

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO DE OXALATOS TRIPLES

Vicente L. Barone,¹ Ana González-Baró,¹ María M. Torres,^{2,3} Daniel Palacios,^{2,3} Enrique J. Baran¹

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP/CICPBA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bvd. 120 N° 1465, 1900-La Plata, Argentina.

² Departamento de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, 9400-Río Gallegos, Argentina.

³ Departamento de Ciencias Básicas, UTN-Facultad Regional Santa Cruz, 9400-Río Gallegos, Argentina.

[Correo electrónico de contacto: barone@quimica.unlp.edu.ar]

1. Introducción

Recientemente hemos investigado el comportamiento estructural y espectroscópico-vibracional de diversos oxalatos metálicos dobles de estequiometría $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (con $MM' = MnCo, MnNi, MnZn, CoNi, CoCu, CoZn, NiCu, NiZn$ y $CuZn$) [1] y $MgM(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (con $M = Mn, Fe, Co, Ni$ and Zn) [2]. Ambas series presentan un comportamiento estructural muy interesante, dado que muestran estructuras relacionadas a la llamada modificación β de los oxalatos simples $M(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, a pesar de que en esos oxalatos la llamada modificación α es la más estable termodinámicamente y la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ es irreversible [3-5].

Para extender y profundizar estos estudios ahora hemos preparado e investigado el comportamiento de algunos oxalatos metálicos triples.

2. Materiales y Métodos

2.1. Síntesis de los complejos

Los oxalatos triples investigados de composición $MM'M''(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ ($MM'M'' = MgZnCo/MgMnCo/MnCoZn/Fe/Co/Zn$) fueron obtenidos utilizando soluciones 0,2 M de los respectivos cloruros metálicos. Se preparó una solución de partida mezclando 40 mL de cada una de las tres soluciones de cloruros a temperatura ambiente. Esta mezcla se calentó a 50 °C y luego fue agregada, gota a gota, y con agitación continua sobre 40 mL de una solución 1,2 M de ácido oxálico caliente (50-60 °C). Se continuó con la agitación y calentamiento por 10 minutos más y luego se dejó en reposo la mezcla hasta que alcanzara temperatura ambiente. Los oxalatos precipitados se separaron por filtración y se lavaron varias veces con pequeñas porciones de agua fría. Finalmente, fueron secados a temperatura ambiente. La pureza de los productos se confirmó por análisis elemental (C e H) utilizando un analizador elemental Carlo Erba (modelo EA 1108). Los contenidos de agua se determinaron independientemente, calentando masas conocidas de los oxalatos hasta peso constante a 100 °C, 120 °C y 150 °C y determinando la pérdida de masa.

2.2. Difractogramas de rayos X en polvos

Los complejos preparados fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvos, con un difractor Rigaku-Denki utilizando radiación $Cu-K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), filtrada por Ni, y empleando NaCl como patrón externo de calibración.

2.3. Espectros vibracionales

Los espectros de infrarrojo, entre 4000 y 400 cm^{-1} , fueron registrados con un espectrofotómetro FTIR-Bruker-EQUINOX-55, utilizando la técnica de pastillas de KBr. Los espectros Raman, en la misma región espectral, fueron obtenidos con un microscopio Raman Thermo Scientific DXR, utilizando como fuente de excitación la línea de 532 nm de un láser de estado sólido Thermo Scientific.

3. Resultados y Discusión

3.1. Características estructurales

Los oxalatos dihidratados de estequiometría $M''(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $M'' = Mg, Fe, Co$ y Ni presentan dos formas polimórficas, llamadas modificaciones α y β y, como se mencionará, la primera es la más estable termodinámicamente, siendo irreversible la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ [3-5].

El análisis de las características estructurales de los nuevos oxalatos triples se basa en los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Estos diagramas fueron prácticamente idénticos para toda la serie de complejos y muestran, nuevamente, como en el caso de los oxalatos dobles recientemente investigados, una fuerte analogía estructural con la llamada modificación- β de los complejos $M''(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Estas relaciones se hacen evidentes inspeccionando los diagramas presentados en la **Fig. 1**. En esta figura, se comparan los diagramas de polvo de rayos X del α - $CoCo_2O_4 \cdot 2H_2O$ [6], con los de su respectiva modificación- β [6], el ahora preparado $MnCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ y el previamente investigado $MnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1]. Como puede observarse el oxalato triple muestra un diagrama, muy similar al del oxalato doble $MnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ y ambos se asemejan fuertemente al de la modificación- β del oxalato metálico simple $Co(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Figura 1. Comparación de los diagramas de polvo de α - $CoCo_2O_4 \cdot 2H_2O$, β - $CoCo_2O_4 \cdot 2H_2O$, $MnCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ y $MnCo(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ para valores de 2θ entre 18 y 36°

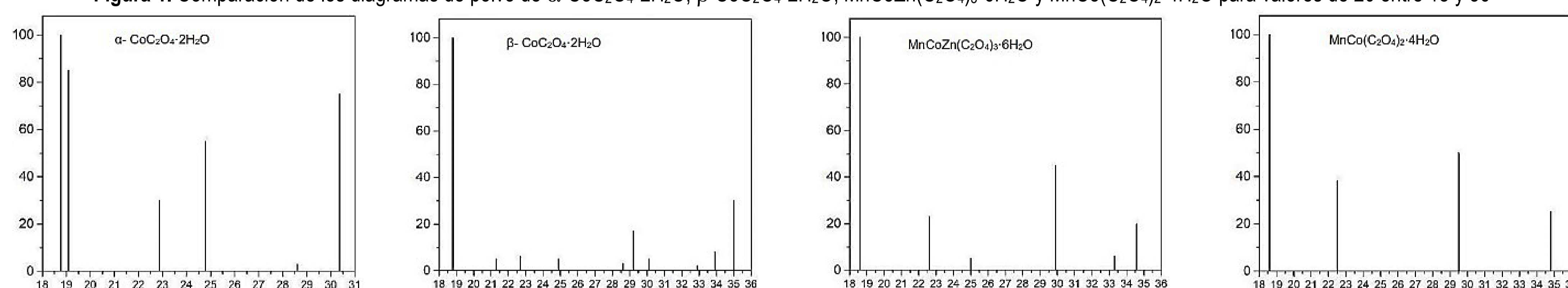
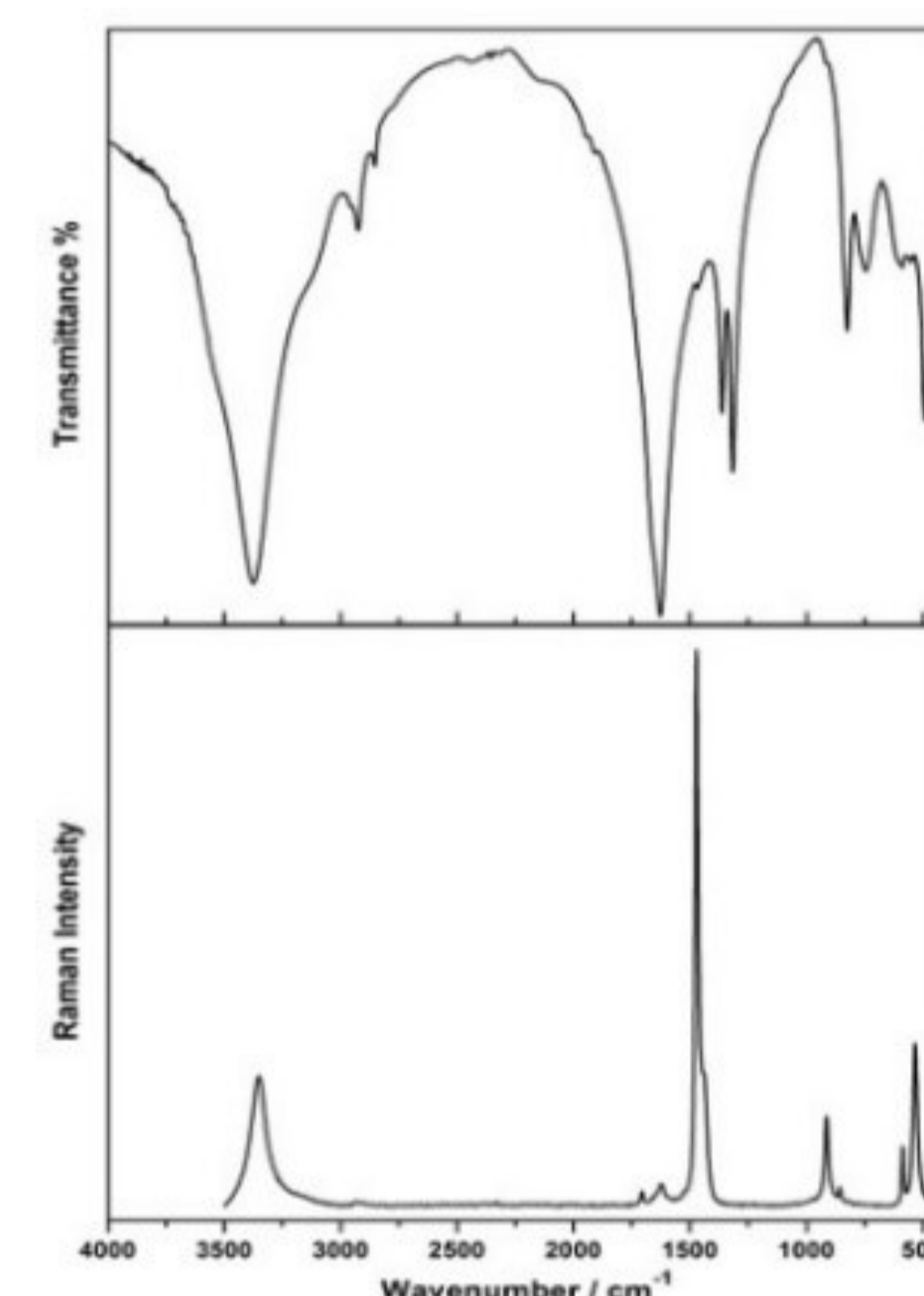


Figura 2. Espectro FTIR (arriba) y Raman (abajo) de $MgZnCo(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$.



3.2. Espectros vibracionales

En nuestros trabajos anteriores demostramos que los espectros vibracionales (IR y Raman) de los oxalatos α - $M''(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ y β - $M''(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ eran totalmente idénticos, confirmando la estrecha relación estructural entre ellos [3]. Por lo tanto, esta metodología experimental no resulta útil para diferenciar ambas formas polimórficas.

Los espectros FTIR y FT-Raman de los oxalatos dobles estudiados anteriormente [1,2], así como los de los ahora preparados oxalatos triples, son también similares a los medidos para las dos formas polimórficas de los oxalatos dihidratados simples. Por otra parte, los espectros de estos nuevos oxalatos triples resultaron ser prácticamente idénticos.

Como ejemplos de los espectros ahora medidos la **Fig. 2** muestra los del $MgZnCo(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, cuya asignación se presenta en la **Tabla 1**. Para complementar la información espectroscópica reunida, la **Tabla 2** muestra la asignación de los espectros FTIR de los tres oxalatos restantes. Todas estas asignaciones están basadas en los mismos argumentos teóricos discutidos en nuestros trabajos previos [1,2] por lo que sólo se hacen necesarios algunos breves comentarios adicionales.

También en estos casos, la banda IR más intensa corresponde a la vibración antisimétrica de los grupos carboxilato, $\nu_{as}(CO)$, mientras que la línea Raman más intensa es asignada a la respectiva vibración simétrica, parcialmente acoplada con uno de los modos $\nu(C-C)$. Incidentalmente, el hecho de que la vibración $\nu_{as}(CO)$ genera también débiles señales en el espectro Raman, sugiere la actividad de débiles efectos de acoplamiento en la celda unitaria, que activarían parcialmente vibraciones originalmente prohibidas.

Muchas de las otras vibraciones características, por ejemplo, los estiramientos $\nu(C-C)$ y los modos deformacionales OCO, así como las vibraciones de "rocking" de las moléculas de agua, $\rho(H_2O)$, se encuentran en las regiones espectrales habituales.

Las bandas relacionadas a los estiramientos de las moléculas de H_2O son muy intensas en el IR y algo más débiles en el Raman. Sus posiciones sugieren que los átomos de H de esas moléculas están involucrados en puentes de hidrógeno relativamente fuertes [7,8]. La fuerza de estos enlaces parece ser similar a la determinada previamente en los oxalatos dobles [1,2]. Como ha sido sugerido también en nuestras investigaciones anteriores, se presume que los modos deformacionales del agua, $\delta(H_2O)$, están solapados por la banda IR más intensa y no alcanzan suficiente intensidad en los espectros Raman.

Tabla 1. Asignación de los espectros FTIR y Raman del $MgZnCo(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ (posición de las bandas en cm^{-1}).

Infrarrojo	Raman	Asignaciones
3540 sh, 3375 vs, 3132 sh	3365 s	$\nu(OH)$ (H_2O)
2927 w, 2853 vw	2935 sh	
1659 sh, 1627 vs	1708 w, 1622 w	$\nu_{as}(CO)$
1468 sh	1470 vs	$\nu_s(C-O)+\nu(C-C)$
	1440 sh	$\nu_s(C-O)+\delta(OCO)$
1362 m, 1317 s		$\nu_s(C-O)+\delta(OCO)$
	913 m, 856 w	$\nu(C-C)$
824 s		$\nu(C-C)+\delta(OCO)$
745 m, br		$\rho(H_2O)$
588 w, 548 vw, 494 s, 467 sh	585 w, 532 m, 482 vw	δ_{ring}
	446 sh	δ_{ring}

vs, muy fuerte; s, fuerte; m, media; w, débil; vw, muy débil; sh, shoulder; br, ancha.

Tabla 2. Asignación de los espectros FTIR de $MgMnCo(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, $MnCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ y $FeCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ (posición de las bandas en cm^{-1}).

$MgMnCo(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	$MnCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	$FeCoZn(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	Assignments
3376 vs, 3120 sh,	3379 vs, 3132 sh	3371 vs, 3125 sh	$\nu(OH)$ (H_2O)
2929 w, 2850 vw	2960 w, 2840 vw	2928 w, 2855 vw	
1659 sh, 1626 vs	1662 sh, 1627 vs	1660 sh, 1628 vs	$\nu_{as}(CO)$
1361 m, 1316 s	1362 m, 1317 s	1362 m, 1317 s	$\nu_s(C-O)+\nu(C-C)$
822 s	821 s	823 s	$\nu(C-C)+\delta(OCO)$
741 m, br	745 m, br	743 m, br	$\rho(H_2O)$
589 sh, 557 m, br, 494 s	588 m, 554 vw, 494 s	589 sh, 556 vw, 494 s	δ_{ring}

vs, muy fuerte; s, fuerte; m, media; w, débil; vw, muy débil; sh, shoulder; br, ancha

4. Conclusiones

Se preparó una serie de oxalatos metálicos triples de composición $MM'M''(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ ($MM'M'' = MgZnCo/MgMnCo/MnCoZn/Fe/Co/Zn$). Su caracterización por difracción de rayos X en polvos muestra que los mismos presentan una fuerte analogía estructural con la así llamada modificación- β de los oxalatos simples del tipo $M(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ así como con las previamente investigadas series $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1] y $MgM(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ [2]. Por otro lado, el comportamiento espectroscópico vibracional de todos estos grupos de complejos es totalmente similar, confirmando adicionalmente las fuertes analogías estructurales que existen entre ellos. Actualmente hemos iniciado estudios Mössbauer de ^{57}Fe de algunos de los mencionados oxalatos dobles y triples, conteniendo $Fe(II)$, a efectos de verificar si es posible obtener más

Agradecimientos: Este trabajo ha sido realizado con el apoyo de la UNPA y la UNLP.

Referencias

- [1] D'Antonio M.C., Torres M.M., Palacios D., González-Baró A.C., Barone V.L., Baran E.J. *Anales Asoc. Quím. Argent.* **2018**; 105, 41-48.
- [2] Torres M.M., Palacios D., González-Baró A.C., Barone V.L., Baran E.J. *Anales Asoc. Quím.* **2020**; 107, 64-72.
- [3] Baran E.J. *J. Coord. Chem. Rev.* **2014**; 67, 3734-3768.
- [4] Baran E.J., Monje P.V. *Oxalate Biominerals*, en: Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. (Eds.), *Ions in Life Sciences*, vol. 4, J. Wiley, Chichester, **2008**; pp.219-254.
- [5] Deyrieux R., Pénéloux A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**; 2675-2681.
- [6] Deyrieux R., Berro Ch., Pénéloux A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**; 25-34.
- [7] Siebert H. *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, **1966**.
- [8] Libowitzky E. *Monatsh. Chem.* **1999**; 130, 1047-1059.