMINIO Y DE GALIO

Garry Zaxárovich Kaziev
Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Moscú, Federación Rusa
gkaziev@mail.ru

Anna Fédorovna Stepnova
Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú, Federación Rusa
sofar_annas@mail.ru

Saúl Holguín Quiñones
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX
hoqs41@gmail.com

Leticia Andrea Morales Sánchez
Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería e Industrias extractivas
lamoraless@outlook.com

Anahí Martínez Sánchez
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX
ann.mtzsan@gmail.com

Resumen

Fueron sintetizados y caracterizados los heteropolicompuestos (HPC) dodecatungstosilicato de aluminio $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$ y dodecatungstofosfato de galio $Ga_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$. Estudiados por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y termogravimetría. El HPC de aluminio cristaliza en la estructura triclínica; parámetros de la celda: a=13.166, b=13.588, c= 14.050Å; α= 90.86, β=103.98, γ=105,23°; V=2345.15Å^3. El HPC de galio cristaliza en la estructura triclínica a=13.001, b=13.865, c= 13.952Å; α= 90.52, β=101.74, γ=108.07°; V=2333.86.15Å^3 Los espectros IR de los HPC fueron interpretados por grupos de bandas y son coincidentes entre sí. La pérdida de masa se efectúa por etapas con un comportamiento similar entre sí.

Palabras clave: Polioxometalatos, heteropolisilicatos, aluminio, galio.

Los heteropolicompuestos (HPC) son compuestos de coordinación con estructuras heteropolianiónicas (HPAn) complejas de carácter singular y propiedades diversas (Hill, 1998).

El propósito de este trabajo consiste en sintetizar dos nuevos heteropolicompuestos: 12-tungstosilicato de aluminio y 12-tungstosilicato de galio.

La dilucidación de la estructura de los heteropolicompuestos y, consecuentemente, la interpretación teórica sobre sus propiedades fisicoquímicas ha cambiado durante este tiempo. La síntesis de compuestos inorgánicos, utilizando heteropolianiones (HPAn) como bloques de nanoconstrucción, es muy atractiva, ya que permite implementar un gran número de funciones potencialmente significativas en áreas tan diversas como catálisis (Streb, et al 2019, Afshari, et al ,2022); magnetismo molecular (García, 2021), semiconductores (Sánchez, 2024); fotoquímica (Egusquiza, 2012) ; medicina (Pope and Muller, 2012); química nuclear (Menéndez, 2020); pigmentos (Roncero, 2024); detección de materiales mesoporosos (Belandria et al, 2010), materiales anticorrosión (Changobain, 2024) por mencionar algunos.

Metodología.

Las perspectivas de un uso generalizado de los HPC cristalinos se deben a la presencia de propiedades que son importantes desde un punto de vista práctico, como la actividad catalítica, la conductividad de protones y la capacidad inhibidora. Estas propiedades se obtienen en condiciones de temperaturas relativamente altas para los hidratos cristalinos. En este sentido, el uso de los HPC requiere información detallada sobre el análisis elemental, estructura, comportamiento vibracional de enlaces en la molécula, estabilidad térmica: características cuantitativas de los procesos de deshidratación y descomposición.

La composición de los compuestos sintetizados se confirmó mediante análisis químico, el cual se realizó según los métodos (Hillebrand y Lendel, 1966) para los elementos Al, Ga, Si, W, y agua.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de los HPC se llevó a cabo en un difractómetro automático Enraf-Nonius CAD-4 (radiación MoKα, $\lambda = 0{,}71073$ Å, filtro β), a temperatura ambiente. Todos los cálculos se realizaron utilizando los programas del complejo SHELX97.

El análisis de fases de rayos X (XRF) se llevó a cabo en difractómetros automáticos URD-63 y Stoe IP utilizando radiación CuKα. El registró se realizó mediante escaneo punto por punto. Durante el proceso de registro, la muestra preparada sobre un sustrato de cuarzo se giró para eliminar la influencia de la estructura. Los patrones de rayos X resultantes se analizaron utilizando los programas PROFIT y WinPlot para separar multipletes complejos y encontrar las posiciones angulares exactas y las intensidades de los reflejos individuales. Los parámetros cristalográficos se calcularon utilizando los programas TREOR.

Humanidades, Tecnología y Ciencia, del Instituto Politécnico Nacional
Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título: 04-2010-0326124-14000-203 ISSN: 2007-1957

Para detectar el tipo de vibraciones en los compuestos sintetizados, se registraron los espectros IR en un espectrofotómetro Perkin-Elmer en el rango de frecuencias 400-4000 cm^{-1}. Las muestras se tomaron en vaselina o tabletas de bromuro de potasio.

Para estudiar el comportamiento térmico de los compuestos sintetizados, se realizó el análisis termogravimétrico en un equipo Paulik-Erdei-Paulik Q-1500 en el rango de temperaturas 20 - 1000°C, velocidad de calentamiento 10 grados/min. Como estándar: óxido de aluminio calcinado.

Análisis de resultados y discusión.

La síntesis de los HPC de aluminio y de galio se efectuó mezclando una solución de ácido tungstosilícico y cloruro de aluminio (o de galio) en proporción equimolar bajo agitación a 70°C durante dos horas, después de lo cual la solución se dejó evaporar a 40°C hasta detectar la formación de cristales incoloros por evaporación a 25°C.

Tabla 1. Datos del análisis químico de los HPC $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

	Al_2O_3	P_2O_5	WO_3	H_2O
% teór.	2,24	1,98	91,81	3,97
% exp.	2,16	1,81	92,20	3,83

Tabla 2. Datos del análisis químico de los HPC $Ga_4\ [SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

	Ga_2O_3	P_2O_5	WO_3	H_2O
% teór.	4,05	1,95	90,12	3,88
% exp.	3,96	2,18	89,85	4,01

Análisis de difracción de rayos X.

La estructura contiene cationes, heteropolianiones aislados $[SiW_{12}O_{40}]^{3-}$ y moléculas de agua de cristalización. La estructura del HPAn $[SiW_{12}0_{40}]^{3-}$ se muestra en la figura1. En el centro del HPAn hay un núcleo tetraédrico (PO_4) rodeado por doce octaedros WO_6 formando triadas $W_3\ O_{13}$ cada una de las cuales se enlaza con un oxígeno al átomo de silicio que se encuentra en un entorno tetraédrico de átomos de O(1), O(2), O(3) y O(38), cada uno de los cuales funge como puente $O_{\mu 4}$ también está unido covalentemente a tres átomos de W. El poliedro de coordinación del silicio es un tetraedro casi ideal: la distancia promedio Si-O es 1,623 Å, el ángulo promedio O-Si-O es 109,28°

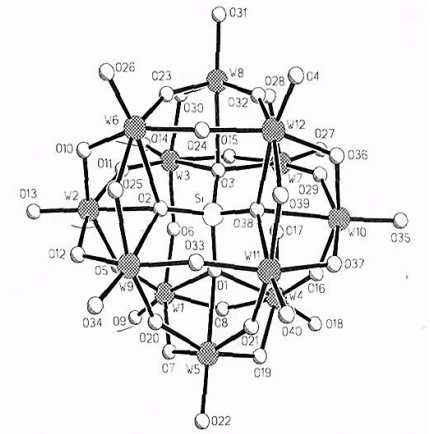
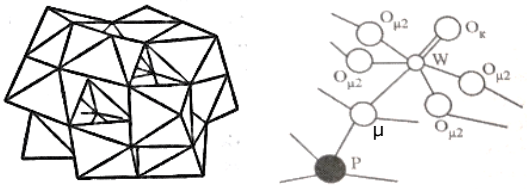


Figura 1. Estructura del heteropolianión $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$

El heteropolianión (HPAn), construido a partir de 12 octaedros $\{WO_6\}$, formando cuatro grupos o triadas o bloques $\{W_3O_{13}\}$ donde cada uno se forma por tres octaedros WO_6 unidos entre sí por aristas comunes. Cada tríada $\{W_3O_{13}\}$ está enlazada a un oxígeno del tetraedro PO_4 y a otras dos tríadas mediante aristas comunes (Figura 2). Cada uno de los doce átomos de tungsteno se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado de oxígenos.

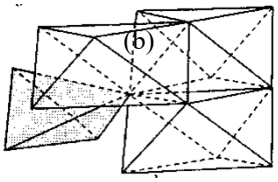
Humanidades, Tecnología y Ciencia, del Instituto Politécnico Nacional
Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título: 04-2010-0326124-14000-203 ISSN: 2007-1957

Los átomos de W se desplazan en el plano ecuatorial de sus octaedros hacia los átomos de oxígeno terminales. La esfera de coordinación



de cada átomo de tungsteno incluye seis átomos de oxígeno ubicados a distancias: corta al átomo de oxígeno terminal (O_t) (distancia promedio 1.685 Å), y la distancia al átomo de oxígeno $O_{\mu 4}$ (2.440 Å) y cuatro de longitud intermedia a los átomos de oxígeno $O_{\mu 2}$ (1,904 Å), pertenecientes a dos W-octaedros WO_6 (Figura 1).

Figura 2. Esquema de la estructura del HPAn $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (a), el fragmento W_3O_{13} (b), conexión del octaedro WO_6 con el heteroátomo Si (c).



Análisis de fases de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X se indexaron seleccionando compuestos isoestructurales (Dutov, 2004). La comparación de los patrones de difracción de rayos X, permitió concluir que los compuestos sintetizados no contienen posibles impurezas y son isoestructurales a los estudiados anteriormente. Los HPC sintetizados fueron identificados como compuestos independientes. Los datos del análisis de fases de los HPC se indican en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Datos del análisis de fase de rayos X del HPC $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

Estructura	Triclínica
a, Å	13,166
b, Å	13,588
c, Å	14,050
α, °	90,86
β, °	103,98
γ, °	105,23
V, Å^3	2345,15

Tabla 4. Datos del análisis de fase de rayos X del HPC $Ga_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

Estructura	Triclínica
a, Å	13,001
b, Å	13,865
c, Å	13,952
α, °	90,52
β, °	101,74
γ, °	108,07
V, Å^3	2333,86

Análisis espectroscópico IR.

Debido a la complejidad de la estructura de los HPC, en la que se producen varios tipos de enlaces metal-oxígeno, la asignación de bandas de absorción en el espectro IR presenta algunas dificultades. Para moléculas complejas, como son los heteropolicompuestos, a menudo es difícil lograr un análisis completo de las vibraciones normales y, por lo tanto, la asignación de bandas se realiza asumiendo vibraciones grupales, como se hace en la mayoría de los estudios sobre los espectros vibracionales de compuestos complejos. (Kazanskii, 1975).

Los HPC estudiados tienen estructuras conocidas (Lis, 2000). Se caracterizan por la

formación de enlaces del mismo tipo, con la presencia en los espectros de bandas características que se diferencian ligeramente entre sí. Esto permite rastrear la influencia del átomo central y del catión de la esfera externa sobre las vibraciones de la estructura aniónica. En las estructuras HPA del tipo Keggin se distinguen los siguientes grupos de enlaces, que tienen vibraciones prácticamente independientes de las vibraciones de otros átomos: 12 enlaces múltiples terminales $W{=}O_t$, 12 enlaces W-O-W casi lineales y 12 enlaces angulares W-*O*-W; 12 enlaces $W{-}O_{\mu 4}$ y cuatro enlaces $Si{-}O_{\mu 4}$. Además, en el espectro IR se observan bandas de absorción características para las vibraciones OH del agua.

$SiO_{\mu 4}$	1005
$W{-}O_{\mu 4}$	460
W-O-W	790, 890
$W{=}O_t$	550, 995
Si-O	540, 740
H_2O	1620, 3100-3500

En espectros IR de los HPC de $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3.20H_2O$ y $Ga_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$ (Figuras 3a, 3b), 405-410 cm^{-1} y 540-550 cm^{-1} vibraciones de deformación asimétricas del enlace $Si{-}O_{\mu 4}$; 440 – 460 cm^{-1} vibraciones de flexión del enlace $W{-}O_{\mu 4}$; 740 cm^{-1} y 540 cm^{-1} vibraciones del enlace W-O; 550-1000 cm^{-1} y 790-895 cm^{-1} vibraciones asimétricas de estiramiento W-*O*-W angulares y W-O*-W lineales; vibraciones simétricas de estiramiento W-*O*-W; 540 cm^{-1}y 555-1000 cm^{-1} de vibraciones estiramiento simétricas y asimétricas del enlace $W{=}O_t$; 1005-1015 cm^{-1} vibraciones del tetraedro $Si{-}O_{\mu 4}$; 1620-1630 cm^{-1} vibraciones de deformativas del grupo hidroxo del agua; 3100-3500 cm^{-1} vibraciones de estiramiento del grupo hidroxo del agua. Los datos del análisis espectroscópico IR de los compuestos de Al y Ga se presentan en las tablas 5 y 6.

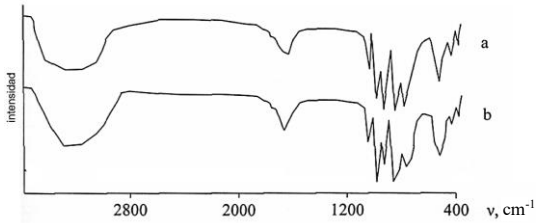


Figura 3. Espectros IR de: a) $\boldsymbol{Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O}$***, b)*** $\boldsymbol{Ga_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O}$

Tabla 5. Frecuencias de vibración IR para el compuesto $Al_4[SiWO_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

Tabla 6. Frecuencias de vibración IR para el compuesto $Ga_4[SiWO_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

$SiO_{\mu 4}$	1015
$W{-}O_{\mu 4}$	465
W-O-W	805, 895
$W{=}O_t$	555, 1000
Si-O	540, 740
H_2O	1630, 3100-3500

Estudio termogravimétrico de los compuestos.

El estudio térmico de los HPC manifiesta pérdida gradual de agua. Dependiendo de las sales estudiadas, en algunos casos el efecto de la pérdida de agua constitucional difiere claramente de los efectos endotérmicos de la pérdida de agua de cristalización; en otros, la conjugación de los efectos endotérmicos no permitió mostrar límites claros.

La curva diferencial de $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3{\cdot}20H_2O$ (Figura 4) presenta dos efectos endotérmicos a 120 y 260°C, que

corresponden a la remoción de 18 y 2 moléculas de agua de cristalización, respectivamente. La sal anhidra se descompone a 540°C, correspondiente al efecto exotérmico de la cristalización de productos de descomposición amorfos. El residuo de calcinación empíricamente se infiere como una mezcla de óxidos SiO_2•WO_3.

Durante el calentamiento de la muestra de $Ga_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$, se registran en la curva DTA cuatro efectos endotérmicos consecutivos por eliminación del agua de cristalización (Figura 5). El primer efecto a 90°C corresponde a la pérdida de 4 moléculas de agua, el segundo a 130°C a 8, el tercero a 150°C a 4; el cuarto efecto endotérmica (230°C) se caracteriza por la eliminación de las últimas 4 moléculas de agua de cristalización y formación de HPC anhidro termodinámicamente estable. La temperatura de máximo efecto exotérmico, correspondiente a la cristalización de las fases de óxido, se observa en 530 °C.

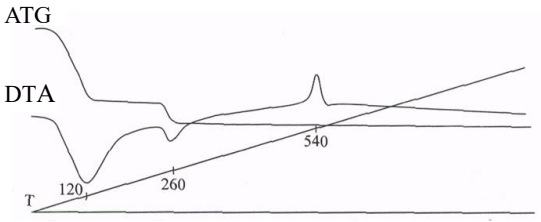


Figura 4. Curvas ATG y DTA del HPC $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

ATG

DTA

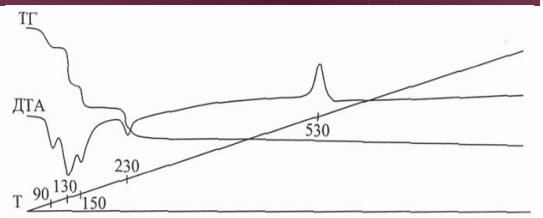


Figura 5. Curvas ATG y DTA del HPC $Ga_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

Tabla 5. Datos del análisis termogravimétrico de los compuestos $Al_4[SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$,

Temperatura, °C		
Endoefectos		Exoefecto
120	260	540

Tabla 6. Datos del análisis termogravimétrico de los compuestos $Ga_4\ [SiW_{12}O_{40}]_3 \cdot 20H_2O$

Temperatura, °C				
Endoefectos				Exoefecto
90	130	150	230	540

Conclusiones.

Fueron sintetizados los compuestos 12-tungstosilicato de aluminio y 12-tungstosilicato de galio.

El HPC de aluminio cristaliza en la estructura triclínica; parámetros de la celda: a=13.166, b=13.588, c= 14.050Å; α= 90.86, β=103.98, γ=105,23°; V=2345.15A3. El HPC de galio cristaliza en la estructura triclínica a=13.001, b=13.865, c= 13.952Å; α= 90.52, β=101.74, γ=108.07°; V=2333.85A^3.

Se identificaron los parámetros de la celda elemental, cuyos valores son coincidentes en ambos compuestos.

Los espectros IR fueron interpretados como grupos de bandas y son coincidentes en ambos compuestos.

La pérdida de masa se efectúa por etapas con un comportamiento similar en ambos compuestos.

Agradecimientos.

A la Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, por el análisis infrarrojo.

A la Universidad de la Amistad de los Pueblos, por el estudio de rayos X.

Referencias.

Afshari M., Varna R., and SaghaneZhad S. J. (2022). Catalitic Applications of Heteropoly and Supported Nanomaterials in Synthetic Tranformations and Enviromental Remediation Catalysts. Catalysis, 12(2), 129-176.

Belandria L., Garcia E., Rondón J., Imbert F., Uzcátegui A., Villarroel M., Marín M. (2010) Influencia de la variación de $H_3[P(W_3O_{10})_4]\times H_2O$ sobre mesoporosos MCM-41, en la reacción de isomerización de n-pentano. Avances en Química, 5(1), 67-71

Changobalin Pimbo, S. G. (2024). Obtención de un anticorrosivo a partir de la recuperación de fosfatos presentes en residuos óseos de animales de consumo. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador.

Dutov A. A. (2004). Sintesis y caracterización de heteropolicompuestos y sus peroxoanálogos. Tesis doctoral, MPGU, Moscú.

Egusquiza M. G. (2012). Nuevos materiales catalíticos: síntesis, caracterización y aplicación de heteropolioxotungstatos complejos en procesos de importancia industrial. Universidad Nacional de La Plata.

García García, A. (2021). Síntesis de nuevos compuestos de coordinación multifuncionales con aplicaciones biomédicas. Doctoral dissertation, Universidad de Granada.

Hill C. L. (1985). Catalytic photochemical dehydrogenation of organic substrates by polyoxometalates. Journal of the Chemical Society, 107(18), 5148-4157.

Hillebrand V. F., Lendel G. E. (1966). Manual práctico de análisis inorgánico. M.: Khimiya. 1111.

Kazanskii L. P., Torchenkova E. A., Spitsin V. I. (1974). Structural principles in the chemistry of heteropolycompounds. Russian Chemical Reviews. 43 (7),525.

Menéndez Vázquez, L. C. (2020). Polioxometalatos heterometálicos que contienen metales 3d y 4f. Tesis. Universidad del País Vasco.

Pope M. T. (1983). Heteropoly and isopoly oxometalatos. Springer-Verlag. Berlin.

Pope, M. T., and Müller, A. (Eds.). (2012). Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity (Vol. 10). Springer Science & Business Media.

Roncero Iglesias, D. (2024). Química de los polioxometalatos (POM): Molibdatos funcionalizados con grupos orgánicos. Universidad de La Laguna, España.

Sánchez Ahumada, D. (2024). Síntesis de películas híbridas de zro2-ps y tio2-ps por sol-gel para su

aplicación como capa dieléctrica en transistores. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Sinaloa.

Streb C., Kastner, K., Tucher, J. (2019). Polyoxometalates in photocatalysis. Physical Sciences Reviews, 4, 6, 177, 10. Photochemistry; Photocatalysis. Water oxidation