

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

INESPERADO COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL DE OXALATOS DOBLES DEL TIPO $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

María M. Torres^{1,2,*}, Daniel Palacios^{1,2}, Ana C. González-Baró³, Vicente L. Barone³, Enrique J. Baran³

¹Departamento de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, 9400-Río Gallegos

²Departamento de Ciencias Básicas, UTN-Facultad Regional Santa Cruz, 9400-Río Gallegos

³Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-UNLP/CONICET/CICPBA), Bvd. 120, No.1465, 1900-La Plata

* (E-mail: mamatorres29@gmail.com).

Durante los últimos años hemos investigado sistemáticamente diferentes oxalatos metálicos pertenecientes a la familia de complejos $M^{II}C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Estos complejos, con $M = Mg, Fe, Co$ y Ni presentan dos formas polimórficas llamadas modificación α (monoclínica, grupo espacial $C2/c$ y $Z = 4$) y modificación β (ortorrómbica, grupo espacial $Cccm$ y $Z = 8$), originadas del ordenamiento estructural bidimensional mostrado en la Fig. 1, con el ligando oxalato actuando como tetradentado. La estructura se completa con dos moléculas de H_2O , una por encima y otra por debajo de cada catión, generando un entorno $M^{II}O_6$ aproximadamente octaédrico en torno a cada centro metálico (Fig. 2). Los dos polimorfos, se originan en pequeñas diferencias en el apilamiento tridimensional de capas sucesivas, que producen reordenamientos en los puentes de hidrógeno entre capas [1,2].

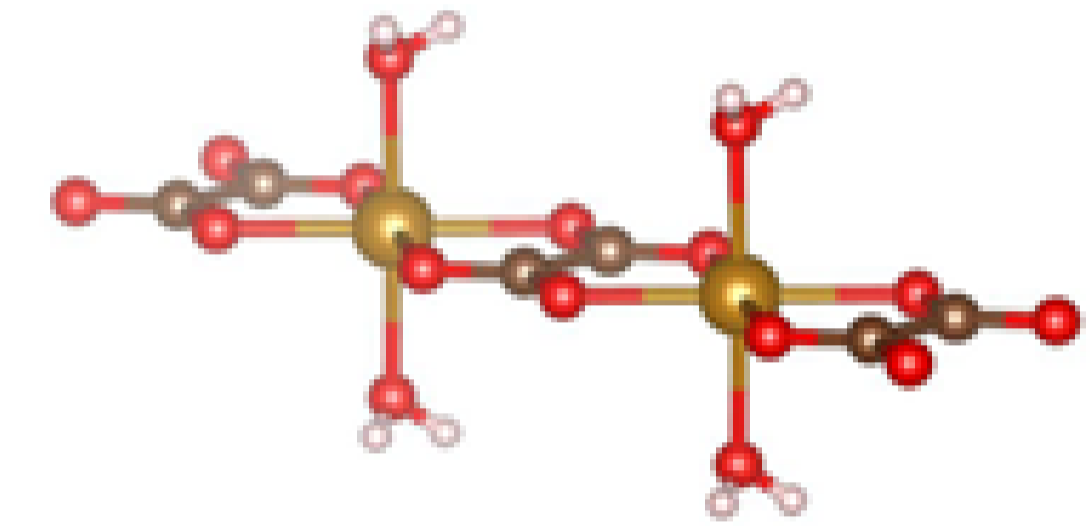
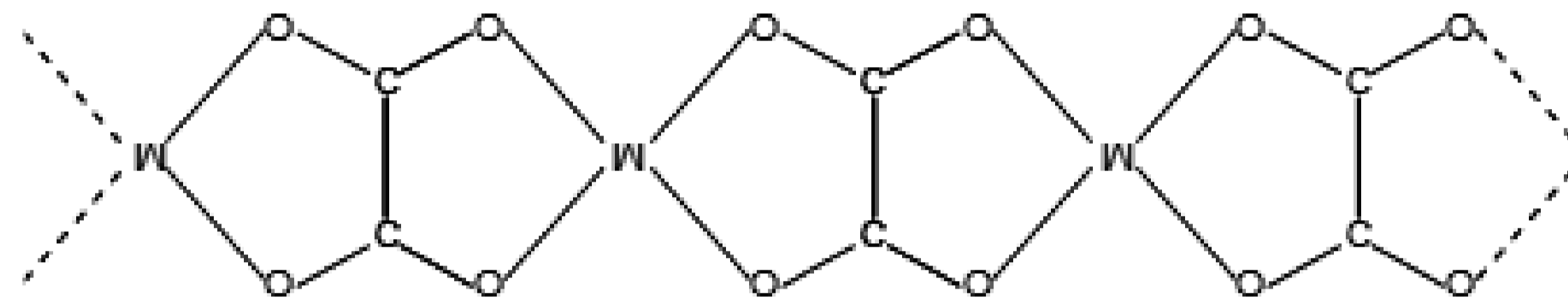


Fig.1. Representación esquemática del ordenamiento de cadenas infinitas presente en los oxalatos del tipo $M^{II}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$. Fig.2. Esquema de coordinación de los complejos del tipo $M^{II}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$.

Hace algunos años fueron descritos algunos oxalatos dobles de composición $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ [3] por lo que pareció interesante también preparar e indagar en el comportamiento estructural y espectroscópico-vibracional de estos complejos para compararlos con los anteriormente investigados. En la Tabla 1 se muestran las especies preparadas y estudiadas [4].

$CoCu(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$MnNi(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$
$CoNi(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$CoNi(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$
$MnZn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$MnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$
$NiZn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$NiCu(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$
$CuZn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$CoZn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

La investigación de estas especies mostró que todas ellas muestran una fuerte analogía estructural con las llamadas formas- β de los oxalatos simples de tipo $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Este resultado nos llamó poderosamente la atención porque termodinámicamente la forma más estable es la modificación α y la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ es irreversible [2,5].

Para seguir avanzando en la comprensión de este fenómeno se decidió preparar una nueva serie de oxalatos dobles, pero conteniendo $Mg(II)$ como uno de los dos cationes, y luego extender el estudio a oxalatos triples de composición $MM'M''(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. En esta segunda etapa del estudio se prepararon los complejos mostrados en la Tabla 2.

Estos sistemas son especialmente interesantes debido a que el α - $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ puede ser obtenido con mucha facilidad mientras que la correspondiente modificación β es relativamente difícil de obtener y de estabilizar [2,6].

$MgMn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$MgFe(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$MgCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$
$MgNi(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$MgZn(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	

Sin embargo, también en este caso el análisis difractométrico de estos oxalatos dobles mostró nuevamente una fuerte analogía estructural de los mismos con la forma- β de los oxalatos simples.

Finalmente, avanzamos un paso más, iniciando el estudio de algunos oxalatos triples de estequiometría $MM'M''(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ (con $MM'M'' = MgZnCo, MgMnCo, MnCoZn$ y $FeCoZn$). Los primeros resultados obtenidos con estos complejos muestran exactamente el mismo comportamiento que todos los sistemas anteriores, es decir todos ellos guardan, aparentemente, una estrecha relación estructural directa con la forma- β de los oxalatos simples.

También vale la pena de comentar que el comportamiento espectroscópico-vibracional (espectros de IR y Raman) de todos los complejos aquí presentados son enteramente análogos, confirmando independientemente, la fuerte relación estructural que existe entre todos estos complejos y los sistemas más simples de estequiometría $M^{II}C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

CONCLUSIONES FINALES

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de dos o tres cationes metálicos diferentes en la red de estos oxalato-complejos tiende a estabilizar a la llamada forma β , en lugar de generar la modificación α , termodinámicamente más estable en los oxalatos simples.

Se sabe que en la modificación α - $M^{II}C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se forman apilamientos ordenados de planos conteniendo las unidades del complejo, en la dirección (001) de una celda unitaria pseudo-ortorrómbica derivada de la monoclínica mientras que en la forma β - $M^{II}C_2O_4 \cdot 2H_2O$ aparece un desorden de apilamiento, que genera un importante reordenamiento entre los puentes de hidrógeno [7,8].

De acuerdo con nuestros resultados experimentales presentados aquí, cabe suponer que la presencia de dos (o tres) cationes diferentes en el complejo facilitaría este desorden de apilamiento, estabilizando estructuras relacionadas con la forma β - $M^{II}C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

REFERENCIAS

- E.J. Baran & P.V. Monje, Oxalate Biominerals, En: *Metal Ions in Life Sciences* (A. Sigel, H. Sigel & R.K.O. Sigel, Eds.), Vol. 4, J. Wiley, Chichester, pp. 219-254.
- E.J. Baran, *J. Coord. Chem.* 67, 3734-3768 (2014).
- B.P. Singh & B. Singh, *Bull. Mater. Sci.* 23, 11-16 (2000).
- M.C. D'Antonio, M.M. Torres, D. Palacios, A.C. González-Baró, V.L. Barone & E.J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* 154, 41-48 (2018).
- R. Deyrieux & A. Pénéloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2675-2681.
- L. Walter Lévy & J. Perrotey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 1697-1704.
- H. Pezerat, J. Dubernet & J.P. Lagier, *Comptes Rend. Acad. Sci. Paris C266*, 1357-1360 (1968).
- J.P. Lagier, H. Pezerat & J. Dubernet, *Rev. Chim. Min.* 6, 1081-1093 (1969).