

# Índice

<b>1. Introducción general</b> .....	1
Bibliografía .....	7
<b>2. Estructuras, propiedades generales y aplicaciones de los polioxometalatos</b> ....	9
2.1. Estructuras de los polioxometalatos .....	11
2.2. Propiedades generales y aplicaciones de los polioxometalatos ....	21
2.3. Monografías específicas sobre los polioxometalatos .....	24
Bibliografía .....	29
<b>3. Estudio de la basicidad relativa de los oxígenos externos de polioxometalatos</b> .....	33
3.1. Introducción .....	35
3.2. Detalles computacionales .....	39
Bibliografía .....	47
Publicación nº.1 .....	49
Apéndice 3 (Integración atómica de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ . Cargas Bader) .....	59
<b>4. Propiedades electrónicas y magnéticas de aniones <math>\alpha</math>-Keggin</b> .....	73
4.1. El anión $\alpha$ -Keggin .....	75
4.2. Comportamiento redox de los aniones de Keggin .....	78
4.2.1. Localización versus deslocalización en compuestos de valencia mixta .....	79
4.2.2. Comportamiento redox de los polioxometalatos .....	80
4.2.3. Medidas de susceptibilidades magnéticas de aniones	

de Keggin .....	83
4.3. Objetivos concretos y metodología de trabajo .....	86
4.3.1. Estructuras electrónicas oxidadas .....	86
4.3.2. Propiedades redox de molibdatos y wolframatos .....	87
4.3.3. Aniones con iones paramagnéticos .....	87
4.3.3.1. Acoplamientos magnéticos entre electrones localizados y deslocalizados .....	89
4.3.4. Efecto de la sustitución de un ion $M^{6+}$ por un ion $V^{5+}$ ...	90
4.3.5. Aniones altamente reducidos .....	91
Bibliografía .....	94
Publicación n.º 2 .....	99
Publicación n.º 3 .....	111
Publicación n.º 4 .....	117
Apéndices .....	151
4.1. Configuración electrónica y términos espectrales en los aniones $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$ , $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ y $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{7-}$ .....	153
4.2. Distorsión Jahn-Teller en el anión $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$ .....	157
4.3. Reducción consecutiva del sistema $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{n-}$ , donde $n=+3, +2, \dots, 7-$ .....	159
4.4. Determinación del estado <i>Broken Symmetry</i> del singlete de capa abierta en el anión $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ ...	161
4.5. Efecto del campo cristalino .....	163
<b>5. Espectro electrónico del anión <math>\alpha</math>-Keggin <math>[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}</math> .....</b>	<b>167</b>
5.1. Introducción .....	169
5.2. El método sumativo .....	170
5.3. Espectro de absorción electrónica de polioxometalatos .....	171
5.4. Espectro electrónico de absorción del polioxometalato $\alpha$ - $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ de Keggin .....	174

5.5. El complejo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ .....	176
5.6. Objetivos concretos .....	178
5.6.1. Término fundamental del polioxometalato	
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ .....	178
5.6.2. Transiciones monoeléctricas en el polioxometalato .	178
5.6.2.1. Transiciones tipo d-d en el ion $\text{Co}^{\text{II}}$ y de	
transferencia de carga .....	181
5.6.3. Transición bielectrónica ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ en el	
polioxometalato .....	183
Bibliografía .....	185
Publicación n.º 5 .....	187
Apéndices .....	195
5.1. Cálculo de la separación singulete-triplete en un	
sistema no degenerado, mediante un método	
monodeterminantal .....	197
5.2. Obtención de los términos espectrales de la	
configuración fundamental $e^4t_2^3$ . Estrategia de Daul .....	202
5.3. Términos cuádrupletes tetraédricos $d^7$ en la	
aproximación del campo ligando .....	204
<b>6. Conclusiones y perspectivas .....</b>	<b>211</b>