

Polioxomolibdatos de cobre basados en estructuras tipo Strandberg (P_2Mo_5): Síntesis y caracterización

Copper polyoxomolybdates based on the (P_2Mo_5) Strandberg-type structure: Synthesis and characterization

A. López-Benítez ^a, A. G. Mijares-Alvarado ^b, A. R. Tapia-Benavides ^b, A. Guevara-Lara ^{b, *}

^a Departamento de Nanomateriales, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo (UPIIH), Instituto Politécnico Nacional (IPN), San Agustín Tlaxiaca 42162, Hidalgo, México

^b Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

Dentro de la gran familia de polioxometalatos, los polioxometalatos basados en estructuras tipo Strandberg no han sido suficientemente estudiados y reportados. En este trabajo, un polioxometalato de cobre basado en una estructura tipo Strandberg $ANIH_2[\{Cu(ANI)_2(H_2O)\}_2 (PO_4)_2Mo_5O_{15}](ANI) 2H_2O$ fue sintetizado y caracterizado. Con el propósito de investigar las interacciones entre el cobre y el fragmento de Strandberg [P_2Mo_5], cada etapa de la síntesis fue monitoreada por espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía de reflectancia difusa (UV-vis). Los resultados de UV-vis sugieren que el Cu^{2+} exhibe ambas simetrías, octaédrica (Oh) y octaédrica distorsionada (Oh-dis), mientras que los de FT-IR muestran las bandas características de la estructura de Strandberg. Estos resultados demuestran que ambos análisis espectroscópicos pueden ser usados para corroborar la formación de un polioxometalato.

Palabras Clave:

Polioxometalatos, estructura de Strandberg, catalizadores, nanocúmulos, compuestos de molibdeno.

Abstract

In comparison to other polyoxometalates, polyoxometalates based on Strandberg-type structures have received comparatively less attention than other polyoxometalate families. In this work, a copper-containing polyoxometalate $ANIH_2[\{Cu(ANI)_2(H_2O)\}_2 (PO_4)_2Mo_5O_{15}](ANI) 2H_2O$, based on a Strandberg-type structure was synthesized and characterized. In order to investigate the interactions between copper and the Strandberg fragment [P_2Mo_5], each stage of the synthesis was monitored by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and UV-vis diffuse reflectance (UV-vis) spectroscopy. UV-vis spectroscopy results suggest that the Cu^{2+} exhibits both octahedral (Oh) and distorted octahedral (Oh-dis) symmetries, while FT-IR results show characteristic bands associated with the Strandberg-structure. These results demonstrate that both spectroscopic analyses can be used to corroborate the formation of a polyoxometalate.

Keywords:

Polyoxometalates, Strandberg structure, catalysts, nanoclusters, molybdenum compounds.

1. Introducción

Actualmente, las aplicaciones de los polioxometalatos (POMs) continúan creciendo debido a sus propiedades fascinantes y diversidad estructural (Wang et al., 2015). Estos compuestos presentan una alta estabilidad térmica, sensibilidad a la luz y resistencia a la descomposición oxidativa.

Los POMs son descritos como compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos formados por aniones de óxidos metálicos derivados de metales de transición como vanadio (V), niobio (Nb), tungsteno (W) o molibdeno (Mo) (Ji et al., 2015) (Cao et al., 2008). Debido a su versatilidad, los POMs han sido usados como recubrimientos, membranas, sensores, capacitores y dopantes. Además, estos compuestos son empleados en áreas como la medicina, la conversión de energía y la catálisis (Katsoulis, 1998) (Borrás-

Almenar et al., 2003). Continuamente, nuevos metales y ligantes son incorporados dentro de la estructura de los POMs, proporcionando la síntesis de nuevos y novedosos materiales con diferente tamaño, carga y estructura, lo cual permite explorar nuevas aplicaciones (Long et al., 2010).

Los tipos de POMs más comunes son las estructuras tipo Keggin, Wells-Dawson, Silverton and Lindqvist (Zhang et al., 2019). Entre ellos, la estructura tipo Keggin es la más usada como bloque fundamental para la construcción de estructuras más extendidas o modificadas (Shi et al., 2017). La estructura de Keggin consiste en el arreglo de doce átomos metálicos alrededor de un solo heteroátomo. El relativo gran tamaño de la estructura de Keggin limita la dispersión y, en consecuencia, la disponibilidad de sitios activos en catálisis. Por este motivo, la

*Autor para la correspondencia: guevaraa@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: aclopezb@ipn.mx (Acela López-Benítez), demian@outlook.es (Alexis Guillermo Mijares-Alvarado), tapiab@uaeh.edu.mx (Antonio Rafael Tapia-Benavides).

búsqueda de POMs de tamaño más pequeño necesita ser considerada.

1.1. La estructura de Strandberg

El tipo de POM formado depende de las condiciones de reacción, así como la concentración de metal, el pH, y la temperatura (Ammam et al., 2013). Entre los cúmulos de tamaño relativamente pequeño, la estructura de Strandberg (P_2Mo_5) consiste en un anillo de Mo_5O_{15} , compuesto de cinco átomos de molibdeno octaédricos, conectados a dos grupos fosfato (PO_4^{3-}), uno posicionado arriba y otro abajo del anillo (Li et al., 2014). La representación de una estructura de Strandberg es mostrada en la Figura 1.

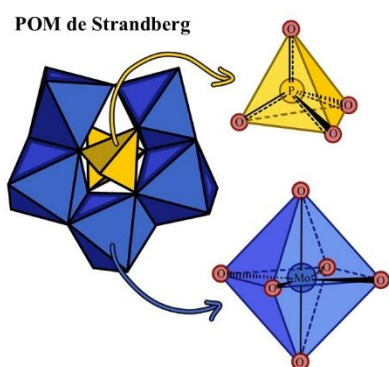


Figura 1: Representación poliédrica de un polioxometalato tipo Strandberg.

Desde que el primer POM basado en una estructura de Strandberg fue reportado, $Na_6[Mo_5P_2O_{23}] \cdot 13H_2O$, muchas otras variaciones de estos compuestos han sido sintetizadas (Strandberg, 1973). Iones metálicos como Cu, Co, and Ag han sido incorporados dentro de la estructura de Strandberg, por ejemplo, los compuestos de $[P_2Mo_5O_{23}-Co]$, $[HMo_5P_2O_{23}-H-benzimidazol]$ y $[P_2Mo_5O_{23}-Cu]$ (Ftini, 2017). Estos POM han sido utilizados en aplicaciones electrónicas, antitumorales, antibacteriales y citotóxicas (Baaalla et al., 2021) (Qu et al., 2017) (Zhao et al., 2020). Sin embargo, el estudio de este tipo de estructuras, la incorporación de nuevos metales, contraiones y conectores, así como el uso de nuevos precursores, y sus posibles aplicaciones son escasos (Yaffa et al., 2020) (Wang, et al., 2018).

Usualmente, los POM son caracterizados por difracción de Rayos X (DRX) de monocristal. Sin embargo, este análisis se realiza únicamente hasta la cristalización del compuesto. Lo que limita su caracterización cuando son usados en membranas o dispersados en materiales de alta área superficial (Ammam et al., 2016). Las técnicas espectroscópicas han emergido nuevamente como herramientas útiles para la caracterización de materiales debido a sus múltiples ventajas, como un monitoreo rápido, un análisis no destructivo de la muestra, y a la mínima o nula preparación para realizar el análisis (Shukla, 2025). Además, estos métodos permiten la identificación de compuestos a través de sus huellas vibracionales características (Bugay, 2001). El uso de técnicas espectroscópicas como FT-IR y UV-vis permite el estudio de las entidades metal-oxígeno en solución, así como, después de la adición de otros metales, y finalmente en estado óxido, permitiendo un análisis detallado durante toda la síntesis del compuesto.

En este trabajo, un polioxometalato $ANIH_2[\{Cu(ANI)_2(H_2O)\}_2(PO_4)_2Mo_5O_{15}](ANI) \cdot 2H_2O$, derivado de una estructura de Strandberg con cobre fue sintetizado. El POM fue obtenido de

acuerdo con una metodología empleada anteriormente (Fukaya, et al 2010). Sin embargo, el desarrollo de materiales más activos requiere el uso de nuevos precursores aptos para el área de catálisis. El objetivo de este trabajo es el uso de un nuevo precursor (nitrato de cobre), el cual se espera que evite la presencia de contraiones que impidan la formación de sitios activos. El POM fue caracterizado durante cada una de las etapas de su preparación: desde la solución precursora, después de la adición de ácido fosfórico, y finalmente después de la cristalización.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Los reactivos para la síntesis del POM se describen a continuación: heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Aldrich, $\geq 99\%$), nitrato de cobre trihidratado $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich, 98%), ácido fosfórico H_3PO_4 (Aldrich, $\geq 85\%$), y anilina $C_6H_5NH_2$ (Aldrich, 99%).

2.2. Síntesis del polioxometalato basado en la estructura de Strandberg $[P_2Mo_5-Cu]$.

El polioxometalato basado en la estructura de Strandberg $[P_2Mo_5-Cu]$ se preparó de acuerdo con la metodología reportada por Fukaya (Fukaya et al., 2010). En un primer paso, una solución de nitrato de cobre y heptamolibdato de amonio fue preparada. Para este propósito, 0.55 g de nitrato de cobre se disolvieron en 20 mL de agua desionizada (18.2 MΩcm) y se agregaron 5 g de heptamolibdato de amonio a temperatura ambiente. Posteriormente, una solución de anilina (0.7 mL) y ácido fosfórico (0.5 M, 20 mL) fueron adicionados a la mezcla. Finalmente, la mezcla se filtró. Después de 3 días a temperatura ambiente, cristales verdes fueron obtenidos (rendimiento 1.28 g, 13 % basado en Mo).

2.3. Caracterización

La síntesis de los cristales de P_2Mo_5 fue monitoreada durante todos los pasos del método de preparación usando espectroscopías FT-IR y UV-vis. Estos pasos incluyen la caracterización de la solución precursora, el POM en solución y finalmente, los cristales obtenidos. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis (UV-vis) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35. Los datos obtenidos son analizados usando la función de Kubelka-Munk, como hemos descrito en trabajos previos (López-Benítez et al., 2019). Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 200-1100 nm, con una resolución de 1 nm. El Spectralon SRS-99-010 (99% de reflectancia) fue usado como referencia. Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Frontier Perkin-Elmer FT-IR, con un accesorio ATR, en un rango entre 3000-400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . Para cada espectro, un promedio de 10-30 escaneos fueron realizados. El análisis de difracción de rayos-X de monocristal se realizó en un difractómetro Bruker Smart 6000 CCD (MoKα ($\lambda=0.71073 \text{ Å}$)).

3. Resultados

3.1. Caracterización de la solución precursora

La solución precursora fue caracterizada por espectroscopías UV-vis y FT-IR para identificar las diferentes especies de molibdeno (Mo) y cobre (Cu) formadas. Los resultados se muestran en la Figura 2. El espectro UV-vis muestra dos bandas de absorción distintivas entre 200-320 nm, las cuales son atribuidas a especies de Mo (Figura 2).

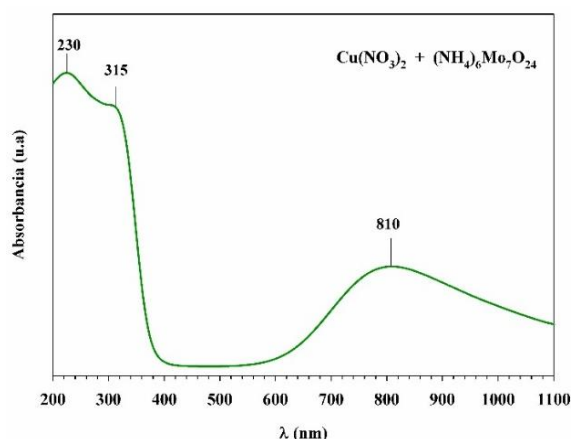


Figura 2: Espectro UV-vis de la solución precursora.

La banda a 230 nm está relacionada a especies de molibdeno con simetría tetraédrica $[\text{Mo}(\text{Td})]$, mientras que la banda a 315 nm es característica de especies de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, donde la simetría es octaédrica (Fournier et al., 1989) (Guevara-Lara et al., 2007). Adicionalmente, una banda a 810 nm es observada, la cual corresponde a especies de $[\text{Cu}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ (Tabbi et al., 2013). Posteriormente, la solución precursora fue caracterizada por FT-IR. En el rango de $640\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, el espectro FT-IR de la solución exhibe bandas asociadas a las vibraciones de los puentes Mo-O-Mo (Lu et al., 2008), Figura 3. Las bandas a 928 y 882 cm^{-1} son atribuidas a los enlaces $\nu(\text{Mo-O})$ (Wang et al., 2018) (Wienold et al., 2003). Las bandas a 1345 , 1440 , y 1640 cm^{-1} son asociadas a iones nitrato y amonio de los precursores. Específicamente, la banda a 1345 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del ion nitrato (Goebbert et al., 2009). Finalmente, las bandas a 1640 cm^{-1} y 1440 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\delta(\text{N-H})$ y $\delta(\text{NH}_4^+)$, respectivamente (Thomas et al., 2013).

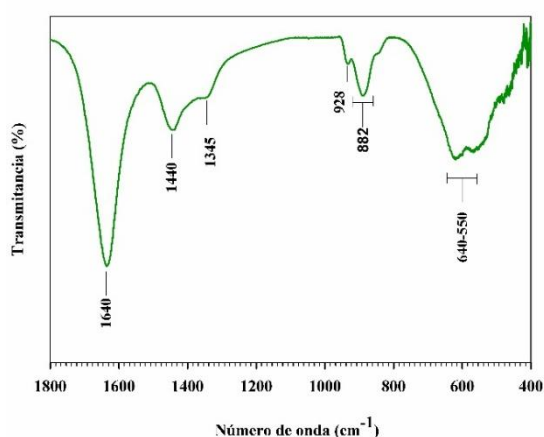


Figura 3: Espectro FT-IR de la solución precursora.

3.2. Caracterización del POM en solución

Después de la adición de ácido fosfórico y anilina, la solución fue también caracterizada por espectroscopías UV-vis y FT-IR. El espectro UV-Vis muestra las bandas correspondientes a especies de molibdeno a 230 y 325 nm, Figura 4.

Comparado con el espectro anterior, la banda asociada con las especies de cobre es observada a menores longitudes de onda. Esta banda a 750 nm es atribuida a iones de Cu^{2+} en un ambiente octaédrico distorsionado $[\text{Cu}^{2+}(\text{Oh-distorsionado})]$ (Bravo-Suárez et al., 2012), sugiriendo una modificación de la simetría local del cobre después de la adición de ácido fosfórico.

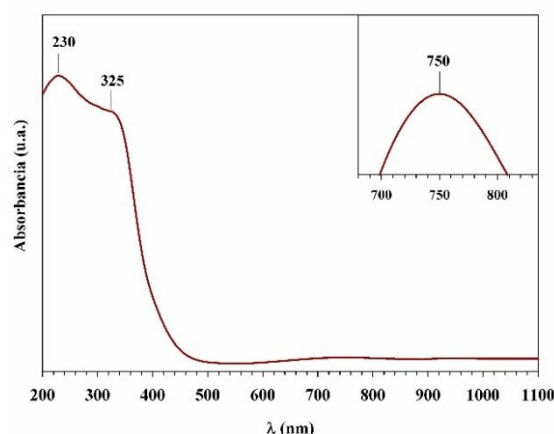


Figura 4: Espectro UV-vis del POM basado en la estructura tipo Strandberg en solución.

La Figura 5 muestra el espectro del POM en solución. El espectro FT-IR muestra bandas asociadas con los puentes Mo-O-Mo en el rango de $640\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, las bandas a 927 y 920 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones del grupo terminal Mo-O pueden observarse (Fukaya et al., 2010). Cuatro bandas en el rango de $1120\text{-}1015\text{ cm}^{-1}$ asociadas con $\nu(\text{P-O})$ pueden apreciarse (Kwak et al., 1975). Estas bandas a 1015 , 1059 , 1076 y 1113 cm^{-1} son asociadas a las vibraciones $\nu(\text{P-O})$ en un polioxometalato tipo Strandberg (Thomas et al., 2013). Finalmente, las vibraciones de $\delta(\text{N-H})$, C-H , y O-H son observadas en el rango de $1640\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ (Thomas et al., 2013).

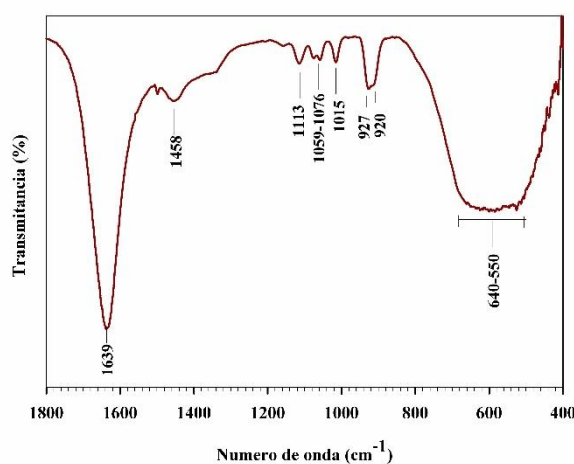


Figura 5: Espectro FT-IR del POM basado en la estructura tipo Strandberg en solución.

3.3. Caracterización del POM basado en la estructura tipo Strandberg

En el último paso del método de preparación, cristales verdes del POM basado en la estructura de Strandberg (P_2Mo_5) fueron obtenidos. Los cristales son mostrados en la Figura 6.

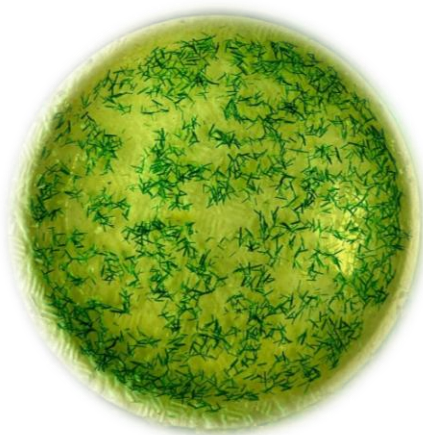


Figura 6: Cristales del POM de Strandberg obtenido.

El compuesto obtenido fue analizado por DRX de monocristal. Los parámetros de red cristalina y volumen de celda unitaria son los siguientes: $a=13.93$ (6), $b=14.69$ (5), $c=16.29$ (10), $\alpha=110.88$ (4), $\beta=97.16$ (4), $\gamma=99.25$ (5), $V=2994$ (3). Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos para una estructura de Strandberg (Fukaya et al., 2026), lo que permite corroborar su formación. El POM de Strandberg [P_2Mo_5 -Cu] es mostrado en la Figura 7.

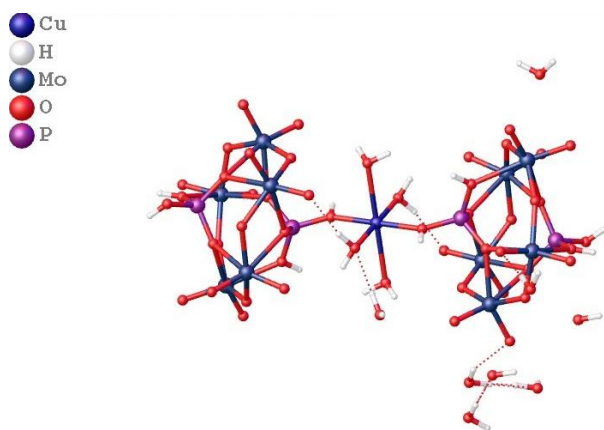


Figura 7. Representación tridimensional del POM de Strandberg [P_2Mo_5 -Cu].

Estos cristales fueron también caracterizados por espectroscopías UV-vis y FT-IR. Las bandas de Mo en el rango de 200-320 nm (observadas en las Figuras 2 y 4) no son apreciadas en el espectro de reflectancia difusa UV-vis de los cristales, Figura 8. Sin embargo, la presencia de Mo es notada con una banda a 430 nm asociada con la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo$ (Fukaya et al., 2010) (Guevara-Lara et al., 2007). Adicionalmente, la presencia de especies de Cu^{2+} con simetría local octaédrica distorsionada es notada a 750 nm (Crivello et al., 2005). Finalmente, una banda pequeña a 920 nm, atribuida a una interacción entre el cobre y el ligante, es apreciada. Esta banda es asociada a la interacción Cu-N originada por la presencia de anilina (Jangir et al., 2019).

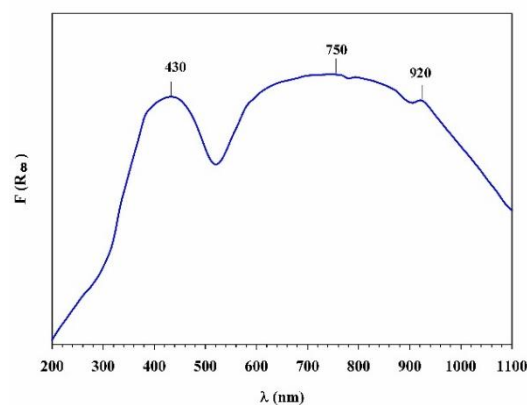


Figura 8: Espectro de reflectancia difusa UV-vis del POM basado en la estructura tipo Strandberg.

El espectro FT-IR del POM de Strandberg es mostrado en la Figura 9. Las vibraciones de flexión de los grupos O-H, N-H, y C-H son observadas en el rango de 1640-1420 cm^{-1} (Thomas et al., 2013). La banda a 1577 cm^{-1} corresponde al modo asimétrico de flexión del grupo NH_3^+ en $ANIH^+$ (Fukaya et al., 2010). Las bandas a 920 y 894 cm^{-1} son relacionadas a las vibraciones de estiramiento $\nu(Mo-O_i)$. Además, las bandas a 1106, 1073, 1032 y 1011 cm^{-1} son asociadas a las vibraciones de estiramiento $\nu(P-O)$ en la estructura de Strandberg (Kwak et al., 1975). Adicionalmente, las bandas a 758 y 673 cm^{-1} son atribuidas a $\nu(Mo-O-Mo)$, y son características del cúmulo P_2Mo_5 (Kwak et al., 1975). Además de las contribuciones asociadas a Mo en el rango de 760-510 cm^{-1} , las contribuciones fuera del plano de $\gamma(C-H)$ y los modos de deformación $\gamma(C-C)$, característicos de bencenos monosustituídos, son observados (Annamma et al., 2002). El resumen de la asignación de bandas FT-IR es mostrado en la Tabla 1.

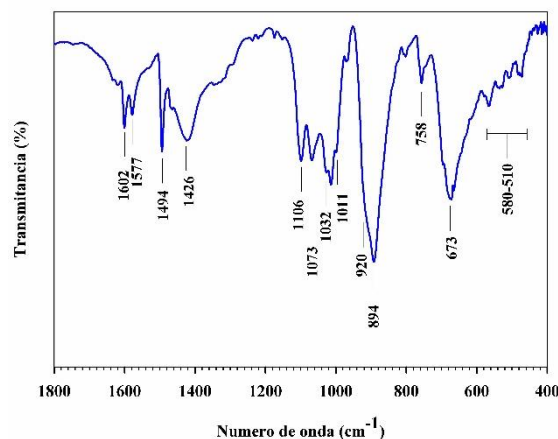


Figura 9: Espectro FT-IR del POM basado en la estructura tipo Strandberg.

Tabla 1. Resumen de las bandas FT-IR del POM basado en la estructura tipo Strandberg.

Modo de vibración	Banda (cm ⁻¹)
δ(NH ₃)	1639
δ(NH ₂)	1618
ν(benzeno)	1602
δ(NH ₃)	1577
ν(benzeno)	1494
ν(benzeno)	1426
ν(P-O)	1106
	1073
	1032
	1011
ν(Mo-O _i)	928
	927, 926
	920
	894
ν(Mo-O-Mo)	758
	698
	673

Una comparación entre los espectros FT-IR obtenidos durante cada etapa de síntesis permite evidenciar la evolución hasta la formación del polioxometalato. Las bandas asociadas a la ν(Mo-O_i) son apreciadas en rangos muy similares debido a que las interacciones Mo-O están presentes a lo largo de toda la síntesis. En la solución precursora esta banda es observada a 928 cm⁻¹ (Figura 3), mientras que en el compuesto de Strandberg en solución es notada a 927 cm⁻¹ (Figura 5). En el espectro de los cristales, esta banda es notada entre 920-894 cm⁻¹ (Figura 9). Las bandas relacionadas a ν(P-O) entre 1010-1115 cm⁻¹, son usadas ampliamente para corroborar la formación de un polioxometalato. En el espectro de la solución precursora, la ausencia de estas bandas es evidente. Sin embargo, estas contribuciones son apreciadas en el compuesto de Strandberg en solución y en los cristales. En la solución, estas bandas son notadas a 1015, 1059 y 1113 cm⁻¹, mientras que en los cristales son observadas a 1011, 1073 y 1106 cm⁻¹, respectivamente. Las contribuciones (Mo-O y P-O) son de mayor intensidad en el espectro de los cristales (Figura 9).

4. Discusión

La síntesis de polioxometalatos (POM) es un área de interés actual debido a su amplio potencial de aplicaciones. Sin embargo, la caracterización de POMs es usualmente limitada a un análisis por difracción de rayos X (DRX), el cual proporciona información estructural acerca de las fases cristalinas. Por esta razón, la caracterización de estos compuestos por otras técnicas permite un análisis más profundo de las interacciones dentro de la estructura del POM en cada una de las etapas de su preparación, lo cual permite la incorporación de nuevos metales y el uso de nuevos precursores.

En este estudio, un compuesto de [P₂Mo₅-Cu] fue sintetizado y caracterizado durante cada una de las etapas de su preparación. En la solución precursora, los resultados sugieren la presencia de una mezcla de especies, como [Cu²⁺6O²⁻], Mo_(Td), y Mo_(Oh). Después de la adición de ácido fosfórico y anilina, el POM en solución exhibe una muestra de Cu²⁺_(Oh-dis) y Mo_(Oh). Finalmente, los cristales verdes obtenidos presentan una combinación de especies de Cu²⁺_(Oh), y entidades de [P₂Mo₅].

5. Conclusiones

Las interacciones y modos de vibración característicos de las estructuras de Strandberg no han sido suficientemente estudiadas y reportadas. Este trabajo nos permitió caracterizar e identificar las bandas características de un compuesto de Strandberg [Cu-P₂Mo₅], mediante el uso de técnicas espectroscópicas. La identificación de estas bandas permite un control específico en cada uno de los pasos de la síntesis, abriendo las posibilidades para la adición de otros metales y/o una posible combinación. Además, esta caracterización sugiere que el uso de nitrato de cobre, como precursor, es útil para la síntesis de POM de este tipo. La síntesis de nuevos POM de Strandberg es de interés para líneas como la catálisis, la medicina y los nanomateriales.

Agradecimientos

Los autores le agradecen al programa SNI de la SECIHTI. A. López-Benítez agradece a la convocatoria de “*Estancias Posdoctorales por México*” de la SECIHTI.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Ammam, M. (2016). Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 6291–6312. DOI: 10.1039/C3TA01663C
- Annamma, J., Daizy, P., Cabeza, A., & Devanarayanan, S. (2002). Vibrational analysis of lead (II) phenylphosphonate Pb(O₃PC₆H₅). *Indian Journal of Physics*, 76B, 213–215
- Baalla, N., Ammari, Y., Hlil, E. K., Abid, S., Masrour R., Benyoussef, A., & Kenz, A. (2021). The novel material based on Strandberg type hybrid complex (C₆H₁₀N₂)₂[Co(H₂O)₄P₂Mo₅O₂₃]·6H₂O experimental and simulations investigation on electronic, optical, and magnetocaloric properties. *Ceramics International*, 47, 2338–2346. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2020.09.076
- Borrás-Almenar, J., Coronado, E., Müller, A., & Pope, M. (2003). *Polyoxometalate Molecular Science*. Springer, Dordrecht. DOI: 10.1007/978-94-010-0091-8
- Bravo-Suárez, J. J., Subramaniam, B., & Chaudhari, R. V. (2012). Ultraviolet-visible spectroscopy and temperature programmed techniques as tools for structural characterization of Cu in CuMgAlO_x mixed metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 18207–18221. DOI: 10.1021/jp303631v
- Bugay, D. E. (2001). Characterization of the solid-state: spectroscopic techniques. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 43-65. DOI: 10.1016/S0169-409X(01)00101-6
- Cao, R., Liu, S., Cao, J., Wang, L., Tang, Q., Liu, Y., & Ren, Y. (2008). An organic-inorganic hybrid compound constructed by Strandberg-type polyoxoanions and transition metal coordination complexes. *Journal of Molecular Structure*, 888, 307–312. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2007.12.043
- Crivello, M., Pérez, C., Herrero, E., Ghione, G., Casuscelli, S., & Rodríguez-Castellón, E. (2005). Characterization of Al-Cu and Al-Cu-Mg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol. *Catalysis Today*, 107–108, 215–222. DOI: 10.1016/J.CATTOD.2005.07.168

- Fournier, M., Louis, C., Che, M., Chaquin, P., & Masure, D. (1989). Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedral arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis*, 119, 400–414. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90170-X
- Ftini, M. M. (2017). Hydrothermal synthesis and characterization of a new Strandberg-type diphosphopentamolybdate ($C_6N_3H_{18})_2[P_2Mo_5O_{23}] \cdot 6H_2O$. *Crystallography Reports*, 62, 1138–1143. DOI: 10.1134/S1063774517070094
- Fukaya, K., Srifa, A., Isikawa, E., & Naruke, H. (2010). Synthesis and structural characterization of polyoxometalates incorporating with anilinium cations and facile preparation of hybrid film. *Journal of Molecular Structure*, 979, 221–226. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2010.06.030
- Goebbert, D., Garand, E., Wende, T., Bergmann, R., Meijer, G., Asmis, K. R., & Neumark, D. M. (2009). Infrared spectroscopy of the microhydrated nitrate ions $NO_3(H_2O)_{1-6}$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 7584–7592. DOI: 10.1021/jp9017103
- Guevara-Lara, A., Bacaud, R., & Vrinat, M. (2007). Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 328, 99–108. DOI: 10.1016/J.APCATA.2007.05.028
- Jangir, R., Ansari, M., Kaleeswaran, D., Rajaraman, G., Palaniandavar, M., & Murugavel, R. (2019). Unprecedented Copper (II) complex with a topoquinone-like moiety as a structural and functional mimic for copper amine oxidase: Role of Copper (II) in the genesis and amine oxidase activity. *ACS Catalysis*, 9, 10940–10950. DOI: 10.1021/acscatal.9b02326
- Ji, Y., Huang, L., Hu, J., Streb, C., & Song, Y. F. (2015). Polyoxometalate-functionalized nanocarbon materials for energy conversion, energy storage and sensor systems. *Energy & Environmental Science*, 8, 776–789. DOI: 10.1039/C4EE03749A
- Katsoulis, D. E. (1998). A survey of applications of polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 359–388. DOI: 10.1021/cr960398a
- Kwak, W., Pope, M. T., & Scully, T. F. (1975). Stable organic derivatives of heteropoly anions, pentamolybdobisphosphonates. *Journal of the American Chemical Society*, 97, 5735–5738. DOI: 10.1021/ja00853a017
- Li, X. M., Chen, Y. G., Shi, T., Zhou, S., & Tang, Q. (2014). Coordination of the carboxylate of the functionalized Strandberg anion in a three-dimensional covalence framework. *Inorganic Chemistry Communications*, 50, 70–74. DOI: 10.1016/J.INOCHE.2014.10.022
- Long, D. L., Tsunashima, R., & Cronin, L. (2010). Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 1736–1758. DOI: 10.1002/anie.200902483
- López-Benítez, A., Guevara-Lara, A., & Berhault, G. (2019). Nickel-containing polyoxotungstates based on $[PW_9O_{34}]^{9-}$ and $[PW_{10}O_{39}]^{13-}$ Keggin lacunary anions supported on Al₂O₃ for dibenzothiophene hydrosulfurization application. *ACS Catalysis*, 9, 6711–6727. DOI: 10.1021/acscatal.9b01460
- Lu, X., Wang, X., Li, P., Pei, X., & Ye, C. (2008). Self-assembly of two novel 1D chains constructed from $\{P_2Mo_5\}$ phosphomolybdate clusters linked through copper (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 872, 129–134. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2007.02.027
- Qu, X., Feng, H., Ma, C., Yang, Y., & Yu, X. (2017). Synthesis, crystal structure and antitumor activity of a novel 3D supramolecular compound constructed from Strandberg-type polyoxometalate and benzimidazole. *Inorganic Chemistry Communications*, 81, 22–26. DOI: 10.1016/J.INOCHE.2017.04.023
- Shi, C., Gao, X. L., Zhou, K., Cui, D., Qu, H. P., Ji, J. Y., & Bi, Y. (2017). An inorganic-organic hybrid constructed from Keggin polyoxoanions and benzotriazole ligands modulated by two dinuclear silver (I) clusters. *Polyhedron*, 138, 232–238. DOI: 10.1016/J.POLY.2017.09.031
- Shukla, U. (2025). Fourier transform infrared spectroscopy: A power full method for creating fingerprint of molecules of nanomaterials. *Journal of Molecular Structure*, 1322, 140454. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.140454
- Strandberg, R. (1973). Multicomponent Polyanions. The molecular and crystal structure of $Na_6Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{13}$, a compound containing sodium-coordinated pentamolybdodiphosphate anions. *Acta Chemica Scandinavica*, 27, 1004–1018. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.27-1004
- Tabbi, G., Giuffrida, A., & Bonomo, R. P. (2013). Determination of formal redox potentials in aqueous solution of copper (II) complexes with ligands having nitrogen and oxygen donor atoms and comparison with their EPR and UV-Vis spectral features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 128, 137–145. DOI: 10.1016/J.JINORGBIO.2013.07.035
- Thomas, J., Kumar, D., & Ramanan, A. (2013). Crystallization of phosphomolybdate clusters mediated by copper azole complexes: Influence of pH and temperature. *Inorganica Chimica Acta*, 126–135. DOI: 10.1016/J.ICA.2012.10.034
- Wang, C., Shi, J., & Zhou, B.B.B. (2018). Three pure inorganic materials based on Strandberg-type phosphomolybdate and different transition metal linkers. *Journal of Coordination Chemistry*, 71, 3970–3979. DOI: 10.1080/00958972.2018.1542137
- Wang, S. M., & Yang, G. Y. (2015). Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chemical Reviews*, 115, 4893–4962. DOI: 10.1021/cr500390v
- Wienold, J., Jentoft, R. E., & Ressler, T. (2003). Structural investigation of the thermal decomposition of ammonium heptamolybdate by in situ XAFS and XRD. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1058–1071. DOI: 10.1002/ejic.200390138
- Yaffa, L., Kama, A.B., Sall, M.L., Diop, C.A., Sidibé, M., Giorgi, M., Diop, M., & Gautier, R. (2020). Role of the organic counterions on the protonation of Strandberg-type phosphomolybdates. *Polyhedron*, 191, 114795. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114795
- Zhang, J., Huang, Y., Li, G., & Wei, Y. (2019). Recent advances in alkoxylation chemistry of polyoxometalates: From synthetic strategies, structural overviews to functional applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 395–414. DOI: 10.1016/J.CCR.2017.10.025
- Zhao, H., Li, J., Fang, Y., Chang, B., Meng, Q., Li, M., Wang, C., & Zhu, X. (2020). Synthesis, characterization and bioactivities of a new covalent copper (II) compound derived from $\{P_2Mo_5O_{23}\}^{6-}$ and thiosemicarbazones. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 30, 126781. DOI: 10.1016/J.BMCL.2019.126781