

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Basicidad en polioxometalatos de Lindqvist

1: Las optimizaciones de los isómeros *cis* y *trans* en el hexametalato de Lindqvist $[M_2W_4O_{19}]^{4-}$ con $M=V$ y Nb , reproducen la estructura experimental más estable de la forma *cis*.

2: En el hexametalato de Lindqvist $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$, la determinación directa de la escala de basicidades de los oxígenos, calculando la energía relativa de las diversas formas protonadas del anión $[HNb_2W_4O_{19}]^{3-}$, confirma totalmente las estimaciones propuestas por Kemplerer, que propone que los oxígenos puentes son más básicos que los terminales, y que el oxígeno ONb_2 es el centro más básico. Los oxígenos ONb tienen basicidades significativamente más altas que los oxígenos terminales OW .



En el estudio del anión tungstovanadato *cis*- $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ las distancias de enlace entre los átomos son muy similares a las del cluster $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$, siendo la única diferencia las relacionadas con la distinta naturaleza del centro metálico. El oxígeno OV_2 se identifica como el más básico, al calcular la energía de protonación relativa de los isómeros, en sintonía con las protonaciones experimentales de Kemplerer y Shum, y al contrario que el anión niobiotungstato la carga neta obtenida por integración Bader no es suficiente para predecir el oxígeno más básico (el centro más básico no soporta la carga negativa más alta). Reafirmamos de los trabajos anteriores que la densidad de carga electrónica de un átomo de oxígeno en polioxometalatos depende del tipo que sea, y en menor extensión de la molécula específica en la que esté colocado. En el cluster $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$, el oxígeno OV es el menos básico de los oxígenos terminales.



3: Podemos reformular el anión $[M_2W_4O_{19}]^{4-}$ como un oxígeno central altamente cargado rodeado de su caparazón, $O^{2-} @ [M_2W_4O_{18}]^{2-}$, en base a cálculos de integración topológica de densidad de carga Bader.

4: La fijación del protón en el cluster $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ está principalmente dirigida por fuerzas electrostáticas, al confirmar que la energía relativa de protonación de cada tipo de oxígeno aparece fuertemente correlacionada con el correspondiente mínimo de PEM y la carga Bader del átomo de oxígeno a protonar. Es decir, que la interacción metal-oxígeno tiene un alto carácter iónico. La inclusión de orbitales difusos y funciones de polarización en la base del oxígeno, incrementa ligeramente la transferencia de carga de los átomos metálicos a los oxígenos, disminuyendo la diferencia de basicidad

entre los oxígenos diferentes, pero no altera el orden en la escala de basicidad. El efecto de las funciones de polarización es más importante en la distribución del PEM alrededor de los oxígenos, ya que con el conjunto de base pequeña (I) las distribuciones de PEM exhiben un mínimo por oxígeno, mientras que con la base del oxígeno ampliada (II), dichos mínimos se convierten en puntos de silla que conectan dos nuevos mínimos. Tal hecho sugiere que la geometría óptima para el anión protonado $[\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{3-}$ sería C_s .

En el anión $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ la distribución de los potenciales electrostáticos no racionalizan el lugar idóneo para su protonación, al utilizar la base mínima (I). Es necesario dotar al oxígeno de una base mayor (II) para estar en consonancia con la escala de basicidad.

5: En el anión $[\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{3-}$ se modifica bastante la distribución de potenciales electrostáticos en las proximidades del oxígeno protonado, variando apenas en los restantes oxígenos. Tal comportamiento es radicalmente distinto en aniones menos cargados $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. La integración de cargas Bader confirman que la protonación induce una baja perturbación electrónica en el cluster.

La distribución de los potenciales electrostáticos en los aniones $[\text{HM}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{3-}$ presentan dos resultados distintos. En el caso del $M=\text{Nb}$ el oxígeno más básico es el OW_2 , frente al OV_2 en el caso de $M=\text{V}$. Para los oxígenos terminales, el ONb es el más básico en un cluster, mientras que OV es el menor en el otro. La optimización del $[\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{3-}$ en geometría C_s da origen a la formación de un trípode OV_2H en el oxígeno puente OV_2 , localizándose el lugar óptimo para la segunda protonación en la región no enlazante opuesta al trípode. La fijación del primer protón incrementa la densidad de carga en el oxígeno protonado OV_2 . El análisis de la función laplaciana de la densidad confirma una gran acumulación de carga en la región no enlazante de la capa de valencia del oxígeno protonado.

Polioxometalatos α -Keggin

6: La teoría del funcional de la densidad es una metodología apta para abordar el estudio de propiedades electrónicas y magnéticas de grandes sistemas como los Polioxometalatos.

7: Se confirma la hipótesis de que un anión de Keggin oxidado $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, donde $M=\text{W}$ o Mo , y X es un elemento de un grupo principal o un ión de un metal de transición, puede ser reformulado como un clatrato XO_4^{n-} dentro de una caja neutra $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$, basándose en el análisis de población y distribución de la densidad electrónica.

8: En los aniones α -Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ de sistemas completamente oxidados, el HOMO está formado por los iones oxo puentes y terminales, mientras que el LUMO son los orbitales vacíos de los W o Mo. En la configuración fundamental la diferencia HOMO-LUMO se mantiene prácticamente constante (2.8 eV para W y 2.0 para Mo) para los aniones totalmente oxidados. Con heteroátomos paramagnéticos esta apenas se modifica para los W. La diferencia de que el intervalo de los W sea mayor que la de los Mo está de acuerdo con la experiencia, ya que los aniones de Keggin de Mo son oxidantes más fuertes que los correspondientes de W. La descripción de los orbitales del LUMO y virtuales siguientes, pone de manifiesto que los orbitales atómicos de los metales se adaptan a una estructura pseudooctaédrica en el Keggin. La recombinación adecuada a la simetría T_d del conjunto formado por cinco orbitales d de cada metal, con doce metales en total, y con participación minoritaria de orbitales p de los oxígenos, forman una parte de los orbitales vacíos de los aniones de Keggin.

9. La resolución del término electrónico más bajo energéticamente de la configuración fundamental y de algunas excitadas próximas, en los complejos de $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ con $n = 5, 6$ y 7 , se ha resuelto por el método sumativo, obteniéndose una función de onda más correcta que en los cálculos *unrestricted*. No obstante, esta aproximación satisface plenamente la obtención de la configuración fundamental en cada uno de los sistemas estudiados, existiendo una correlación entre ambos métodos.

10: Los cálculos efectuados sugieren que el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ posee una geometría T_d ligeramente distorsionada por efecto Jahn-Teller, en concordancia con recientes caracterizaciones por rayos X y por la simplicidad de los espectros de ^{183}W y ^{17}O efectuados por NMR. El cluster $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ se caracteriza como un término cuádruplete del ión encapsulado Co^{II} , y se ha hallado aproximadamente 1 eV más estable que la especie Co^{III} con 1e deslocalizado en la pseudoesfera de los wolframios.

11: La reducción monoeléctrica de los aniones $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ da origen a la formación de las especies "blue" 1e $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. El cluster *blue* de hierro es considerablemente antiferromagnético, y el cálculo del estado de bajo espín vía *Broken Symmetry* está en completa concordancia, resultando aproximadamente 196 cm^{-1} más bajo que la solución de alto espín. Por el contrario, el anión *blue* de cobalto tiene un bajo acoplamiento ferromagnético con una diferencia S-T de 20 cm^{-1} . Esta especie *blue* 1e es más estable que el producto alternativo de la reducción $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ en 0.7 eV.

12: En un anión α -Keggin la sustitución de un ion W^{6+} o Mo^{6+} por un V^{5+} , generando los aniones mixtos $[SiW_{11}VO_{40}]^{5-}$ y $[SiMo_{11}VO_{40}]^{5-}$, modifica significativamente la estructura electrónica del cluster y por lo tanto sus propiedades redox. Al estudiar los compuestos monoreducidos, en un caso dan lugar a la especie mixta de valencia localizada $SiW_{11}V^{IV}$, mientras que en el otro se obtiene una mezcla competitiva de valencia localizada $SiMo_{11}V^{IV}$ y de especie mixta azul $SiMo_{11}V1e$.

13: Constatamos la habilidad especial de los polioxometalatos de Keggin de aceptar electrones sin descomponerse. El core de Keggin es un *reservoir* de electrones que puede sufrir procesos de reducción de varios electrones sin deformarse significativamente.

14: En sistemas altamente reducidos, como $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ es posible realizar un estudio sistemático de su reducción consecutiva, a partir del sistema totalmente oxidado, pudiéndose observar en este caso que la estabilización del anión real es debida a dos factores: primero, la tendencia del propio cluster a adquirir electrones, sin llegar a reproducir el número óptimo del anión experimental y segundo, la estabilización del sistema por el campo creado por el entorno, siendo en algunos casos posible su reproducción con modelos simples. Los cálculos muestran que la inclusión del campo del cristal decrece la energía de los orbitales frontera, pero no altera la estructura electrónica del anión. La reducción consecutiva no altera apreciablemente las distancias en el cluster. El mismo hecho modifica fuertemente el valor de las energías de los orbitales moleculares, sin embargo las energías relativas entre ellos permanecen prácticamente constantes. La configuración fundamental se caracteriza por un estado de oxidación +4 para los dos iones vanadio y los otros seis electrones compartidos por los doce molibdenos. La técnica de Noodleman basada en la *Broken Symmetry* es una herramienta adecuada para dilucidar cualitativamente el magnetismo de estos sistemas, obteniéndose en este caso una solución paramagnética.

Spectroscopia electrónica del anión α -Keggin



15: Basándonos en el método sumativo y utilizando la estrategia desarrollada por el Profesor C. Daul, hemos mostrado que la teoría del funcional de la densidad (DFT) es un instrumento apto para resolver y asignar las transiciones de un espectro experimental de una molécula compleja, en este caso un polioxometalato.

16 : Constatamos la importancia de tener en cuenta las distorsiones Jahn-Teller en los estados excitados. Teniendo en cuenta este hecho, reproducimos con cálculos DFT el espectro electrónico de absorción de los aniones $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ y $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, mostrando una buena concordancia con el experimental. Para el polioxometalado se estudian además de las transiciones d-d, las de transferencia de carga en las que interviene el ion central, observándose una superposición de la banda de transferencia de carga $\text{Co} \rightarrow \text{W}$ con las de transferencia d-d del Co, no detectada hasta ahora.

17: Para resolver las transiciones que requieren separar términos mezclados de una misma simetría, en concreto ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ y ${}^4\text{T}_1(\text{F})$ en el polioxometalato, se utiliza la teoría del campo ligando.

Perspectivas

A corto plazo, existen campos de estudio ya abiertos que se podrían completar y sistematizar. Uno de ellos, es la espectroscopia de los α -Keggin $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^n$, donde X puede ser $\text{Co}^{\text{III}}(\text{d}^6)$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$ y $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)$, sistemas para los que hay abundante información experimental. Dentro de esta misma línea, el tratamiento del espectro de un polioxometalato de valencia localizada, por ejemplo $[\text{SiW}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{6-}$, nos daría juego a disponer de un ion vanadio +4 (d^1) en un campo *pseudooctaédrico*. Un tema mucho más complejo sería el estudio espectroscópico de polioxoaniones azules con iones paramagnéticos, como por ejemplo el $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$.

Otro campo posible de continuación, son los ligandos *lacunary*. Estas unidades $[\alpha\text{-XW}_{11}]$ o $[\text{A}$ o $\text{B } \alpha\text{-XW}_9]$, dan juego a multitud de nuevos complejos. Un ejemplo caracterizado en el 2002 es $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-} - \text{Cd}_4 - [\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ que contiene cuatro iones Cd^{2+} en el centro de la superestructura.

A largo plazo, el papel que juegan en la medicina los polioxometalatos de Keggin y su actividad catalítica, sus dos campos más prolíficos, podrían ser dos nuevos campos de estudio.