

Capítulo 1

Introducción General

Una de las características más significativas de la química del Mo y W es la formación de un gran número de ácidos de polimolibdato (VI) y politungstato (VI) y de sus respectivas sales. Estos poliácidos pueden clasificarse en dos tipos: a) los *isopoliácidos* y sus aniones relacionados, que contienen únicamente molibdeno o wolframio, aparte de oxígeno e hidrógeno y, b) los *heteropoliácidos* y sus respectivos aniones, que contienen además uno o más átomos de otro elemento.¹ Estos polianiones, que están formados por la fusión de grupos MoO₆ o WO₆, presentan aplicaciones en múltiples campos de alto interés como la catálisis tanto homogénea² como heterogénea,³ en medicina⁴ como agentes antivirales y antitumorales, en química analítica, en el diseño de sensores moleculares y en el de materiales multifuncionales,⁵ etc. Ello ha llevado a una actividad investigadora muy importante en los países desarrollados, pero también en los países conocidos muy a menudo como nuevas economías o economías emergentes. En 1996, por ejemplo, hubo más de 700 comunicaciones, entre publicaciones y patentes en el campo de los polioxometalatos (POMs).⁶ En contraposición, la modelización y el estudio de estos compuestos mediante los métodos de la química cuántica se encuentran aún en su etapa inicial.

Dos son las propiedades fundamentales que determinan la química de los POMs:

- 1) La capacidad de estos aniones de reducirse y oxidarse sin apenas modificar su estructura.
- 2) La similitud de estos óxidos moleculares con las superficies de óxidos metálicos.

La mayoría de aplicaciones de estos compuestos están relacionadas con una o ambas de estas propiedades. El objeto fundamental de la presente tesis doctoral es crear las bases para la comprensión de estos fenómenos básicos en la química de los polioxometalatos.

En los últimos cincuenta años la química de los polioxoaniones de metales de transición con pocos electrones *d* ha avanzado extensamente, gracias a técnicas experimentales como la espectroscopia RMN y la difracción de rayos X, pero estudios interpretativos teóricos sólo se habían efectuado a nivel de la aproximación del enlace de valencia⁷ y del método del potencial X α .⁸ En 1991, el Profesor Marc Bénard del Laboratoire de Chimie Quantique de la Université Louis Pasteur de Strasbourg y colaboradores, publican⁹ el estudio del potencial electrostático del anión polioxometalato [V₁₀O₂₈]⁶⁻ con una función de onda SCF *ab initio*. A continuación, el mismo grupo en 1992, amplían dicho tratamiento con mapas de laplaciana de la densidad y realizan una escala de basicidades de los oxígenos del [V₁₀O₂₈]⁶⁻.¹⁰ Otros nuevos artículos aparecieron posteriormente del mismo equipo sobre polioxometalatos.¹¹ De esta forma, continuar y consolidar esta nueva vía, fue la propuesta de tesis.

Por consiguiente, el objetivo general de esta tesis es el estudio de las “Propiedades electrónicas y magnéticas en polioxometalatos de Lindqvist y de Keggin”. Así, en el segundo capítulo, “Estructuras de los Polioxometalatos”, se intenta dar una visión reducida, para no entrar en detalles concretos, de la complejidad de este tipo de compuestos. Estructuras que hoy nos parecen simples, Lindqvist o Keggin, se van concatenando y dan lugar a macroestructuras, con nuevas propiedades físicas, químicas, tecnológicas, medicinales, etc., que nos sorprenden.

En el tercer capítulo, “Estudio de la Basicidad relativa de los oxígenos externos de polioxometalatos”, se realiza la determinación de la escala de basicidad de los oxígenos externos en los aniones $[M_2W_{12}O_{19}]^{4-}$, $M=V$ o Nb , mediante los primeros cálculos *ab initio*, de una molécula con estructura de Lindqvist, a nivel Hartree-Fock. También se trata la naturaleza de la interacción metal-oxígeno.

El progreso de la química computacional de los metales de transición en la última década,¹² es debido mayoritariamente a los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). De esta forma, para el estudio de la reducción de los POMs, generando los denominados *heteropoly blue*, se utilizó esta metodología.

En el cuarto capítulo son varios los temas propuestos en el “Estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de aniones α -Keggin”: (1) Se describen las propiedades electrónicas de los aniones de Keggin completamente oxidados, planteándose la hipótesis de que un anión de Keggin oxidado $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ puede reformularse como un clatrato XO_4^{n-} dentro de una caja neutra $M_{12}O_{36}$. (2) La determinación de la configuración electrónica de aniones de Keggin con iones paramagnéticos: $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$, $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ y $[Fe^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$ y las posibles especies que surgen como resultado de la reducción. (3) Los acoplamientos magnéticos en polioxometalatos azules, como resultado de la interacción de los electrones del ion central paramagnético y del electrón azul periférico, y (4) Substituciones de los metales periféricos en los aniones $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, resultando iones como $[SiW_{11}V^VO_{40}]^{5-}$, que al efectuar la monoreducción dan lugar a la localización del electrón en $[SiW_{11}V^{IV}O_{40}]^{6-}$, en vez de especies con electrones deslocalizados, induciendo importantes cambios en las propiedades redox del cluster.

Otro tema tratado, producto del segundo artículo del cuarto capítulo, fue el primer cálculo teórico de polioxometalatos reducidos; en concreto la multireducción del anión $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ con estructura de Keggin. Consideraremos el problema de la localización de los electrones y el posible acoplamiento magnético de ellos. Este anión sintetizado por Hill, nos sirve también para comprobar la estabilización del sistema al tener en cuenta el campo externo de los contraiones y su repercusión.

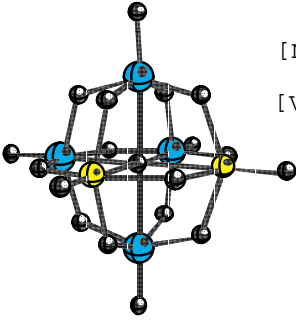
Fruto de esta innovación se publica la primera revisión teórica de estructuras de Polioxometalatos, calculados a través de modelos ab initio en la revista *Coordination Chemistry Reviews*.

El quinto capítulo fue el primer estudio de espectroscopia del espectro electrónico de absorción de un complejo de polioxometalatos, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, aplicando cálculos DFT a los estados excitados y al tratamiento de las transiciones electrónicas.

Finalmente, en los diversos apéndices de los capítulos se han detallado algunos puntos o apartados que requerían una explicación más extensa, y en la página siguiente se presenta un diagrama esquemático de los estudios efectuados.

----> **Cap. III** ----- Estructura de Linqvist

Basicidad

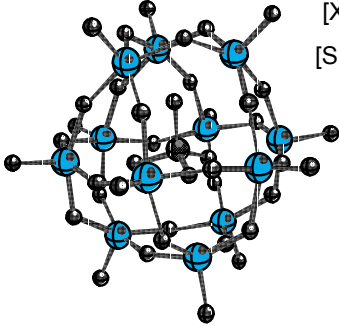


$[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$
 $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$

H-F, MEP,
integrac. Bader

----> **Cap. IV** ----- Estructura de Keggin

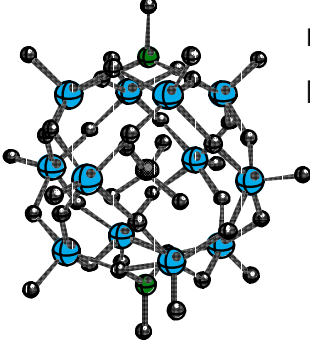
Propiedades electrónicas y magnéticas



$[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ < sistemas d^0
heteropoly blue
 $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$

DFT, Noodleman,
multipletes

Multireducción, magnetismo

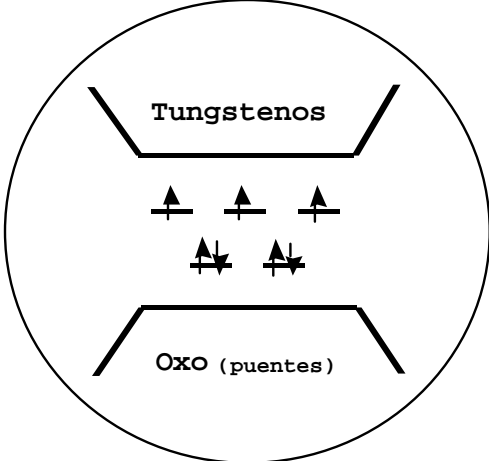


Keggin encapsulado
 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$

DFT, Noodleman,
contraiones

----> **Cap. V** ----- Keggin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$

Espectroscopia



Tungstenos

OXO (puentes)

DFT, multipletes

BIBLIOGRAFÍA:

- ¹ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag, Berlín 1983.
- ² Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
- ³ Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199.
- ⁴ Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 327.
- ⁵ Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273.
- ⁶ Katsoulis, D. E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.
- ⁷ Una reciente recopilación viene dada por: *Bonding and Charge Distribution in Polyoxometalates. A bond Valence Approach*, Mingos, D. M. P. Ed; Springer-Verlag: Berlín 1999.
- ⁸ Tateka, H.; Katsuki, S.; Eguchi, K.; Seiyama, T.; Yamazoe, N. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2959. Eguchi, K.; Seiyama, T.; Yamazoe, N.; Katsuki, S.; Taketa, H. *J. Catal.* **1988**, 111, 336. Chen, T. L.; Ji, J.; Xiao, S. X.; Cai, T. X.; Yan, G. S. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 44, 1015.
- ⁹ Rohmer, M.-M.; Ernenwein, R.; Ulmschneider, M.; Wiest, R.; Bénard, M. *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, 40, 723.
- ¹⁰ Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1136.
- ¹¹ Rohmer, M.-M.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6959. Rohmer, M.-M.; Devémy, J.; Roland, W.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13007.
- ¹² (a) Davinson, E. R., Ed. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 351-818 (revista especial de Química Computacional de Metales de Transición). (b) Ziegler, T. *Can. J. Chem.* **1995**, 75, 743. (c) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 651.