

SÍNTESIS HIDROTÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UN OXALATO-FOSFATO DE OXOVANADIO(IV)

Daniel Palacios ^{a,b}, María M. Torres ^{a,b}, María C. D'Antonio ^{a,b},
Ana C. González-Baró ^c y Enrique J. Baran ^c

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

(E-mail: mamatorres29@gmail.com)

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

^c Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET, UNLP), Facultad de Ciencias
Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata, Argentina

Durante años recientes ha habido un gran interés en la preparación y caracterización de fosfatos y de oxalato-fosfatos de vanadio, como intermediarios para la síntesis de otros materiales o por su potencialidad como catalizadores.

Recientemente, se han reportado varios nuevos complejos de este tipo, conteniendo oxovanadio(IV) [1], que presentan muy interesantes y atractivas propiedades estructurales. En esta comunicación se describirá la síntesis y el estudio espectroscópico-vibracional de uno de ellos, el $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{HPO}_4)]_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Su síntesis se realizó por vía hidrotérmica, haciendo reaccionar V_2O_5 con ácido fosfórico en presencia de ácido oxálico, en solución acuosa amoniacal y trabajando a 140 °C, durante tres días [1].

La estructura consiste en un ordenamiento de cadenas infinitas $[(\text{VO})(\text{HPO}_4)]$ generada por compartición de vértices entre octaedros VO_6 y tetraedros hidrógenofosfato. Los grupos oxalato, que actúan como ligandos tetradentados, generan la conexión entre cadenas, formando una estructura bidimensional. Los cationes NH_4^+ y las moléculas de H_2O se ubican entre las capas aniónicas $[(\text{VO}(\text{HPO}_4))_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$.

En base a esas características estructurales se logró realizar una asignación pormenorizada de los espectros de IR y Raman del compuesto. Asimismo, se realizaron diversas comparaciones entre el comportamiento espectroscópico de los grupos oxalato de este complejo y los previamente investigados en complejos del tipo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, conformados por cadenas de tipo $>\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{M}<$, en los que el oxalato también actúa como ligando tetradentado (ver p. ej. [2-4]).

Modificando ligeramente las condiciones de síntesis empleadas, es posible generar otro complejo de VO^{2+} , de composición $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})][\text{VO}(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que también presenta una estructura en capas formada por octaedros VO_6 y tetraedros PO_4 [1]. Los resultados del estudio espectroscópico de este complejo, permitieron reforzar y extender algunas de las asignaciones realizadas en el oxalato-fosfato.

[1] J. Do, R.P. Bontchev & A.J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **39**, 3230-3237 (2000).

[2] N. Mancilla, V. Caliva, M.C. D'Antonio, A.C. González-Baró & E.J. Baran, *J. Raman Spectr.* **40**, 915-920 (2009).

[3] M.C. D'Antonio, N. Mancilla, A. Wladimirsky, D. Palacios, A.C. González-Baró & E.J. Baran, *Vibrat. Spectr.* **53**, 218-221 (2010).

[4] A. Wladimirsky, D. Palacios, M.C. D'Antonio, A.C. González-Baró & E.J. Baran, *J. Argent. Chem. Soc.* **98**, 71-77 (2011).