

Capítulo 4

Propiedades electrónicas y magnéticas de aniones α -Keggin

4.1. El anión α -Keggin

En el segundo capítulo introductorio de las Estructuras de los Polioxometalatos hemos descrito los aniones de Keggin, caracterizándolos por la fórmula general $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, donde $M = Mo^{VI}$ o W^{VI} . X es el átomo central que puede ser un elemento de un grupo principal (P^V , Si^{IV} , Al^{III} , B^{III} , Ge^{IV} , As^V , etc.) o un ion de un metal de transición (Co , Fe , Cu ,...) en diferentes estados de oxidación. El isómero alfa de simetría T_d se caracteriza por tener todos los metales periféricos equivalentes, mientras que los oxígenos podemos clasificarlos en cuatro tipos distintos: cuatro tetraédricos rodeando al ion central X , doce situados en el extremo de una arista común a dos octaedros (edge-bridging), otros doce situados en el vértice común a dos octaedros (corner-bridging) y finalmente doce terminales que están unidos cada uno a un único metal (Figura 4.1.). Se ha mostrado que las estructuras de Keggin pueden estabilizar heteroátomos con alto estado de oxidación. Así por ejemplo, se han caracterizado estructuras donde el ión central es Ni^{IV} , Cr^V , Ru^V , U^V , Re^{VI} o incluso Re^{VII} . También aprovechando sus estructuras, se estabilizan coordinaciones no usuales para iones como Co^{III} (alto espín en un entorno tetraédrico), Cu^{III} , ambas en aniones de Keggin.

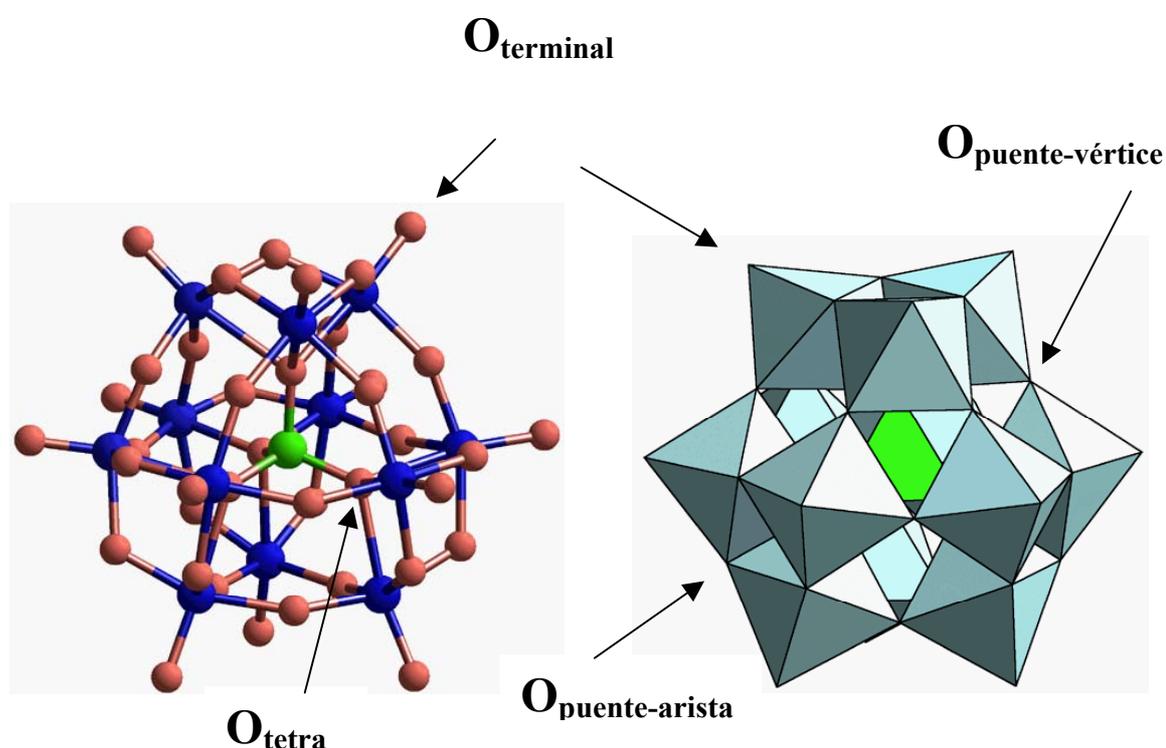


Figura 4.1. Polioxometalato de α -Keggin en sus modelos atómico y poliédrico.

Los metales periféricos M^{6+} pueden ser substituidos por otros muchos iones metálicos (V^V , Co^{II} , Zn^{II} , etc.), generando aniones con un elevado número de isómeros. En los polioxometalatos de

Keggin más de la mitad de los elementos de la tabla periódica se han incorporado en su estructura. Los compuestos mixtos son de alta importancia ya que son la base para la formación de superestructuras, como por ejemplo la formación de dímeros que tanto se pueden dar cuando se incorpora un elemento de la parte izquierda de la tabla periódica como de la parte derecha. En la figura 4.2. se representa el anión de un dímero de titanio de fórmula $[(PW_{11}O_{39}Ti)_2O]^{8-}$.

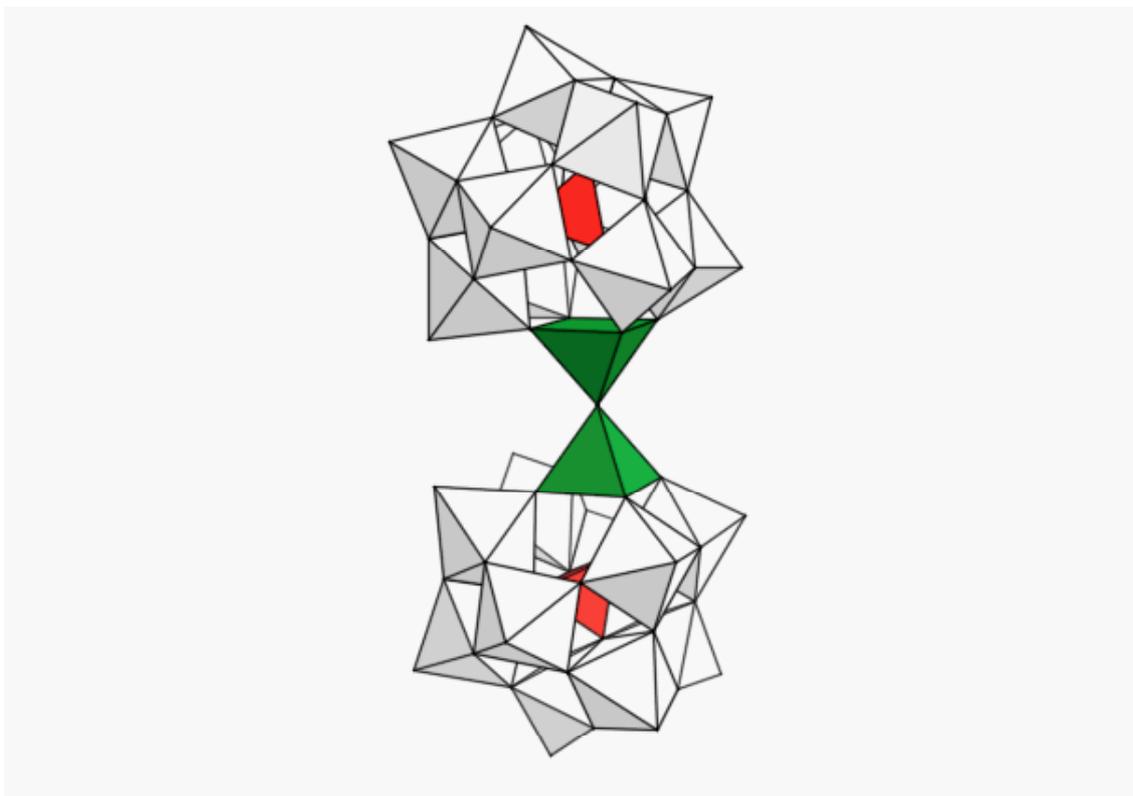


Figura 4.2. Anión de un dímero de titanio $[(PW_{11}O_{39}Ti)_2O]^{8-}$.

Dentro de los ácidos de los polioxometalatos, la estructura de Keggin es la más estable y la más fácilmente disponible, teniendo una gran importancia en la catálisis y en otras áreas. En estado sólido, los ácidos de heteropolioxometalatos forman cristales iónicos compuestos de heteropolioxoaniones, contraiones (H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, etc.) y aguas de hidratación. La estructura del cristal depende de dicha agua de hidratación.¹ Esta agua, así mismo, puede eliminarse por calentamiento, con lo que la fuerza del ácido se incrementa debido a la deshidratación de los protones. Este proceso es reversible acompañándose de un cambio en el volumen de la celda. Por contrapartida al volumen rígido de las estructuras de las zeolitas, los aniones de Keggin, en los cristales de heteropolioxometalatos, son bastante lábiles. También pueden entrar una gran variedad de moléculas

orgánicas en el cristal, en lugar de agua de hidratación, lo que es importante cuando se utilizan los polioxometalatos en catálisis heterogénea.²

En solución, las propiedades de los ácidos de los heteropolioxometalatos están caracterizadas en términos de sus constantes de disociación y funciones de acidez de Hammett.³ Tienen alta solubilidad en solventes polares como agua, alcoholes menores, cetonas, éteres, ésteres, etc., y por otra parte son insolubles en disolventes no polares como hidrocarburos. En solución acuosa, los ácidos de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ y $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ están completamente disociados.^{3(b)} Los aniones silicotungstatos y fosfotungstatos permanecen desprotonados aún después de aceptar dos y tres electrones extras respectivamente, en la reducción polarográfica en solución acuosa a pH 1.⁴ En disolventes orgánicos, como acetona, estos ácidos son más fuertes que los ácidos minerales usuales como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc., y la fuerza del ácido de Keggin depende débilmente de su composición. No obstante, los ácidos del tungsteno son más fuertes que los del molibdeno, y el ácido más fuerte en la serie de Keggin es el PW_{12} .^{3(b)}

La actividad catalítica de los ácidos de los polioxometalatos y compuestos relacionados es un campo de la mayor importancia y varios procesos industriales han sido comercializados. Recientemente⁵ se ha efectuado una selección de ejemplos de catálisis ácida y redox en reacciones orgánicas en fase líquida a baja temperatura, enfatizándose las propiedades únicas de estos ácidos, lo que les hace aprovechables en sistemas homogéneos, bifásicos o heterogéneos. En muchos casos poseen una alta actividad y selectividad, y dan procesos limpios comparados con los convencionales.

Los heteropolianiones y sus derivados metálicos substituidos tienen una alta estabilidad en la mayoría de sus estados redox, la posibilidad de ajustar sus potenciales redox cambiando los heteroiones y, o los iones de la caja sin afectar apenas a su estructura, la variabilidad de los cationes de metales de transición que pueden ser incorporados en la estructura del polioxometalato, y la posibilidad de transferencia electrónica múltiple, hacen a los heteropolianiones atractivos en la catálisis redox. Diversos campos de la química utilizan aniones de Keggin y derivados en procesos de oxidación-reducción de los heteroátomos y de los iones de la caja.⁶ No obstante, actualmente su actividad en catálisis se ha centrado en su papel electrocatalítico.⁷ Los heteropolianiones tipo Keggin y Dawson ($[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$) han sido aplicados extensamente en esta función.

4.2. Comportamiento redox de los aniones de Keggin

Una característica de los polioxometalatos totalmente oxidados es que los átomos metálicos no poseen electrones d (configuración d^0), y como consecuencia son resistentes a la oxidación. Debido a ello, antes hemos comentado que se pueden utilizar para estabilizar heteroátomos con alto estado de oxidación.

Los heteropolianiones con estructura de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse, pudiéndose muchas veces aislar el compuesto reducido. Estas reducciones pueden darse en el metal M^{6+} pero también en los heteroátomos. Los iones completamente oxidados como $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, etc., bajo rápidas reducciones reversibles con uno y dos electrones producen los denominados polioxoaniones azules, *heteropoly blue*, y más allá con reducciones multielectrónicas irreversibles su descomposición. Existe una notación resumida que facilita su escritura. Las fórmulas abreviadas omiten los átomos de oxígeno y las cargas aniónicas, y especifican el número de electrones azules y el estado de oxidación de los metales de transición. Así, por ejemplo $[Fe^{III}W_{12}O_{40}]^{6-}$ es $Fe^{III}W_{12}1e$. Si hay dos heteroátomos, el primero corresponde al situado en el lugar tetraédrico, y el último representa al metal substituido por W en un octaedro: $[Fe^{III}O_4W_{11}O_{35}Co^{II}(H_2O)]^{9-}$ es $Fe^{III}W_{11}Co^{II}2e$.

Estos productos de color azulado que provienen de la reducción de numerosos polioxometalatos oxidados, conservan su estructura original y los electrones adicionados *blue electrons* están deslocalizados en ciertos átomos o regiones de las estructuras.⁸ Los polioxoaniones azules corresponden a los sistemas de clase II en la clasificación de Robin y Day de los compuestos de valencia mixta.⁹

4.2.1. Localización versus deslocalización en compuestos de valencia mixta

Los compuestos de valencia mixta contienen iones del mismo elemento en dos estados formales de oxidación diferentes. También puede interpretarse como que los dos iones tienen el mismo estado de oxidación, pero con un electrón adicional localizado en uno o en el otro de los iones o deslocalizado en diferente extensión en los dos. Los datos experimentales de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas dependen de la deslocalización electrónica. Esta se puede dar en diferente extensión o no, originando la clasificación de los compuestos de valencia mixta. Incluso la frecuencia del “salto” electrónico en un compuesto determinado puede modificarse con la presión, temperatura, etc.

Para esquematizar el estudio de los compuestos de valencia mixta se postula un modelo simplificado a dos centros A y B, con dos configuraciones posibles: A(I) B(II) y A(II) B(I), siendo I y II

diferentes estados de oxidación. Los electrones de valencia de A y B vendrán descritos por funciones de onda determinadas por la simetría del entorno. Si el entorno o simetría de A y B son diferentes, las dos configuraciones no pueden mezclarse. De esta forma, si no existe posibilidad de mezcla, obtendremos la función del estado fundamental por el producto $\Phi_A(I) \Phi_B(II)$ y un estado excitado $\Phi_A(II) \Phi_B(I)$ resultante del intercambio del electrón. Si existen propiedades de simetría idénticas las funciones se mezclarán en mayor o menor extensión, obteniéndose un estado fundamental que es combinación lineal de las dos funciones anteriores:

$$\Psi_o = (1-\alpha^2)^{1/2} [\Phi_A(I) \Phi_B(II)] + \alpha [\Phi_A(II) \Phi_B(I)]$$

y un estado excitado:

$$\Psi_e = \alpha [\Phi_A(I) \Phi_B(II)] + (1-\alpha^2)^{1/2} [\Phi_A(II) \Phi_B(I)]$$

Al parámetro α se le atribuye la medida del grado de semejanza de los centros A y B, de tal forma que cuando α es igual a cero no hay mezcla de funciones y el electrón queda perfectamente localizado en un ion. Robin y Day clasifican a este tipo de sustancias como de clase I. Ejemplos típicos son el compuesto Pb_3O_4 (con $Pb^{II}O_3$ piramidal y $Pb^{IV}O_6$ octaédrico) y los polianiones reducidos de color marrón rojizos.

Substancias de clase II son aquellas en las que α es pequeño pero no nulo ($0 < \alpha^2 < 0.5$), ya que el entorno de los iones se parece, pero las posiciones son diferenciables cristalográficamente y la temperatura juega un papel esencial en la transferencia de la valencia. Como característica propia, en estos compuestos pueden ser observadas las propiedades de los estados de oxidación individuales, es decir las transiciones d-d de A(I).

Por el contrario, los compuestos de clase III presentan el mayor valor de α ($\alpha^2 = 0.5$) y sus propiedades son indiscernibles, es decir en los compuestos de valencia mixta no son observables los estados individuales discretos de oxidación. Sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas dependerán del grado de deslocalización electrónica. En los compuestos de red infinita, los semiconductores están englobados en la clase II, y los metales en la clase III. El término deslocalizado o localizado tiene un valor relativo ya que puede depender del experimento efectuado y de las condiciones de trabajo. Así, por ejemplo, a 77 K el espectro de RSE del anión $[Mo^VMo^{VI}_5O_{19}]^{3-}$ presenta una valencia localizada, mientras que al aumentar la temperatura la banda de estructura hiperfina se ensancha como consecuencia del aumento de la deslocalización, y a temperatura ambiente ya no se produce señal. Por el contrario, usando una técnica muy rápida en el tiempo, como la espectroscopia Mössbauer, la naturaleza "localizada de los electrones" puede encontrarse.

4.2.2. Comportamiento redox de los polioxometalatos

Los polioxoaniones bajo fáciles reducciones reversibles, efectuadas por métodos electroquímicos, generan las denominadas sales “azules” que son compuestos de valencia mixta y las sales “marrones”. Los electrones son aceptados por los iones de la caja de los heteropolianiones tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ y Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$. Si los iones M^{6+} son idénticos, la deslocalización electrónica se ha descrito tradicionalmente por dos mecanismos: los electrones se deslocalizan en el conjunto de los iones óxido activados térmicamente por un proceso de transferencia electrónica intramolecular, *electron hopping*, ^{6(a),7(b),10} (10^{10} a 10^{11} s⁻¹ a temperatura ambiente), o por un estado fundamental deslocalizado.¹¹

El proceso de reducción incrementa la carga negativa en el heteropolianión y por lo tanto su basicidad. Los heteropolianiones tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ pueden aceptar un número limitado de electrones sin descomponerse, pudiéndose muchas veces aislarse el compuesto reducido. La reducción de heteropolitungstatos ha sido estudiada en numerosos aniones¹² y de hecho en la década de los sesenta Pope y colaboradores ya presentó la caracterización de las propiedades redox por polarografía y por métodos potenciométricos¹³ para iones diamagnéticos (especies $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, etc.) y para aniones con iones de metales de transición en la posición central ($[Fe^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$, $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$). La reducción en el caso del $Fe^{III}W_{12}$ y $Co^{II}W_{12}$ tiene lugar en los átomos de tungstenos y las especies $Fe^{II}W_{12}$ y $Co^{I}W_{12}$ no se forman.

Existe una recopilación reciente¹⁴ de determinados procesos de transferencia electrónica en fase homogénea con muchos isopoli y heteropolioxometalatos, en los que con datos de velocidades experimentales se aplican los modelos teóricos de Marcus, Sutin y otros.¹⁵ Rasmussen y Brubaker¹⁶ efectúan las primeras medidas directas de velocidades de transferencia electrónica de aniones de polioxometalatos entre las especies $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ y $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$. Estos datos son comparados con los del sistema $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$ y $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ caracterizados por Kozic, Baker y colaboradores^{24(b)}, y entre ellos se observa una clara diferencia. Mientras que en el Co el intercambio electrónico está localizado en el centro del polioxometalato, dentro de los orbitales d del ion Co(III) coordinado tetraédricamente, en el caso del P el intercambio electrónico está localizado predominantemente en un orbital que está deslocalizado entre los doce átomos de W.

Así mismo, polioxometalatos de Keggin mixtos $[XM_{12-x}M'_xO_{40}]^{n-}$ son fácilmente preparados y sometidos a procesos redox. Si la reducción es monoelectrónica, el electrón se localiza en el átomo más fácilmente reducible a temperatura ambiente ^{7,17} siguiendo el esquema: V(V) > Mo(VI) > W(VI).

La reducción adicional de los polioxometalatos azules (compuestos con electrones deslocalizados) lleva frecuentemente a la formación de los denominados polioxoaniones marrones, *heteropoly brown*. Estas son especies que se originan en condiciones ácidas y conservan la estructura original, pero en la caja alguna subunidad tipo M_3O_{13} está reducida por los electrones añadidos. Es decir, en los polioxoaniones marrones los electrones adicionales no están deslocalizados y por esta causa están catalogados en la clase I en la clasificación de Robin y Day. En concreto para los tungstatos $W^V_6W^{VI}_6$ (azul) se desproporciona intramolecularmente a $W^{IV}_3W^{VI}_9$ (marrón). De esta forma, las especies marrones contienen tres conjuntos $W^{IV}O_6$ pseudooctaédricos unidos por vértices y aristas. Tal subunidad contiene 6 electrones, localizándose 2 en cada tungsteno (ver figura 4.3), quedando confirmado¹⁸ por resonancia magnética nuclear ^{183}W las tres clases de tungsteno [$W^{IV}(\delta=+1545)$ y $W^{VI}(\delta=-90, -107)$] existentes en el compuesto $\alpha\text{-}[(SiO_4)W^{VI}_9O_{33}(W^{IV}H_2O)_3]^{4-}$. Los oxígenos terminales de la triada, debido a su fuerte carácter básico son protonados, generándose tres moléculas de agua en la superficie del cluster.¹⁹ De esta forma, podríamos introducir en los restantes nueve tungstenos 18 electrones más, resultando un cluster de 24 electrones añadidos.

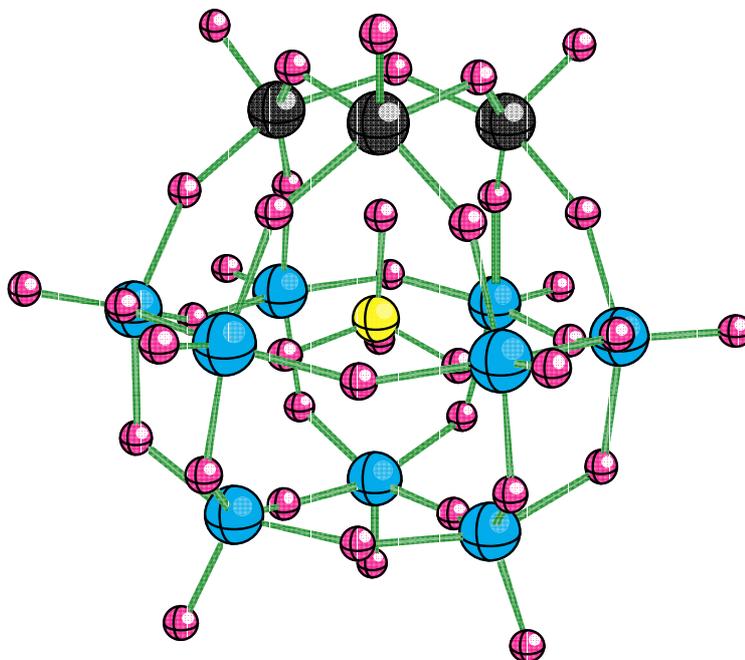


Figura 4.3. Localización de los tres conjuntos $W^{VI}O_6$ pseudoctaédricos en el Keggin reducido con seis electrones.

No queda aquí limitada la capacidad de absorber electrones, ya que 8 más (32 en total)²⁰ pueden ser acomodados en orbitales moleculares no enlazantes, correspondientes a dos electrones por cada triada.

La reducción de los polioxometalatos $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, puede ser efectuada electroquímicamente, y en el caso del $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ también fotoquímicamente,^{19(a)} hasta llegar a las especies marrones con seis electrones añadidos. Al principio hubo problemas en determinar el grupo $W^{IV}_3O_{13}$ en el anión del polioxometalato $Rb_4H_8[H_2W^{IV}_3W^{VI}_9O_{40}] \cdot 18H_2O$ debido a desórdenes en el cristal,²¹ pero más tarde se obtuvo una estructura para el compuesto $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5 H_2O$ en la que se pudo caracterizar sin ambigüedad todas las posiciones de los átomos de tungsteno.²² Yamase y colaboradores²³ por fotólisis obtienen esta especie diamagnética marrón a partir de soluciones de α - $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ y MeOH a pH<2, y por medio de la desproporción de la especie reducida bielectrónica $[H_2BW_{12}O_{40}]^{5-}$.

4.2.3. Medidas de susceptibilidades magnéticas de aniones de Keggin

Las interacciones entre electrones deslocalizados y localizados en heteropolioxometalatos azules conteniendo metales de transición paramagnéticos, han sido exhaustivamente tratados por Baker, Casañ-Pastor y colaboradores²⁴ con medidas de susceptibilidades magnéticas y estudios RMN.

En la estructura de Keggin $[XO_4W_{12}O_{36}]^{n-}$, el ion central X puede ser un ion diamagnético como Si^{IV} o paramagnético como Co^{II} o Fe^{III} . Es posible también substituir uno o varios W^{6+} por otros iones diamagnéticos tipo Zn^{II} , o paramagnéticos como Co^{II} , Fe^{II} , Cr^{III} , V^{III} , V^{IV} , etc. Históricamente, las primeras medidas de susceptibilidades de especies heteropoli oxidadas mostrando variación magnética, fueron llevadas a cabo por Simmons²⁵ y otros.²⁶ Complejos isoestructurales de α -Keggin no reducidos $[MO_4W_{11}O_{35}M'(H_2O)]^{n-}$, conteniendo dos átomos paramagnéticos, mostraban un inusual antiferromagnetismo. Más tarde, comportamiento antiferromagnético fue observado en un complejo heteropoli conteniendo tres octaedros $V^{IV}O_6$ ²⁷ adyacentes y en un complejo conteniendo tres átomos de Cu^{II} que estaban conectados a través de un conjunto heteropoli.²⁸ Así mismo, Baker y colaboradores²⁹

observaron variación ferromagnética en un complejo heteropoli que incluye cuatro octaedros coplanares $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6$. Algunas de sus conclusiones se resumen a continuación:

- (a) Mediante la espectroscopia de RMN^{24(g)} deducen que los centros magnéticos en α - $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{6-}$ y α - $[\text{Co}^{3+}\text{O}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{5-}$ están situados en el interior de las estructuras de Keggin con tres electrones desapareados sobre el átomo de cobalto en el compuesto $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$. El término fundamental para el anión $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ (un inusual ion d^6 en un entorno tetraédrico) sería ${}^5\text{E}$, con cuatro electrones desapareados y previene para este compuesto una distorsión por efecto Jahn-Teller.
- (b) Obtienen las estructuras cristalinas por rayos X del polioxometalato α - $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y de su pariente reducido azul-2e α - $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ ²⁴⁽ⁱ⁾. En ellas, apenas se observan variaciones de las distancias y sugieren un estado fundamental en el que los electrones azules estén deslocalizados en orbitales moleculares que incluyan los átomos de oxígeno. El incremento de la carga negativa en los oxígenos puente es consistente con el aumento nucleofílico, y con el mayor aislamiento del tetraedro $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ del resto del cluster en la especie reducida.
- (c) En complejos heteropoli oxidados diamagnéticos^{24(e)} como α - $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y otros, los productos de la reducción con dos electrones no son paramagnéticos y además presentan más diamagnetismo que sus parientes oxidados. En cada caso, este exceso de diamagnetismo es claramente atribuible a un anillo de corriente electrónico de los electrones azules circulando en un plano perpendicular a un campo magnético externo, siendo éste el primer caso presentado en moléculas puramente inorgánicas. Tal deslocalización de los electrones azules es esencialmente esférica en el complejo citado y ocurre en los doce enlaces W-O externos del complejo. También en estos sistemas, es posible inducir una localización de uno de los electrones adicionados por sustitución de Mo por un W en la estructura.
- (d) En los compuestos oxidados^{26(a),26(b),25(b),30} $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{11}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{7-}$ y $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{8-}$ se observaron acoplamientos antiferromagnéticos entre los metales de transición. Además, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{8-}$ es un ejemplo de 1e localizado, mostrando a temperatura ambiente un momento magnético más grande que la suma expresada para la no interacción del Co^{II} tetraédrico (medido en $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$) más el octaedro distorsionado V^{IV} (medido en $\text{SiW}_{12}\text{V}^{\text{IV}}$). Por lo tanto no existe acoplamiento entre los tres electrones desapareados del Co y el electrón localizado en el V.
- (e) Para la especie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}1\text{e}$ con un electrón azul, existe acoplamiento antiferromagnético entre el ion Fe^{III} y el electrón azul, y es más fuerte incluso a temperatura ambiente. La especie $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}1\text{e}$ fue imposible de determinar, ya que se desproporciona. Mientras el acoplamiento en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}1\text{e}$ desaparece a 70500 G, en $\text{SiW}_{11}\text{V}^{\text{III}}1\text{e}$ (dos electrones desapareados en V y 1e azul) se suprime

sólo parcialmente, y en SiW_{12}e permanece completo. Estos hechos sugieren la siguiente secuencia para describir la fuerza del acoplamiento de 1e azul:



Para especies con dos electrones azules, la diferencia de susceptibilidades observadas por el método de Evans entre $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{e}$ y $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ corresponde muy bien al exceso de diamagnetismo por el exceso del anillo de corriente observado en las especies de Keggin diamagnéticas substituidas con 2e azules. La diferencia de susceptibilidades entre $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{e}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, $\text{SiW}_{11}\text{Cr}^{\text{III}}\text{e}$ y $\text{SiW}_{11}\text{Cr}^{\text{III}}$, parece tener la misma forma a bajos campos (5000 G.). Para estas tres clases de complejos reducidos con 2e, no fue observada ninguna interacción entre el sistema de valencia mixta completamente acoplado y los electrones desapareados localizados en los átomos paramagnéticos.

4.3. Objetivos concretos y metodología de trabajo

Como se ha mostrado, la información experimental sobre la química de los polioxometalatos es muy abundante y diversa, sin embargo muchas de sus propiedades no han sido aún suficientemente comprendidas y sistematizadas, siendo la química cuántica una herramienta eficaz en este objetivo. Por ello, la comprensión de las propiedades electrónicas de los aniones de Keggin es clave, dado que muchas de las conclusiones que se extraerán se podrán extrapolar a otras estructuras.

El objetivo general en este capítulo es pues describir conceptos básicos de los aniones de Keggin, que se han concretado en:

- 1) Estructuras electrónicas de aniones totalmente oxidados.
- 2) Comparación de las propiedades redox de molibdatos y wolframatos.
- 3) Propiedades electrónicas y magnéticas de aniones con iones paramagnéticos.
- 4) Efecto de la sustitución de iones W^{6+} o Mo^{6+} por iones V^{5+} .
- 5) Compuestos altamente reducidos.

4.3.1. Estructuras electrónicas oxidadas

En una primera etapa se han descrito las propiedades electrónicas de los *aniones completamente oxidados o sistemas d^0* . Estos sistemas isoelectrónicos están formados por un heteroátomo que es un elemento de un grupo principal $[P^V W_{12} O_{40}]^{3-}$, $[Si^{IV} W_{12} O_{40}]^{4-}$ y $[Al^{III} W_{12} O_{40}]^{5-}$. Posteriormente, se ha extendido el estudio a aniones con iones paramagnéticos en la posición central ($X = Fe^{III}$, Co^{III} y Co^{II}).

A menudo, la interpretación del cluster se contempla mediante el modelo de un clatrato en que el anión XO_4^{n-} es encapsulado por una caja neutra $M_{12}O_{36}$. Otros autores³¹ describen estos compuestos como un complejo de metal de transición con un ligando cuatridentado $M_{12}O_{40}$, teniendo una cavidad tetraédrica.

4.3.2. Propiedades redox de molibdatos y wolframatos

Estos aniones totalmente oxidados pueden sufrir rápidas reducciones reversibles con 1 o 2 electrones, produciéndose los denominados polioxometalatos azules.

La caracterización de las bandas de orbitales ocupadas y vacías es uno de los primeros objetivos concretos para estos iones, lo que va a permitir sistematizar la evidencia experimental de que los aniones de Keggin de Mo son oxidantes más fuertes que los correspondientes de W.

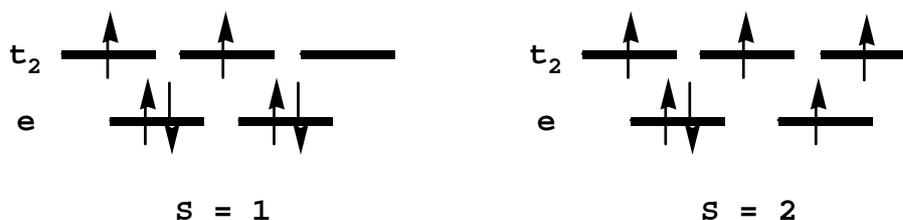
4.3.3. Aniones con iones paramagnéticos

Aunque la incorporación de iones paramagnéticos se puede dar tanto en los iones periféricos como en la posición central, el tratamiento teórico es mucho más simple en este último caso. Por ello, nos planteamos el análisis de las propiedades redox de los compuestos con $X = \text{Fe}^{\text{III}}$, Co^{III} y Co^{II} , para los que existía abundante información experimental.

El anión de Keggin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ tiene unas propiedades electrónicas particularmente interesantes, ya que puede ser reducido para obtener $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ o $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$, que son los derivados azules-1e o 2e. También puede ser oxidado para dar el activo $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, poderoso agente oxidante denominado “ánodo soluble”, que es capaz de oxidar al Cl^- produciendo Cl_2 a altas temperaturas.

Para obtener la configuración más estable, que corresponda a la mínima energía, en primera aproximación se ha utilizado un tratamiento *unrestricted* para las configuraciones de más baja energía en cada compuesto. En el apéndice 4-apdo.1 se compara el tratamiento *unrestricted* para $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^n$ ($n = 5, 6$ y 7) con la obtención del término fundamental para una configuración dada, por medio de la estrategia de Daul.

Una condición previa en el estudio químico cuántico de estos compuestos es que el método debe de ser capaz de reproducir el carácter de alto espín de estos sistemas. Se estudiará pues, la diferencia de energía entre las configuraciones de alto y bajo espín. Posteriormente, se discutirá la estabilización Jahn-Teller que pueden presentar algunas de las configuraciones de baja energía. Por ejemplo, la configuración fundamental para un ion d^6 en un entorno tetraédrico es de tipo $e^3t_2^3$. Configuración que se puede estabilizar mediante un descenso de simetría.



El orbital e con tres electrones dará origen a las configuraciones $a_1^2b_1^1$ y $b_1^2a_1^1$ bajo la simetría D_{2d} . La energía de estabilización por efecto J-T se ha calculado siguiendo la estrategia sugerida por Daul³² y colaboradores, basada en obtener energías consistentes para varios puntos de la superficie potencial adiabática asociada con las distorsiones J-T del anión (ver apéndice 4-apdo.2, donde se describe el procedimiento seguido y los resultados).

Una vez caracterizado el término electrónico de un polioxometalato, podemos plantearnos su reducción. Por ejemplo, estudios experimentales caracterizan el producto de la reducción del ion $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ como el cuádruplete $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, y no la especie $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{e}$. Trataremos pues, de determinar la diferencia de energía entre los dos procesos de reducción. De la misma forma, podemos plantearnos si el producto de la reducción del anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ es el $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ o la especie $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{1e}$ con el electrón deslocalizado en la esfera de los wolframios.

Problemática parecida se puede plantear en la caracterización del anión de Keggin $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ que contiene un heteroátomo de Fe^{III} en su interior, siendo un ion paramagnético d^5 sometido a un campo tetraédrico y de configuración $e^2t_2^3$. La reducción de este anión no se produce en el ion paramagnético sino que lleva a la formación del *heteropoly blue*.

Las energías UDFT representan un cierto promedio de las energías de los diferentes multipletes asociados a una configuración dada. Un tratamiento multiconfiguracional de un anión de Keggin es todavía prohibitivo desde un punto de vista computacional. Messmer y Salahub³³ y posteriormente Ziegler y colaboradores³⁴ mostraron un camino para determinar diferencias de energía singulete-triplete mediante métodos DFT. Básicamente, la idea parte del hecho de que un método determinantal no puede expresar correctamente la energía de un estado singulete de capa abierta, ya que como mínimo la función de onda debe de estar representada por dos determinantes de Slater, por lo que la diferencia singulete triplete se determina mediante el cálculo de las energías de los determinantes para un conjunto de orbitales moleculares. Daul ha generalizado esta idea desarrollando

el programa STAGEN, que permite determinar por simetría los coeficientes de la función de onda y las energías de cualquier multiplete asociado a una configuración dada. Detalles más pormenorizados del método se dan en el capítulo de espectroscopía, y en el apéndice 4.1 se discute el término fundamental de cada configuración para $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($n= 5-7$). De la comparación de las energías de los términos espectrales y de las energías *unrestricted*, se deduce que estas últimas representan una buena aproximación para la diferencia de energía entre los términos espectrales más estables de dos configuraciones.

4.3.3.1. Acoplamiento magnético entre electrones localizados y deslocalizados

El estudio teórico del acoplamiento magnético de dos electrones es un fenómeno complejo que ha recibido la atención de diversos grupos teóricos en los últimos años, tanto en sólidos como en compuestos moleculares.^{35y36} Se ha mostrado que un tratamiento multiconfiguracional específico permite obtener muy buenas energías a pesar de que estas pueden ser muy pequeñas. Para moléculas de tamaño medio-grande el método de *broken-symmetry*, introducido por primera vez por Noodleman,³⁷ se ha mostrado también bastante eficaz para el cálculo de constantes de acoplamiento magnético con esfuerzo computacional mucho menor.^{38, 39 y 40} Se ha utilizado éste método para calcular los términos de bajo espín complementarios a los de alto espín, correspondientes a los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12} 1\text{e}$ y $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1\text{e}$.

En el caso del Fe, el carácter experimental antiferromagnético de la especie azul puede ser constatado, concluyendo que la configuración de bajo espín con cinco electrones alfa localizados en el hierro y un electrón beta deslocalizado entre los wolframios es más baja energéticamente que el término caracterizado por seis electrones alfa. Para el complejo de Co, la configuración fundamental es $e^4t_2^3e^1$, es decir $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}1\text{e}$. Aplicando la metodología anterior, la solución quintuplete ferromagnética se ha calculado frente al triplete antiferromagnético, resultando en este caso un débil ferromagnetismo. Experimentalmente en disolución, la sustancia muestra un momento magnético de no interacción del electrón azul deslocalizado con el centro Co^{II} , mientras que en forma sólida fue imposible aislar el anión.

4.3.4. Efecto de la sustitución de un ion M^{6+} por un ion V^{5+}

W, Mo y V son los átomos que generalmente conforman un polioxometalato. También otros iones como Nb^{5+} , Ta^{5+} , Re^{7+} y I^{7+} pueden realizar esta función. En proporción minoritaria en el cluster se encuentran otros posibles sesenta elementos, denominados heteroátomos, que son metales de transición e incluso no metales. Tal enorme variabilidad da lugar a la posibilidad de substituir en la periferia alguno o varios de los iones por otros de diferentes, dando origen a los polioxometalatos mixtos. Así, en general para un ion metálico M' , substituido x veces en una estructura de Keggin $[YM'_xM_{12-x}O_{40}]^{n-}$ hay $12!/x! (12-x)!$ posibilidades de colocar los iones (66 posibilidades en el polioxometalato $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$, de las cuales cinco son distintas químicamente).

La estructura electrónica de estos polioxometalatos es compleja cuando el compuesto contiene uno o más electrones en los metales. Algunos de los problemas que aparecen en estos sistemas son: la localización versus deslocalización del electrón en el átomo sustituido o en los iones M^{6+} ; acoplamientos magnéticos cuando hay más de un electrón; diferencia de basicidad entre los distintos ligandos oxo, etc. Tales propiedades dan lugar a muchas particularidades en el campo de la oxidación-reducción, aprovechándose de forma especial en la catálisis homogénea y heterogénea. Dentro de los polioxometalatos de Keggin mixtos, usados en procesos de oxidación homogénea, los de vanadio juegan un papel primordial, por la simple razón de que es el elemento de la caja más fácilmente oxidable. Hill y colaboradores^{7(a)} han efectuado una recopilación extensa de estos compuestos y sus aplicaciones particulares.

La sustitución de un ion W^{6+} o Mo^{6+} por un V^{5+} en un anión de Keggin modifica significativamente la estructura electrónica del cluster y por lo tanto sus propiedades redox. Mediante el estudio de los aniones $[SiW_{11}VO_{40}]^{5-}$ y $[SiMo_{11}VO_{40}]^{5-}$ y de sus respectivos compuestos reducidos monoelectrónicos, se ha observado que mientras las distorsiones geométricas en los clusters no son muy exageradas, en cambio las variaciones en las estructuras electrónicas son notables. En un caso darán origen a la especie $SiW_{11}V^{IV}$, mientras que en el otro se obtiene una mezcla competitiva de $SiMo_{11}V^{IV}$ y de $SiMo_{11}V^{Ie}$, es decir, podemos obtener especies mixtas de valencia localizada o especies mixtas azules.

Cuando hay más de un átomo de V en un cluster de Keggin de molibdenos, la competición por los electrones entre unos y otros iones se mantiene, aunque las primeras reducciones parecen

tener lugar en los iones V^{5+} . Esto se ha constatado en los sistemas di y tri sustituidos,⁴¹ como $SiMoV_2W_9$ y SiV_3W_9 . También, en un complejo de Keggin doblemente encapsulado,⁴² *bicapped*, de fórmula $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ y altamente reducido con ocho electrones, nuestros cálculos, expuestos en la publicación 4.2., muestran que el estado fundamental es un triplete con dos iones V^{IV} . Sin embargo, cuando el número de V crece, como en el compuesto $[PMo_8V_4O_{40}(VO)_4]^{5-}$,⁴³ *tetracapped*, altamente reducido con diez electrones, no parece por cálculos realizados por nuestro grupo,⁴⁴ que ocho electrones se localicen en los átomos de V.

4.3.5. Aniones altamente reducidos

Como se ha mencionado, una de las propiedades más interesantes de los polioxometalatos es su capacidad de reducción, de tal forma que estos clusters pueden adquirir fácilmente electrones sin modificar apenas su estructura^{6(a)}. Se han sintetizado algunos aniones con un número elevado de electrones metálicos, dando lugar a compuestos formalmente de valencia mixta. En particular, Hill y colaboradores⁴² publicaron en 1996 la síntesis y caracterización del anión $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$. Este cluster está formado por una estructura de α -Keggin en la que se han yuxtapuesto dos unidades VO, poseyendo el conjunto simetría D_{2d} ; podemos describirlo como un sistema doblemente encapsulado, "bicapped". Las unidades VO están unidas a los átomos de oxígeno en las caras opuestas Mo_4O_4 , resultando una simetría parcial de pirámide cuadrada (ver Fig.1.public.2). Formalmente este sistema consta de ocho electrones metálicos.

Cálculos previos en sistemas totalmente oxidados como $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ y $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, indican que añadir un electrón es un proceso altamente endotérmico, dada la elevada carga que soportan estos iones. En disolución las moléculas de disolvente y en estado sólido los contraiones, estabilizan los orbitales del anión y su afinidad electrónica se convierte en positiva y son compuestos fuertemente oxidantes.

Por ejemplo, en el anión de Lindquist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ y en el de Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ la reducción con un electrón implica un coste energético de más de 3 eV cuando el anión está aislado (ver figura 4.4.).

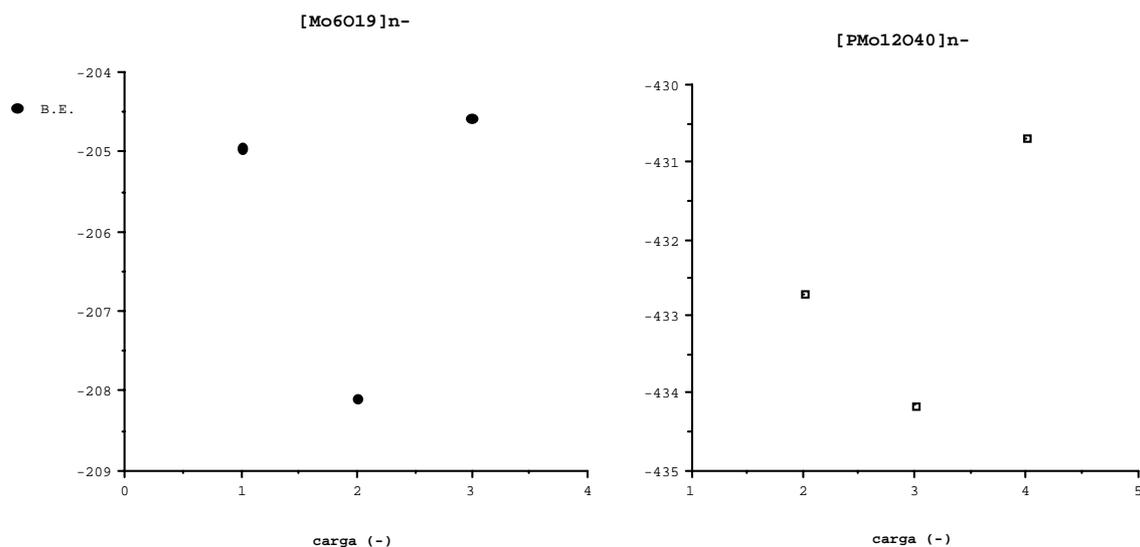


Figura 4.4. Reducción de los aniones $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ y $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{m-}$.

Dado que en el hipotético catión totalmente oxidado $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{3+}$ los ligandos oxo tienen todos sus electrones, se plantea el siguiente dilema: ¿la estabilización de la carga 5- con ocho electrones metálicos proviene en su totalidad del campo externo, o una parte es debida intrínsecamente al propio sistema? Otro aspecto de interés es la naturaleza de la localización o deslocalización de los electrones d metálicos.

Frente al compuesto mencionado, hasta 1996 tan sólo se conocía la existencia de cuatro derivados "capped" de Keggin mostrados en la tabla 4.1 adjunta, donde podemos observar sistemas reducidos con 4, 6 y 12 electrones, y además, en 1995⁴⁵, se había establecido una única estructura de puente y "capped" de Keggin a la vez, con fórmula $[\text{Mo}_{16}\text{V}_{14}\text{O}_{84}]^{7-}$, que podemos reformularla como el dímero $[[\text{VMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{VO})_2]_2]^{14-}$.

Tabla 4.1. Derivados encapsulados de Keggin hasta 1996.

Compuesto	Fecha caracterización	Electrones d	Reformulación
-----------	--------------------------	--------------	---------------

$[V_{15}O_{42}]^{9-}$	1993 ⁴⁶	0	$[VV_{12}O_{40}(VO)_2]^{9-}$
$[PV_{14}O_{42}]^{9-}$	1980 ⁴⁷	0	$[PV_{12}O_{40}(VO)_2]^{9-}$
$[H_4PV_{14}O_{42}]^{9-}$	1992 ⁴⁸	4	$[H_4PV_{12}O_{40}(VO)_2]^{9-}$
$[H_4As_3Mo_{12}O_{40}]^-$	1993 ⁴⁹	12	$[H_4As^V Mo^V_8 Mo^VI_4 O_{40} As^{III}_2]$
$[H_{12}As_3V_{12}O_{42}]^{3-}$	1993 ⁵⁰	6	$[H_{12}AsV^{IV}_6 V^V_6 O_{40}(AsO)_2]^3$
$[AsV_{14}O_{42}]^{9-}$	1993 ⁵¹	0	$[AsV_{12}O_{40}(VO)_2]^{9-}$

En el apéndice 4-apdo. 3, 4 y 5 se ha extendido la explicación de diversos apartados que en el artículo de la multireducción no se han profundizado. Así, describiremos la reducción consecutiva del sistema $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ con las diversas secuencias llevadas a término, el comportamiento magnético de la configuración fundamental de este mismo polioxometalato aplicando el método de Noodleman y dos estrategias aplicadas en un intento de modelar el campo cristalino creado por los contraiones.

BIBLIOGRAFÍA

¹ (a) Tsigdinos, G. A. *Top. Curr. Chem.* **1978**, 76, 1. (b) Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem., Int. De. Engl.* **1991**, 30., 34. (c) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, 1983. (d) Maksimov, G. M. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, 64, 445. (e) Souchay, P. *Polyanions et Polycations*; Gauthier-Villars: Paris, 1963. (f) Souchay, P. *Ions Mineraux Condenses*; Masson: Paris, 1969. (g) Weakley, T. J. R. *Structure and Bonding* **1974**, 18, 131.

² (a) Misono, M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1987**, 29, 269. **1988**, 30, 339. (b) Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; Kodansha/VCH: Tokyo, 1992; p 99.

³ (a) Ono, Y. In *Perspectives in Catalysis*; Thomas, J. M., Zamaraev, K. I., Eds.; Blacwell: London, 1992; p 431. (b) Kozhevnikov, I. V. *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 811.

⁴ Pope, M. T.; Papaconstantinou, E. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1147.

⁵ Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171-198.

-
- ⁶ (a) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin 1983; cap. 6. (b) Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; Kodansha/VCH: Tokyo, 1992; cap 3. (c) Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34. (d) Okuhara, T.; Misono, M. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1993**, 51, 128.
- ⁷ (a) Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407. (b) Okuhara, T.; Misuno, N.; Misono, M. *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113.
- ⁸ (a) Kozik, M.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2748. (b) Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6817.
- ⁹ Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 248.
- ¹⁰ (a) Varga, G. M., Jr.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 662. (b) So, H.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1441. (c) Prados, R.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2547. (d) Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M. Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3194. (e) Barrows, J. N.; Jamenson, G. B.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1771. (f) Barrows, J. N.; Pope, M. T. *Adv. Chem. Ser.* **1990**, 226, 403. (g) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Penk, M.; Witteneben, V.; Döring, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 88. (h) Pope, M. T. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 181. (i) King, R. B. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4437.
- ¹¹ Baker, L. C. W.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 3.
- ¹² Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219.
- ¹³ Pope, M. T.; Varga, G. M., Jr. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1249.
- ¹⁴ Weinstock, I. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 113.
- ¹⁵ (a) Marcus, R. A. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1993**, 32, 1111. (b) Marcus, R. A. *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, 29, 21. (c) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 853. (d) Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155.
- ¹⁶ Rasmussen, P. G.; Brubaker, C. H., Jr. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 977.
- ¹⁷ (a) Altenau, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A.; So, H. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 417. (b) Barrows, J. N.; Pope, M. T. *Adv. Chem. Ser.* **1990**, 226, 403.
- ¹⁸ Piepgrass, K.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1586. Pope, M. T. In *Polyoxoanions: Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. King, R. B., John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, England, 1994, Vol. 6, pp 3361-3371.
- ¹⁹ (a) Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307. (b) Yamase, T.; Usami, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 183. (c) Launay, J. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 807. (d) Kazanski, L. P.; Launay, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 51, 242. (e) Fruchart, J. M.; Hervé, G. *Ann. Chim. (Paris)* **1971**, 6, 337. (f) Piepgrass, K.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1586. (g) Piepgrass, K.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 753.
- ²⁰ Müller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 875. Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- ²¹ Jeannin, Y.; Launay, J. P.; Seid Sedjadi, M. A. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2933.

-
- ²² Yamase, T.; Ishikawa, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1619.
- ²³ Yamase, T.; Watanabe, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1669.
- ²⁴ (a) Kozik, M.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2748. (b) *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7627. (c) Kozik, M.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3159. (d) Jorris, T. L.; Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Domaille, P. J.; Finke, R. G.; Miller, W. K.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7402. (e) Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7697. (f) Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10380. (g) Acerete, R.; Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6049. (h) Kozik, M.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7604. (i) Gomez-Garcia, C. J.; Casañ-Pastor, N.; Coronado, E.; Baker, L. C. W.; Pourroy, G. *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 5995. (j) Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P.; Jamenson, G. B.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5658. (k) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10384. (l) Casañ-Pastor, N.; Acerete, R.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* (m) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. In *Polyoxometalates: Interactions between Delocalized and Localized Electrons in Heteropoly Blues Containing Paramagnetic Transition Metals. Magnetic Susceptibility and NMR Studies*, Pope, M. T.; Müller, A., Eds.; Kluwer: The Netherlands, 1994, 203. (n) Kozik, M.; Baker, L. C. W. In *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*; Pope, M. T.; Müller, A., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
- ²⁵ (a) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. Simmons; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2329. (b) Simmons, V. E. Doctoral Dissertation, Boston University, 1963; *Diss. Abs. Int.* **1963**, 24, 1391.
- ²⁶ (a) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. Simmons; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5499. (b) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. Simmons; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4917. (c) Wasfi, S. H. Doctoral Dissertation, Georgetown University, 1971; *Diss. Abs. Int.* **1971**, 33B, 1050.
- ²⁷ Mossoba, M. M.; O'Connor, C. J.; Pope, M. T.; Sinn, E.; Hervé, G.; Tezé, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6864.
- ²⁸ Siedle, A. R.; Padula, F.; Baranowski, J.; Goldstein, C.; DeAngelo, M.; Kokoszka, G. F.; Azevedo, L.; Venturini, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7447.
- ²⁹ (a) Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10380. (b) Casañ-Pastor, N. Doctoral Dissertation, Georgetown University, 1988; *Diss. Abs. Int.* **1989**, 50B, 1397.
- ³⁰ So, H.; Pope, M. T. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2786.
- ³¹ Nomiya, K.; Miwa, M.; Kobayashi, R.; Aiso, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1981**, 54, 2983.
- ³² Bruyndonckx, R.; Daul, C.; Manoharan, P. T., Deiss, E. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4251.
- ³³ Messmer, D.; Salahub, D. *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 779.
- ³⁴ Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, J. E. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 43, 261.
- ³⁵ Castell, O.; Miralles, J.; Caballol, R. *Chem. Phys.* **1986**, 85, 1427. Castell, O.; Caballol, R.; Garcia, V.; Handrick, K. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1609. Miralles, J.; Daudey, J. P.; Caballol, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**,

198, 555. Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, 172, 33. Castell, O.; Miralles, J.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1994**, 179, 377.

³⁶ De Loth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4007. De Loth, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. In *Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*; Gatteschi, D.; Kahn, O.; Willett, D., Eds.; NATO Advanced Studies, Series C, Vol. 140; Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1985. Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; de Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3802; Wang, C.; Fink, K.; Staemmler, V. *Chem. Phys.* **1994**, 201, 87. Fink, K.; Staemmler, V. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6219. Erasmus, C.; Haase, W. *Spectrochim Acta* **1994**, 50A, 2189. Wang, C.; Fink, R.; Staemmler, V. *Chem. Phys.* **1995**, 201, 87.

³⁷ Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737. Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, 109, 131. Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 31, 423. Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A. *J. Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 199. Noodleman, L.; Norman, J. G., Jr. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4903.

³⁸ Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 1391. Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297. Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3683. Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. Commun.* **1998**, 2767. Cano, J.; Ruiz, E.; Alemany, P.; Lloret, F.; Alvarez, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1669; Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 476. Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11122. Bencini, A. *J. Chim. Phys.* **1989**, 86, 763. Bencini, A.; Totti, F.; Daul, C. A.; Doclo, K. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5022.

³⁹ Hart, J. R.; Rappé, A. K.; Gorun, S. M.; Upton, T. H., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3654. Hart, J. R.; Rappé, A. K.; Gorun, S. M.; Upton, T. H. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6264. Hart, J. R.; Rappé, A. K.; Gorun, S. M.; Upton, T. H. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5254.

⁴⁰ Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem A* **1997**, 101, 7860. Cabrero, J.; Ben Amor, N.; Graaf, C.; Illas, F.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9983. Illas, F.; Moreira, I. P. R.; Cohen, G.; Barone, V. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 104, 265.

⁴¹ Cadot, E.; Fournier, M.; Tezé, A.; Hervé, G. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 282.

⁴² Chen, Q.; Hill, C.L. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2403.

⁴³ Xu, Y.; Zhu, H-G.; Cai, H.; You, X-Z. *Chem. Commun.* **1999**, 787.

⁴⁴ Bénard, M.; Bo, C.; López, X.; Maestre, J. M.; Poblet, J. M.; Rohmer, M-M. (en preparación).

⁴⁵ Zhang, Y.; Haushalter, R. C.; Clearfield, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1149.

⁴⁶ Hou, D.; Hagen, K. S.; Hill, C. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 426.

⁴⁷ Kato, R.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6572.

⁴⁸ Khan, M. I.; Zubieta, J.; Toscano, P. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193, 17.

⁴⁹ Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2924.

⁵⁰ Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 199.

⁵¹ Huang, G. Q.; Zhang, S. W.; Wei, Y. G.; Shao, M. C. *Polyhedron* **1993**, 12, 1483.