

Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của hợp chất hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nguyễn Văn Bằng*, Lê Thanh Bắc, Nguyễn Thị Phương

Viện Hóa học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự.

*Email: vbnguyenhh@gmail.com

Nhận bài: 11/03/2022; Hoàn thiện: 28/4/2022; Chấp nhận đăng: 15/8/2022; Xuất bản: 26/8/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.81.2022.86-91>

TÓM TẮT

Hợp chất hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (hợp chất 1) thuộc hệ vật liệu lai ghép vô cơ-hữu cơ kết tinh trong hệ tinh thể ba nghiêng, nhóm không gian P-1. Đây là hợp chất có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực hóa dược và xúc tác. Hợp chất 1 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, đặc trưng cấu trúc được nghiên cứu bằng các phương pháp: tinh thể học tia X (XRC), phổ NMR và IR. Các tham số ô đơn vị của hợp chất 1 là: $a = 9,230 \text{ \AA}$; $b = 10,700 \text{ \AA}$; $c = 10,850 \text{ \AA}$; $\alpha = 95,95^\circ$; $\beta = 110,01^\circ$; $\gamma = 105,11^\circ$; $V = 949,9 \text{ \AA}^3$; $\rho = 2,479 \text{ g/cm}^3$; $Z = 1$.

Từ khóa: Heteropolyanion; Tinh thể học tia X; IR; NMR.

1. MỞ ĐẦU

Hóa học heteropolycompounds (HPCs) là một phần đặc biệt của hóa học phối trí, nghiên cứu cấu trúc và tính chất hóa lý của các polymetallates nguyên tố d^0 , xây dựng từ khối bát diện kim loại-oxy MO_6 , được liên kết với nhau bởi các đỉnh và các cạnh với sự hình thành khung heteropolyanion(HPA) vững chắc [1-3]. Trong các chuyên khảo và bài báo [4-6] các quan điểm khác nhau liên quan đến cấu trúc và bản chất của HPA được đề cập khá đầy đủ. Liên quan đến khả năng sử dụng HPCs làm chất xúc tác cho tổng hợp hữu cơ, chất ức chế ăn mòn, trong các chế phẩm nhạy sáng, nhạy nhiệt và nhiều các lĩnh vực khác, nhu cầu nghiên cứu các đặc tính và cấu trúc của chúng được tăng lên. Xu hướng hiện nay của phát triển hóa học HPCs gắn liền với việc tạo ra các vật liệu nano composite vô cơ-hữu cơ [7, 8].

Bài báo này mô tả các nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của hợp chất hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp hợp chất hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bao gồm: Ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Cobalt nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Axit nitric HNO_3 , Axit pyridin-3-cacboxylic $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, nước cất.

Để chứng thực tính riêng lẻ và độ tinh khiết của hợp chất 1 các nghiên cứu bằng phương pháp phổ NMR và IR đã được thực hiện.

Phổ ^1H , ^{13}C NMR được ghi lại trong dung dịch DMSO- d_6 sử dụng máy đo phổ JEOL JNM-ECX-400 với tần số hoạt động 400 MHz. Phổ NMR chứa các tín hiệu ^1H và ^{13}C liên quan đến các thành phần hữu cơ và vô cơ của hợp chất được tổng hợp.

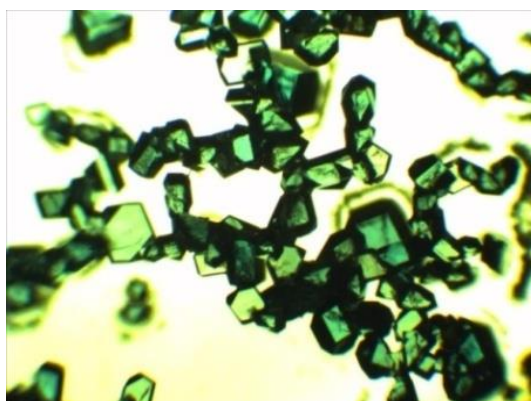
Phổ IR của các hợp chất được ghi lại trong dải số sóng 4000 - 400 cm^{-1} bằng máy quang phổ Fourier Nicolet 380 trong ánh sáng phản xạ. Phổ thu được, được xử lý bằng chương trình OMNIC và so sánh với phổ IR của chất phản ứng ban đầu và với các hợp chất đẳng cấu đã được nghiên cứu trước đây [9].

Để làm sáng tỏ cấu trúc tinh thể của hợp chất 1 chúng tôi đã sử dụng phương pháp tinh thể học tia X (XRC), được thực hiện tại Trung tâm Nghiên cứu Quốc gia “Viện Kurchatov” (Liên

bang Nga). Các thông số ô cơ sở và cường độ phản xạ được đo tại trạm đồng bộ “BELOK” sử dụng máy dò hai chiều Rayonix SX165 CCD (φ -quét với một bước $1,0^\circ$). Dữ liệu thử nghiệm được xử lý bằng chương trình iMOSFLM có trong hệ thống phần mềm CCP4 [10]. Đối với dữ liệu thu được, sự hấp thụ tia X đã được tính đến bằng cách sử dụng chương trình Scala [11]. Tất cả các tính toán được thực hiện bằng hệ thống phần mềm SHELXTL [12].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hợp chất hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(H_3O)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6](C_6H_5NO_2)_2 \cdot 5H_2O$ tổng hợp được tồn tại ở dạng tinh thể có màu xanh lục. Ảnh hiển vi điện tử của tinh thể hợp chất 1 được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử của tinh thể $(H_3O)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6](C_6H_5NO_2)_2 \cdot 5H_2O$.

Kết quả phân tích NMR cho thấy, sự hiện diện của tất cả các tín hiệu 1H và ^{13}C liên quan đến các thành phần hữu cơ và vô cơ của hợp chất 1. Tín hiệu ở 2,0966 ppm tương ứng với các proton của nhóm OH trong HPA. Sự dịch chuyển của tín hiệu này 0,0966 ppm so với phổ tương tự của HPA ban đầu (2,0000 ppm), cho thấy sự tham gia của proton này trong việc hình thành liên kết hydro với các phân tử nước và axit pyridin-3-cacboxylic, kết quả hình thành HPC vô cơ-hữu cơ mới. Dữ liệu NMR của hợp chất 1 được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Độ dịch chuyển hóa học NMR (ppm) 1H và ^{13}C trong dung dịch D_2O của hợp chất $(H_3O)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6](C_6H_5NO_2)_2 \cdot 5H_2O$.

STT	Nhóm chức	Độ dịch chuyển	
		1H	^{13}C
1	2CH	9.0068	145.8613
2	3C	-	135.6212
3	4CH	8.7275	142.9438
4	5CH	8.7934	127.0782
5	6CH	7.9813	143.5063
6	$^1C=O$	-	168.7157
7	Co-O-H	2.0966	-

Trong phổ IR, các dải hấp thụ đặc trưng của các phân tử thành phần hữu cơ và dao động đặc trưng của liên kết kim loại-oxy của các polyanion được nhìn thấy rõ ràng.

Các dao động chính của nhóm cuối cis-MoO₂, và các nhóm bắc cầu Mo-O-Mo được biểu hiện trong vùng 1000 - 400 cm⁻¹. Vì mỗi bát diện MoO₆ đối xứng C_{2v} có một nhóm cis-MoO₂, nên phổ IR với cấu trúc anion [CoMo₆O₁₈(OH)₆]³⁻ cần phải quan sát thấy hai vạch phổ do dao động kéo dài của các nhóm này. Chúng bao gồm các vạch ở dạng kép 937,4 và 890,2 cm⁻¹. Trên phổ

IR còn quan sát thấy hai vạch mạnh ở 637,2 và 545,3 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài của sáu liên kết cầu nối Mo-O-Mo. Vạch phổ ở 401,4 cm^{-1} tương ứng với dao động Mo-O(H)-Mo của mảnh $\text{Mo}_2\text{O}(\text{H})\text{Co}$. Vạch phổ ở 597,2 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết Co-O.

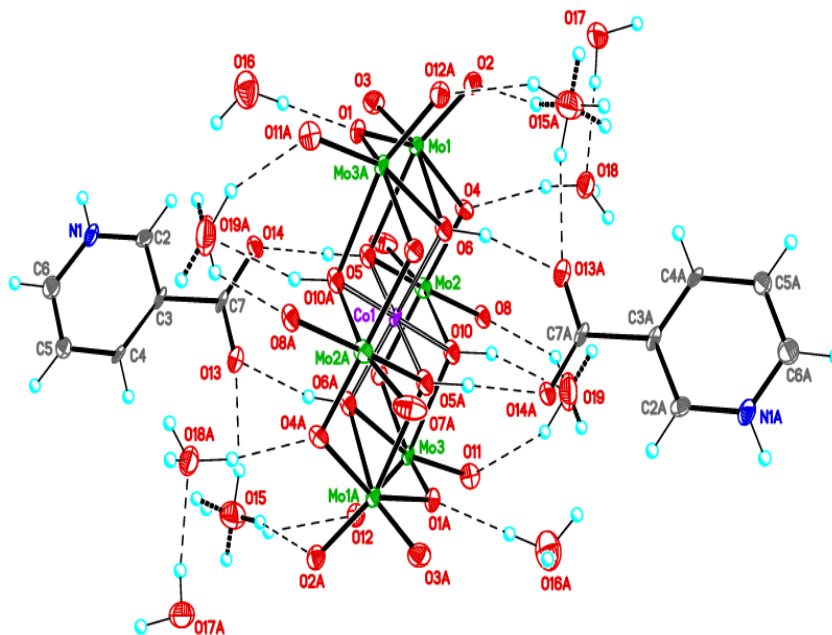
Trong phổ IR của hợp chất 1, quan sát thấy các dao động ở dạng dải rộng trong khoảng 3600 - 3000 cm^{-1} , cũng như các dải có cường độ trung bình trong khoảng 1600 - 1530 cm^{-1} , thuộc về dao động của các nhóm hydroxyl của nước và HPA.

Tần số trong vùng 1579 - 1575 cm^{-1} là dao động của vòng thơm, trong vùng 1112 cm^{-1} và 1700 cm^{-1} tương ứng với dao động phẳng và biến dạng của các nhóm CH và COOH tương ứng. Quan sát thấy có sự thay đổi nhỏ trong tần số dao động kéo dài của nhóm cacboxyl (1690 cm^{-1}) so với dải tương tự trong phổ của axit nicotinic nguyên chất (1701 cm^{-1}), điều này cho thấy axit này có tham gia liên kết với HPA. Ngoài ra, tương tác dao động kéo dài của các liên kết C=O và O-H dẫn đến sự xuất hiện của hai vạch mới lần lượt là 1555 và 1383 cm^{-1} . Một dải rộng, gần như liên tục trong vùng 2330 - 2370 cm^{-1} tương ứng với các dao động của nhóm NH.

Cấu trúc của hợp chất hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được thể hiện ở hình 2. Dữ liệu tinh thể học trình bày trong bảng 2, khoảng cách giữa các nguyên tử trong HPA và các thông số của liên kết hydro trong tinh thể lần lượt được đưa ra trong bảng 3 và 4.

Thành phần của hợp chất 1 bao gồm HPA $[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]^{3-}$ có cấu trúc Anderson, 3 cation hydroni H_3O^+ , 2 phân tử axit pyridin-3-cacboxylic và 5 phân tử nước kết tinh.

Trong HPA, 6 nguyên tử molybden tạo thành khối bát diện méo MoO_6 được sắp xếp dưới dạng vòng tròn, bên trong có một khoang chứa một phức nguyên tử. Trong mỗi khối trong số sáu khối bát diện của khung polyanion, có thể chia ra được hai liên kết cuối molybden-oxy ($\text{Mo}=\text{O}$) có chiều dài trung bình ~ 1,719 Å, hai liên kết bắc cầu đôi ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) và hai liên kết với nguyên tử oxy bắc cầu μ^3 ($\text{Mo}-\text{O}(\text{H})(\text{Co})-\text{Mo}$) với khoảng cách trung bình của liên kết Mo-O lần lượt là 1,945 và 2,297 Å. Nguyên tử trung tâm Co có số phối trí bằng 6, nằm ở trung tâm của một hình bát diện gần như đều, ở đỉnh bát diện có các nhóm OH, chiều dài trung bình của liên kết Co-O ~ 1,921 Å.



Hình 2. Cấu trúc của hexamolybdocobaltate axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Bảng 2. Dữ liệu tinh thể học của hợp chất $(H_3O)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6](C_6H_5NO_2)_2 \cdot 5H_2O$.

1	Công thức phân tử	$C_{12}H_{35}CoMo_6N_2O_{36}$
2	T, K	100(2)
3	Khối lượng phân tử, g/mol	1417,99
4	Hệ tinh thể	Ba nghiêng
5	Nhóm không gian	P-1
6	$a, b, c, \text{Å};$ $\alpha, \beta, \gamma, \text{độ}$	9,2303(19);10,700(2);10.850(2) 95,95(3); 110,01(3); 105,11(3)
7	$V, \text{Å}^3$	949.9(4)
8	Khối lượng riêng $\rho, \text{g/cm}^3$	2,479
9	Z	1
10	$F(000)$	688
11	μ, mm^{-1}	5,673
12	Kích thước tinh thể, mm	0,12 x 0,10 x 0,05
13	Phạm vi góc $\theta, \text{độ}$	3,380 до 38,415
14	Chỉ số khoảng cách h, k, l	-11<= h <=11,-13<= k <=13,-13<= l <=11
15	Tổng số phản xạ	17749
16	Số lượng phản xạ độc lập	3953
17	Số lượng phản xạ quan sát được với $I > 2\sigma(I)$	3123
18	R_{int}	0,1136
19	GOOF (F^2)	0,957
20	$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0672/0,1398
21	R_1 / wR_2 [tất cả dữ liệu]	0,0833/0,1529
22	$\Delta\rho_{lớn nhất}/\Delta\rho_{nhỏ nhất}, e. \text{Å}^{-3}$	1,821/-2,238
23	Extinction	0,0032(3)

Bảng 3. Khoảng cách giữa các nguyên tử ($d, \text{Å}$) trong HPA của hợp chất 1.

STT	Liên kết	$d, \text{Å}$	STT	Liên kết	$d, \text{Å}$
1	Mo(1)-O(3)	1,714(5)	1	Mo(3)-O(11)	1,715(5)
2	Mo(1)-O(2)	1,723(5)	2	Mo(3)-O(12)	1,717(5)
3	Mo(1)-O(4)	1,947(5)	3	Mo(3)-O(1)#1	1,924(5)
4	Mo(1)-O(1)	1,969(4)	4	Mo(3)-O(9)	1,938(5)
5	Mo(1)-O(5)	2,279(5)	5	Mo(3)-O(6)#1	2,294(5)
6	Mo(1)-O(6)	2,316(6)	6	Mo(3)-O(10)	2,294(5)
7	Mo(2)-O(8)	1,722(4)	7	Co(1)-O(10)	1,912(4)
8	Mo(2)-O(7)	1,723(6)	8	Co(1)-O(10)#1	1,912(4)
9	Mo(2)-O(9)	1,934(5)	9	Co(1)-O(5)#1	1,924(6)
10	Mo(2)-O(4)	1,958(5)	10	Co(1)-O(5)	1,924(6)
11	Mo(2)-O(5)	2,254(5)	11	Co(1)-O(6)	1,927(5)
12	Mo(2)-O(10)	2,346(6)	12	Co(1)-O(6)#1	1,927(5)

Bảng 4. Các đại lượng đặc trưng của liên kết hydro trong hợp chất 1.

STT	Liên kết D-H...A	d, Å (D-H)	d, Å (H...A)	d, Å (D...A)	Góc, độ (D-H-A)
1	O(5)-H(5O)...O(14)	0,91	1,67	2,584(7)	177,9
2	O(6)-H(6O)...O(13)#1	0,91	1,77	2,664(7)	165,3
3	O(10)-H(10O)...O(19)	0,91	2,14	2,859(5)	135,1
4	N(1)-H(1)...O(17)#2	0,90	1,84	2,648(9)	147,5
5	O(15)-H(15A)...O(12)	0,91	2,11	2,945(5)	152,1
6	O(15)-H(15B)...O(13)	0,90	2,03	2,898(5)	162,5
7	O(16)-H(16A)...O(1)	0,91	1,86	2,768(8)	179,7
8	O(16)-H(16B)...O(3)#2	0,91	1,94	2,801(9)	157,1
9	O(16)-H(16C)...O(8)#3	0,91	2,02	2,880(7)	156,7
10	O(17)-H(17A)...O(18)	0,91	1,89	2,744(9)	155,5
11	O(17)-H(17B)...O(9)#4	0,90	2,00	2,824(7)	151,5
12	O(18)-H(18A)...O(4)	0,90	1,93	2,800(7)	163,2
13	O(18)-H(18B)...O(11)#5	0,91	2,09	2,931(8)	153,4
14	O(18)-H(18C)...O(16)#6	0,91	2,16	2,988(8)	149,5
15	O(19)-H(19B)...O(8)	0,92	2,27	3,084(5)	146,5
16	O(19)-H(19A)...O(11)	0,92	2,05	2,875(5)	149,0
17	O(5)-H(5O)...O(14)	0,91	1,67	2,584(7)	177,9
18	O(6)-H(6O)...O(13)#1	0,91	1,77	2,664(7)	165,3

Các phân tử hữu cơ là các ion lưỡng cực với các điện tích dương tập trung trên nhóm $-\text{NH}_3$ và các điện tích âm phân định theo đoạn $-\text{COO}$. Do sự phân chia của điện tích âm, khoảng cách của $\text{C}=\text{O}$ và $\text{C}-\text{O}$ trong nhóm cacboxyl gần bằng nhau và bằng khoảng 1,269 (Å) và 1,259 (Å). Cả hai nguyên tử oxy trong nhóm cacboxyl của axit pyridin-3-cacboxylic tạo liên kết hydro vững chắc với các nguyên tử oxy bắc cầu μ^3 của HPA. Tất cả các cation hydronium H_3O^+ liên kết với nhau và với HPA tĩnh điện, đồng thời hình thành mạng lưới ba chiều của các liên kết hydro liên phân tử $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ với sự tham gia của các nguyên tử oxy bắc cầu ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) của khung polyanion (bảng 3 và hình 2).

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công hợp chất vô cơ-hữu cơ mới hexamolybdocobaltate(III) axit pyridin-3-cacboxylic $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{COMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Bằng các phương pháp phổ NMR, IR, tinh thể học tia X (XRC) đã xác định được cấu trúc tinh thể của hợp chất 1. Tọa độ nguyên tử, độ dài liên kết, góc liên kết, khối lượng riêng và số đơn vị công thức (Z) của hợp chất mới tổng hợp đã được xác định. Tổ chức không gian của các thành phần vô cơ và hữu cơ quan trọng của hợp chất 1 này đã được nghiên cứu chi tiết.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Pope, M.T. "Heteropoly and Isopoly oxometalates, (Inorganic Chemistry), Spinger-Verlag Berlin Heidelberg. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / перевод с англ. под ред. Э. Н. Юрченко" Новосибирск: Наука, 232 с, (1990).
- [2]. Порай – Кошиц М.А., Сергиенко В.С., Юрченко Э.Н. Журнал структ. химии, **27(1)**, 187-188, (1986).
- [3]. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. "Кристаллоструктурный аспект строения изополи- и гетерополисоединений". Итоги науки техники, сер. кристаллохимия. **T.19**. ВИНТИ, М., с. 79-147, (1955).
- [4]. Никитина Е. А. "Гетерополисоединения". М.: Госхимиздат, 424 с, (1962).

- [5]. Добрынина Н.А. “Изополи- и гетерополисоединения”. Ж. неорган. химии, **Т.47**, №4, 2002, с.577.
- [6]. Gumerova N.I., Caldera Fraile T., Roller A., Giester G., Pascual-Borràs M., Ohlin C.A., Rompel A. Inorg. Chem., **58**, 2019, 106–113.
- [7]. Бакеева И.В., Морозова И.В. “Современные нанокompозитные материалы – органо-неорганические гибридные гели”. Учебное пособие. М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006.
- [8]. Wu Q., Wu W., Wu Y., Li W., Qiao Y., Wang Y., Wang B.. J. Of Molecular Structure, **1157**, 2018, 616-620.
- [9]. Казанский Л.П., Голубев А.М. “Колебательные спектры гетерополианионов различных структурных типов. В сб. Химия соединений Мо (VI) и W(VI)”. Новосибирск: Наука, 1979, 66–84.
- [10]. T. G. G. Battye, L. Kontogiannis, O. Johnson, H. R. Powell, A. G. W. Leslie. Acta Cryst., D67, 2011, P. 271-281.
- [11]. P. R. Evans. Scaling and assessment of data quality. Acta Cryst., D62, 2005, P. 72-82.
- [12]. G. M. Sheldrick. “Crystal structure refinement with SHELXL”. Acta Cryst., C71, 2015, P. 3-8.

ABSTRACT

Study on structural characterization of hexamolybdocobaltate(III) pyridine-3-carboxylic acid $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMO}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

The hexamolybdocobaltate(III) pyridine-3-carboxylic acid $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMO}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (compound 1) is an organic-inorganic hybrid material with a three-tilt crystal system belonged to space group P-1. This compound is a promising candidate for applications in the field of pharmaceutical chemistry and catalysis. Compound 1 was synthesized by the hydrothermal method. The prepared compound 1 was characterized by structural characteristics that were studied by methods: X-ray crystallography (XRC), NMR, and IR spectroscopies. The unit cell parameters of compound 1 were determined to be: $a = 9.230 \text{ \AA}$, $b = 10.700 \text{ \AA}$, $c = 10.850 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.95^\circ$, $\beta = 110.01^\circ$, $\gamma = 105.11^\circ$, $V = 949.9 \text{ \AA}^3$, and $\rho = 2.479 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$.

Keywords: Heteropolyanion; X-ray crystallography; IR; NMR.