Capítulo 2

# Estructuras, propiedades generales y aplicaciones de los polioxometalatos

#### 2.1. Estructuras de los polioxometalatos

Realizamos una breve introducción de las estructuras que forman los polioxometalatos, siguiendo la exposición planteada por Y. P. Jeannin<sup>1</sup> en su reciente recopilación sobre el tema. También se completa con algunos datos extraídos del libro clásico de Pope<sup>2</sup> y en resumen no se pretende dar una visión exhaustiva, sino que se adquiera una vaga idea de la enorme potencialidad de sus estructuras.

Cuatro hitos históricos marcan el reconocimiento de los polioxometalatos:

1) Berzelius en 1826 obtiene un precipitado cristalino amarillo, y hoy sabemos que contiene el ion fosfomolibdato  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ . Este fue el primer ejemplo de un heteropolianión.

2) Keggin en 1933 resuelve la estructura del anión  $[PW_{12}O_{40}]^{3\cdot}$  por difracción de rayos X.

3) Evans en 1948 presenta la estructura  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ , denominada de Anderson por sugerirla éste doce años antes.

4) Lindqvist en 1950 publica la estructura [Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>.

Los polioxometalatos arbitrariamente se pueden dividir en dos categorías, isopolioxometalatos (o homopolioxometalatos) y heteropolioxometalatos. La segunda categoría principalmente está basada en la estructura de Keggin. En la bibliografía los términos polioxometalato o polioxoanión se usan indistintamente.

I. Los **ISOPOLIANIONES** contienen sólo metales de transición. Si aparecen elementos de los grupos principales se consideran ligandos, no formando parte de la estructura. Su número se incrementa rápidamente con síntesis en medios no acuosos y ligandos distintos a los oxo. Los isopolianiones pueden tener múltiples estructuras, donde los metales varían de 2 hasta 150, incluyendo **V**, **Nb**, **Ta**, **Mo**, **W** y ocasionalmente otros. Hay especies mixtas con varios tipos de átomos, y un mismo metal puede presentar varios estados de oxidación. En cuanto a los ligandos, aparte de los oxo, es posible encontrar tio, nitrosilo, o varias estructuras orgánicas.

La **estructura de Lindqvist** [Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>8-</sup>, publicada en 1950, es la más simétrica de los isopolianiones. Consiste en la fusión de seis octaedros compartiendo un vértice común que es un átomo de oxígeno que está enlazado a los seis centros metálicos. Los oxígenos pueden ser, además del central, puentes y terminales (ver figura 2.1).



Figura 2.1. Seis octaedros fusionados forman la estructura de Lindqvist, en el anión  $[Nb_6O_{19}]^8$ .

Otros aniones isoestructurales son  $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ ,  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$  y  $[W_6O_{19}]^{2-}$ . Podemos observar que una característica electrónica común a todos ellos es que son d<sup>0</sup>, es decir podemos considerar formalmente que son aniones totalmente oxidados. Pueden ser reducidos sin variar apenas su estructura nuclear. Podemos citar como ejemplo el anión  $[Mo_6O_{19}]^{3-}$ .



Figura 2.2. Cinco octaedros polimolibdatos encapsulados por ambos lados por dos tetraedros fosfatos, en el anión  $[Mo_5O_{15}(PO_4)_2]^6$ .

**Isopolianiones con CINCO centros metálicos.** Estos isopolianiones forman una familia en los que el esqueleto metálico forma un anillo. Está formado por un conjunto de cinco octaedros, representados en la figura 2.2, de los cuales cuatro están fusionados consecutivamente por una arista y el primero y el último por un único vértice. Un ejemplo puede ser  $[Mo_5O_{15}(PO_4)_2]^{6}$ .

**Isopolianiones con un gran número de centros metálicos**. Ejemplos abundan en la literatura, como heptamolibdatos  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ , octamolibdatos con posibilidad de formas alfa y beta  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  (ver figura 2.3), dodecatungstatos, el paratungstato-B de fórmula  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$  representado en la figura 2.4, y el derivado de la estructura de Keggin  $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ .



Figura 2.3. Representación del isopolianión  $[Mo_8O_{26}]^4$ , denominado  $\beta$ - $[Mo_8O_{26}]^4$ .



### Figura 2.4. Representación del isopolianión $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10}$ , denominado paratungstato-B.

**Compuestos de Vanadio**. Los polivanadatos dan una química muy variada. Pueden contener octaedros VO<sub>6</sub>, pirámides cuadradas VO<sub>5</sub> o tetraedros VO<sub>4</sub>, pudiendo aparecer por separado o con mezclas. Como ejemplos podemos citar decavanadatos  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , polivanadatos  $[V_{12}O_{32}]^{4-}$  en forma de cesta que sirve de anfitrión a huéspedes como acetonitrilo o benzonitrilo, *host-guest*. Si la cesta se cierra da lugar al octadecavanadato  $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ , que posee los V en estado de oxidación IV. Estos tres ejemplos han sido estudiados a nivel *ab initio* por Bénard y colaboradores (ver capítulo 3). Otras especies<sup>3</sup> con mayor nuclearidad han sido conseguidas, en este caso a partir de V reducidos, como los inusuales  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$  de valencia mixta o los





Figura 2.5. Representaciones de los polioxometalatos polinucleares de vanadio:  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  (forma poliédrica),  $[V_{12}O_{32}]^{4-}$  y  $[V_{18}O_{42}]^{12-}$  (forma atómica).

clusters elipsoidales [V<sub>19</sub>O<sub>41</sub>(OH)<sub>9</sub>]<sup>8-</sup>.

**Polioxometalatos con metales mixtos**. Por ejemplo en un wolframato, uno o varios átomos metálicos pueden ser substituidos por Nb, V u otros átomos. Este juego da lugar a la posibilidad de múltiples isómeros y a distintas clases de oxígenos. Ejemplos son  $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$  o  $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ . En el tercer capítulo de basicidad se han estudiado estos compuestos.

**Nitrosilados y compuestos análogos**. El más simple está formado por la estructura de Lindqvist en la que hemos substituido un oxígeno terminal por el ligando **nitrosilo**, resultando [Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(NO)]<sup>3</sup>. Como consecuencia aparece un compuesto de valencia mixta. Se le asigna un estado de valencia II al Mo que está enlazado directamente al grupo NO, mientras que los cinco Mo restantes permanecen con valencia VI. Las especies con nitrosilo dan lugar a una química muy prolífica. La pérdida de la unidad Mo-O, situada en sentido contrario al NO, da lugar al fragmento pentanuclear que puede ser considerado a su vez como un ligando, enlazándose a metales como Rh o Ag. Especies más complicadas se generan con el Ni.

Con el ligando **imidato** ocurren los mismos tipos de substitución,  $[Mo_6O_{17}(NC_6H_5)_2]^{2-}$  en los que se han cambiado dos oxígenos terminales por el grupo fenilimidato.

Recientemente, se han preparado grandes polioxometalatos a partir de bloques de  $Mo_{17}$ . Hay compuestos desde dos hasta seis unidades conjuntas alrededor de algún otro átomo metálico,  $[Mo_{36}O_{108}(NO)_4(H_2O)_{16}]^{2-}$  y  $[Mo_{57}V_6O_{180}(OH)_3(NO)_6(H_2O)_{18}]^{24-}$ .

**Estructura de Anderson y compuestos derivados**. La estructura de Anderson puede ser escrita como un isopolioxometalato conteniendo una "corona" de seis octaedros fusionados por las aristas. El centro puede ser ocupado por un metal de transición o un elemento de un grupo principal, como en  $[TeMo_6O_{24}]^{6}$ . La cavidad central puede estar vacía o no. En el primer caso, la cavidad se puede rodear



de ligandos tipo  $As_3O_3^{3+}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  o  $C_6H_5AsO_3^{3-}$ , como el representado en la figura 2.6.

#### Figura 2.6. Estructura de Anderson en el anión [CoW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(As<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4</sup>. Enlazado a las dos caras de la "corona" el ligando ciclotriarsenito.

**Compuestos conteniendo azufre**. Simplemente por la substitución en una estructura de Lindqvist de un oxígeno terminal por un azufre resulta [W<sub>6</sub>O<sub>18</sub>S]<sup>2-</sup>. Otros más complicados forman el muestrario, como una pirámide de base cuadrada (WOS<sub>4</sub>) fusionada por las aristas opuestas por dos tetraedros (WS<sub>4</sub>) resultando el anión [W<sub>3</sub>OS<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>, y de mayor envergadura encontramos estructuras cíclicas en forma



de corona como  $[Mo_{12}O_{24}S_{12}(H_2O)_6]$  (ver figura 2.7).

Figura 2.7. Representación del hexámero cíclico [Mo<sub>12</sub>O<sub>24</sub>S<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>].

#### **II. HETEROPOLIANIONES**

Son los compuestos y sus derivados formados por un conjunto de octaedros  $MO_6$  fusionados más o menos completamente, situados alrededor de un tetraedro conteniendo tradicionalmente un elemento de un grupo principal o un metal de transición.

**Estructura de Keggin y sus isómeros**. En 1826 J. J. Berzelius halla que acidificando soluciones conteniendo molibdato y fosfato se produce un precipitado cristalino amarillo. Este fue el primer ejemplo de un heteropolianión, y hoy en día sabemos que contiene el ión fosfomolibdato [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, que puede ser usado en la determinación cuantitativa del fosfato. Keggin cien años más tarde determina por difracción de rayos X la misma estructura con el anión [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>. Por esta causa se denomina con el nombre de Keggin a los compuestos [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup>, donde X es el átomo central que puede ser B<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, As<sup>V</sup> o metales de transición (Cu, Fe, Co,...) con diferentes estados de oxidación. M es Mo<sup>VI</sup> o W<sup>VI</sup>, pudiendo a su vez ser substituidos por otros iones, V<sup>V</sup>, V<sup>IV</sup>, V<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>, Zn<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, etc.

Cuatro grupos  $M_3O_{13}$  se situan alrededor del heteroátomo que se encuentra unido tetraédricamente a cuatro ligandos oxo. Cada grupo  $M_3O_{13}$  es un conjunto de tres octaedros fusionados por las aristas con un vértice en común que es también un vértice del tetraedro central. El tetraedro central puede ser visto como un ligando



enlazado a doce unidades.

Figura 2.8. Estructura de  $\alpha$ -Keggin, en su presentación atómica y poliédrica.

La primera estructura descrita por Keggin<sup>4</sup> en el anión  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  se denomina normalmente alfa, poseyendo simetría T<sub>d</sub>. Fue confirmada por el trabajo de Smith,<sup>5</sup> y Kobayashi<sup>6</sup> en el anión  $\alpha$ -[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>. Otros isómeros se han detectado de grupos M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, que formalmente pueden verse como rotaciones de 60° alrededor de un eje de orden tres. Si rotamos un grupo 60° descenderemos a simetría C<sub>3v</sub>, denominándose isómero beta. Esta estructura fue establecida por Matsumoto<sup>7</sup> en la sal de potasio del anión β-[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>. Dos, tres y cuatro grupos rotados 60° dan lugar a las formas  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$ . La estabilidad relativa de los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  en las estructuras de Keggin [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (M = W, Mo y X un elemento de un grupo principal) han sido objeto de estudio<sup>8</sup> recientemente por nuestro grupo.

Estos compuestos pueden ser reducidos sin apenas variar su estructura. Por ejemplo, el anión  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$  puede reducirse hasta seis veces para dar el  $[H_2W_{12}O_{40}]^{12-}$ .

Heteropolianiones con metales mixtos. Básicamente es el mismo concepto que con los isopolianiones, pero generando mayor cantidad de posibles isómeros.  $[SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$  da lugar a tres isómeros en la forma beta. La tabla presentada a continuación resalta la cantidad de posibles isómeros para aniones de Keggin mixtos  $[XM_xM_{12-x}O_{40}]^{n-}$ :

<u>X</u>	<u>α-estructura</u>	<u>β-estructura</u>
1	1	3
2	5	14
3	13	43
4	27	90
5	38	142
6	48	166

**Especies con un metal vacante**. Un átomo metálico con su oxígeno terminal puede ser sustraído, dando lugar a polioxowolframatos [SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> lagunares<sup>9</sup>, tal



como podemos observar en la figura 2.9. El compuesto similar  $[PW_{11}O_{39}]^{8-}$  puede usarse como ligando, enlazándose a un core de dos rodios Rh-Rh.

## Figura 2.9. Representación poliédrica de tres derivados lacunary del anión α-Keggin.

**Especies con tres metales vacantes**. Los polioxometalatos derivados de la estructura de Keggin con nueve átomos metálicos dan lugar a una gran variedad de compuestos, pudiéndose presentar varios casos como  $[PMo_9O_{28}(OH)_6]^{3-}$  o  $[As^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ , ambos con una estructura roturada (ver figura 2.9).

Esta unidad, a su vez puede coordinarse con grupos fosforados, e incluso dos unirse por un puente simétrico tipo diol

 $[P^{V}W_{9}O_{28}[[O_{2}Si(C_{2}H_{5})O]_{3}Si(CH_{2})_{6}Si[OSi(C_{2}H_{5})O_{2}]_{3}]P^{V}W_{9}O_{28}]^{6}.$ 

**Alta nuclearidad.** La unión de dos unidades diferentes, citadas anteriormente,  $As^{III}W_9O_{33}$  con  $H_2W_9O_{33}$  da lugar al anión  $[H_2AsW_{18}O_{60}]^{7-}$ , en el que comparten seis átomos de oxígeno. Dos unidades, también pueden estar unidas por tres wolframios contenidos en poliedros, dando juego a grandes posibilidades de creación de nuevas estructuras.

La estructura de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{m}$ , recientemente estudiada por nuestro grupo,<sup>10</sup> puede considerarse como la fusión de dos unidades  $XM_9O_{34}$ , resultando un cluster de dieciocho átomos metálicos. En la figura 2.10 se muestra esta estructura con sus posibles formas lagunares. Estas estructuras incompletas son la base de superestructuras como  $[Co_2(As^VW_{15}O_{56})_2]^{20}$ . Así mismo a partir de la estructura de Dawson degradada, pueden obtenerse fragmentos  $P_2W_{12}O_{48}$ , que a su vez cuatro de estas unidades pueden fusionarse obteniendo aniones como  $[P_8W_{48}O_{184}]^{34}$ .

Hay que mencionar, que también los oxígenos pueden ser substituidos por grupos peroxo, fluor y azufre, tanto en los hetero como en los isopolioxometalatos.

Para una visión más completa del tema, sobre todo en las figuras en tres dimensiones, remitimos a la revisión de Jeannin citada anteriormente.



#### Figura 2.10. Estructura de Dawson, con sus lacunary.

#### **III. Clusters gigantes**

Para finalizar, desearía mencionar al Profesor Müller<sup>11</sup> que nos sorprende casi semestralmente con una nueva estructura a escala nanométrica. Las estructuras anteriores son insignificantes, si observamos la alta nuclearidad de estas nuevas moléculas gigantescas, que tanto pueden ser vanadatos, niobatos, molibdatos o tungstatos incluso mixtos. Como ejemplo el anión e  $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H2O)_{70}]^{(25\pm5)-},$ denominado "rueda gigante", estando representada en la figura 2.11, pudiendo a su vez esta misma multiplicarse y formar estructuras de cadenas y capas.



Figura 2.11. Polioxoanión  $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H2O)_{70}]^{(25\pm5)-}$ , denominado "rueda gigante".

#### 2.2. Propiedades generales y aplicaciones de los polioxometalatos

Los polioxometalatos son especies estables en el aire y en el agua, de gran tamaño (6-25 Å) y alto peso iónico (1000-10000). En solución acuosa pueden descomponerse por iones hidróxido:

$$[PW_{12}O_{40}]^{3-} + 23 \text{ OH}^{-} - --- > HPO_{4}^{2-} + 12 \text{ WO}_{4}^{2-} + 11 \text{ H}_2O$$

Son más estables en medio ácido y son conocidos numerosos heteropoliácidos cristalinos. Tales ácidos son extremadamente solubles en agua o en otros solventes polares. Los heteropoliácidos cristalinos y sus sales están frecuentemente muy hidratados, hasta con cincuenta moléculas de agua por anión.

Una gran variedad de átomos pueden ser incorporados en los heteropolianiones, ocasionalmente con estados de oxidación o geometrías inusuales, como Ni<sup>4+</sup>, Re<sup>6+</sup> o Co<sup>3+</sup> tetraédrico.

Muchos polioxoaniones son poderosos agentes oxidantes y bajo reducciones múltiples reversibles de uno o dos electrones dan especies intensamente coloreadas de valencias mixtas conocidas como *heteropoly-blues*. Hay polianiones en los que existe la posibilidad de que puedan aceptar 32 electrones sin mayor cambio estructural.<sup>12</sup>

Las aplicaciones<sup>13</sup> de los polioxometalatos es un campo muy extenso, destacando el progresivo número de publicaciones y patentes a través de los años. En 1996 fueron registradas cerca de seiscientas publicaciones y ciento veinte patentes, y en treinta años su número se ha multiplicado por seis anualmente. Japón patenta cerca del 40%, seguido de USA con el 17%. Sus aplicaciones están basadas en sus propiedades redox, respuesta fotoquímica, carga iónica, conductividad y pesos iónicos, siendo la mayoría de las patentes y aplicaciones exclusivas de las estructuras de Keggin. De estas H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> son los destacados y aproximadamente las dos terceras partes de la literatura tecnológicaquímica está basada en ellos. El 15-20% de las aplicaciones pueden agruparse en las siguientes categorías: capas resistentes a la corrosión,<sup>14</sup> química analítica,<sup>15</sup> procesamiento de residuos radioactivos,<sup>16</sup> separaciones,<sup>17</sup> absorbentes de gases,<sup>18</sup> membranas,<sup>19</sup>

Sensores,<sup>20</sup> tintes/pigmentos,<sup>21</sup> electroópticos,<sup>22</sup> electroquímica/electrodos,<sup>23</sup> condensadores,<sup>24</sup> dopantes en polímeros no conductores y en conductores,<sup>25</sup> dopantes en matrices sol-gel,<sup>26</sup> intercambiadores de cationes,<sup>27</sup> control de llama, blanqueo de pulpa de papel,<sup>28</sup> análisis clínicos, química alimentaria<sup>29</sup>...

La mayoría de las aplicaciones de los polioxometalatos están basadas en el área de la catálisis y en la medicina (80-85%). La catálisis por ácidos de polioxometalatos y multicomponentes en reacciones en fase líquida, ha sido revisada recientemente,<sup>30</sup> y es un campo de interés creciente.<sup>31</sup> Estos compuestos tienen ventajas como catalizadores debido a que son atractivos económica y medioambientalmente. Son ácidos muy fuertes, acercándose a la región superácida, y por otra parte son oxidantes eficientes con reacciones redox reversibles rápidas bajo condiciones suaves. Los sólidos poseen una estructura iónica discreta con unidades de heteropolianiones y contraiones (H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>5</sub>O<sub>2<sup>+</sup></sub>,...), a diferencia de estructuras de red local, tipo zeolitas y óxidos metálicos. Además, tienen una alta solubilidad en disolventes polares y alta estabilidad térmica en estado sólido. Estas características les da una enorme potencialidad como catalizadores tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. Trabajos pioneros<sup>32</sup> en catálisis fueron efectuados por grupos japoneses y rusos en la década de los 70, aplicándose hoy en día en catálisis industriales<sup>31(j)y(n)</sup>. Podemos clasificar las reacciones en: (a) catálisis soportadas en sílica, en poros de zeolitas, en carbón, etc., (b) homogéneas en fase líquida (hidratación de olefinas, esterificación, condensación de acetonas, etc., (c) bifásicas (polimerización de tetrahidrofuranos, esterificación del ácido pnitrobenzoico, ciclotrimerización de aldehídos, etc., (d) heterogéneas en fase líquida (alquilación de parafinas, reacciones de Friedel-Crafts, esterificación, hidrólisis), (e) oxidación en fase líquida de substancias orgánicas, etc.

La catálisis <u>heterogénea</u> mediante POMs, ha sido revisada por Mizuno y Misono,<sup>33</sup> clasificándola en tres tipos:

(a) ordinaria: las reacciones tienen lugar en la superficie, siendo la velocidad proporcional al área (oxidación de aldehídos y CO).

23

- (b) "bulk" tipo (I): en fase pseudo líquida, donde los reactivos son absorbidos en la masa del sólido y la velocidad de reacción es proporcional al volumen (dehidratación de alcoholes a bajas temperaturas).
- (c) "bulk" tipo (II): la reacción principal ocurre en la superficie, pero por difusión de los portadores redox, toda la masa toma parte en la velocidad, siendo proporcional ésta al volumen (deshidrogenación oxidativa y oxidación de H<sub>2</sub>).

Una actividad actual de los polioxometalatos, es su papel como <u>electrocatalíticos,<sup>34</sup></u> tanto en la reducción electrocatalítica en soluciones homogéneas, ataque de heteropolianiones a superficies electródicas y en la oxidación electrocatalítica.

A pesar de ser los POMs compuestos inorgánicos y de peso molecular más bien elevado, se están utilizando en el campo de la medicina como agentes antitumorales y antivirales,<sup>35, 36</sup> y <sup>37</sup> siendo los más eficientes los que tienen la estructura de Keggin.

Dentro de este estudio no podemos dejar de mencionar a Eugenio Coronado de la Universidad de Valencia y colaboradores, que están considerados punteros en sus trabajos sobre las propiedades magnéticas de los complejos de polioxometalatos. En sus inicios, aportó un nuevo tungstato con un cluster triangular de Ni<sub>3</sub><sup>2+</sup> con interacción ferromagnética<sup>38</sup> y estado fundamental de S = 3. Más tarde, trata el magnetismo de clusters de POM, la coexistencia de magnetismo y electrones deslocalizados en materiales moleculares híbridos y la síntesis de nuevas cadenas de aniones de heteropolioxometalatos. Últimamente,<sup>39</sup> también trabaja en la síntesis de nuevos materiales multifuncionales de POMs, con interesantes propiedades magnéticas y, o eléctricas.

Una nueva química de POMs de *capas abiertas* se ha inagurado en el 2002 con la publicación por Bino<sup>40</sup> y colaboradores de un polifluorometalato en el que los iones metálicos son todos Fe<sup>III</sup>, es decir de fórmula [Fe<sub>13</sub>O<sub>4</sub>F<sub>24</sub>(OMe)<sub>12</sub>]<sup>5-</sup>,y como muestra de una actividad incesante con los POMs, podemos dar algunas pinceladas sobre algunos campos y ejemplos publicados en los <u>últimos doce meses</u>:

1) desde un punto de vista estructural: (a) Síntesis y caracterización de una nueva especie, un polioxometalato imidazol<sup>41</sup> de fórmula  $(C_3H_5N_2)_4$ [PMo<sup>V</sup>Mo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>],

(b) nuevas redes de altas dimensiones<sup>42</sup> basadas en polioxometalatos, (c) síntesis de un nuevo "sandwich" de cadmio,<sup>43</sup> conteniendo heteropolitungstatos de fórmula  $[P_2W_{18}Cd_4(H_2O)_2O_{68}]^{10}$ , que es dos *lacunary* B- $\alpha$ [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> unidos a un grupo romboide Cd<sub>4</sub>O<sub>16</sub>, reformulándolo:  $[PW_9O_{34}]^{9-}$ -Cd<sub>4</sub>- $[PW_9O_{34}]^{9-}$ , (d) un nuevo tipo de polioxometalato  $\alpha$ -Keggin coordinado a cuatro átomos de plata:<sup>44</sup> PW<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>[Ag( 2, 2´-bipy]<sub>2</sub> [Ag-2 ( 2, 2´-bipy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, (e) un nuevo polímero sin precedentes, que es una cadena lineal monodimensional<sup>45</sup> orgánica-inorgánica [[Ca(DMF)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>(n)</sub>, (f) heteropolimolibdatos de As<sup>III</sup>, Sb<sup>III</sup>, Bi<sup>III</sup>, Se<sup>IV</sup> y Te<sup>IV</sup> funcionalizados por aminoácidos<sup>46</sup> y (g) un criptato inorgánico:<sup>47</sup> polioxometalato de Mo<sup>V</sup> pirofosfato.

2) catálisis:<sup>48</sup> (a) eficiente epoxidación de olefinas<sup>49</sup> con una selectividad mayor del 99%, usando peróxido de hidrógeno, (b) epoxidación altamente eficiente de alquenos cíclicos<sup>50</sup> catalizada por complejos de rutenio, (c) oxidación de monoterpenos<sup>51</sup> con peróxido de hidrógeno, catalizados por tungstoboratos tipo Keggin, (d) películas de multicapas incorporan polioxometalatos en electrodos,<sup>52</sup> con una excelente actividad electrocatalítica, (e) un nuevo método selectivo de epoxidación catalítica de alcoholes alílicos quirales,<sup>53</sup> por polioxometalatos tipo "sandwich" con peróxido de hidrogeno y (f) oxidación selectiva de butanos.<sup>54</sup> Hacia la química verde sostenible.

3) nuevas aplicaciones: una nueva aplicación de los heteropolianiones: aguafuerte<sup>55</sup> de los semiconductores GaAs y InP.

y 4) actividad antitumoral: (a) síntesis y actividad antitumoral de polioxometalatos basados en nanocomplejos<sup>56</sup> encapsulados en liposomas, (b) síntesis del polioxometalato [HGeMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] en su sal de lantano<sup>57</sup> con actividad antitumoral, (c) síntesis de un nuevo polioxometalato  $CoW_{11}TiO_{40}$  en nanopartículas de almidón<sup>58</sup> que aumenta la estabilidad y actividad antitumoral de POMs y también decrece la toxicidad del POM, y (d) el efecto memoria del heteropolioxotungstato [PTi<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>7-</sup>, siendo un potente inhibidor<sup>59</sup> de la replicación del virus simple del heteropos.

#### 2.3. Monografías específicas sobre los polioxometalatos

Sin duda el libro de M. T. Pope de 1983 se ha convertido en un clásico y sigue siendo de referencia obligada en cualquier estudio sobre polioxometalatos. Cabe también mencionar el número especial de Chemical Reviews de 1998 sobre POMs, en el que se revisó la investigación actual en este campo. Finalmente, en el ámbito teórico Bénard, Poblet y colaboradores recopilaron en 1998 los estudios efectuados por sus grupos hasta aquel momento. Recientemente Poblet, López y Bo han presentado una revisión más exhaustiva sobre el tema.<sup>60</sup> En este apartado se pretende recoger algunas de las últimas revisiones o monografías generales sobre el tema, a partir del libro de Pope.

1. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlín 1983.

2. Kozhevnikov, I. V.; Matveev, K. I. Appl. Catal. 1983, 5, 135.

3. Day, V. W.; Klemperer, W. G. Science 1985, 228, 533-541.

4. Kozhevnikov, I. V. Russ. Chem. Rev. 1987, 56, 811.

5. Moffat, J. B. Rev. Chem. Intermed. 1987, 8, 1.

6. Misono, M. Catal. Rev. Sci. Eng. 1987, 29, 269.

7. Misono, M. Catal. Rev. Sci. Eng. 1988, 30, 339.

8. Moffat, J. B. Chem. Eng. Commun. 1989, 83, 9.

9. Misono, M.; Nojiri, N. Appl. Catal. 1990, 64. 1.

10. Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34-48.

11. Pope, M. T. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S. J., Ed: Wiley: New York, **1991**, 39, 181.

12. Ono, Y. In *Perspectives in Catalysis*; Thomas, J. M., Zamaraev, K. I., Eds.; Blacwell: London, 1992; p 431.

13. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; Kodansha/VCH: Tokyo, 1992; p 99.

14. Hill, C. L Polyoxometalates in Catalytic Selective Homogeneous Molecular engineering. **1993**.

15. Kozhevnikov, I. V. Russ. Chem. Rev. 1993, 62, 473.

16. Misono, M. In *New Frontiers in Catalysis*; Guczi, L., et al., Eds.; Elservier: Amsterdam, 1993; p 69.

17. Kozhevnikov, I. V. Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 90, 21.

18. Jansen, R. J. J.; van Veldhiuzen, H. M.; Schwegler, M. A.; van Bekkum, H. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 115.

19. Pope, M. T., Müller, A. Eds. *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.

20. Dickman, M. H.; Pope, M. T. Chem. Rev. 1994, 94, 569.

21. Kozhevnikov, I. V. Catal. Rev. Sci. Eng. 1995, 37, 311.

22. Corma, A. Chem. Rev. 1995, 9, 559.

23. Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407.

24. Hill, C. L.: Polyoxometalates in catalysis. *Journal of molecular catalysis. A.* **1996**.

25. Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Adv. Catal. 1996, 41, 113.

26. Neumann, R.; Dahan, M. Molecular oxygen activation: A ruthenium substituted polyoxometalate as an inorganic dioxygenase. *Nature* **1997**, 388, 353.

27. Hill, C. L.; Weinstock, I. A. Homogeneous catalysis: On the trail of dioxygen activation. *Nature*, **1997**, 388, 332.

28. Neumann, R. Polyoxometalate complexes in inorganic oxidation chemistry. *Prog. Inor. Chem* **1998**, 47, 317.

## 29. **Hill, C. L. Guest Editor. Polyoxometalates.** *Chem. Rev.* **1998**, **98**, **1**, **1-389**. Este número consta de las siguientes contribuciones:

Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. C. L. Hill. p. 1.

Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation. L. C. W. Baker<sup>\*</sup> and D. Glick. p. 3. The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure. Y. P. Jeannin. p. 51.

Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates. P. Gouzerh<sup>\*</sup> and A. Proust<sup>\*</sup>. p. 77.

Homogeneous-Phase Electron-Tranfer Reactions of Polyoxometalates. I. A. Weinstock. p. 113.

Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. I. V. Kozhevnikov. p. 171.

Heterogeneous Catalysis. N. Mizuno and M. Misono\*. p. 199.

Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. M. Sadakane and E. Steckhan\* . p. 219.

Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets. A. Müller\*, F. Peters, M. T. Pope\*, and D. Gatteschi\*. p. 239.

Polyoxometalate-Based Molecular Materials. E. Coronado\* and C. J. Gómez-García. p. 273.

Polyoxoanion Chemistry Moves toward the Future: From Solids and Solutions to Surfaces. W. G. Klemperer\* and C. G. Wall. p. 297.

Photo-and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. T. Yamase. p. 307.

Polyoxometalates in Medicine. J. T. Rhule, C. L. Hill\*, D. A. Judd, and R. F. Schinazi\*. p. 327.

A Survey of Applications of Polyoxometalates. D. E. Katsoulis. p. 359.

30. Rohmer, M-M.; Bénard, M.; Blaudeau, J-P.; Maestre, J. M.; Poblet, J-M. From Lindqvist and Keggin ions to electronically inverse hosts: Ab initio modelling of the structure and reactivity of polyoxometalates. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1019-1049.

31. Kazansky, L. P.; McGarvey, B. R. NMR and EPR spectroscopies and electron density distribution in polyoxoanions. *Coord. Chem. Rev*, **1999**, 188, 157-210.

32. Clemente-Juan, J. M. Magnetic clusters from polyoxometalate complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**.

33. Hill, C. L. Homogeneous catalysis: Controlled green oxidation. *Nature*, **1999**, 401, 436.

34. Polarz, S.; Smarsly, B.; Gother, C.; Antonietti, M. The interplay of colloidal organitation and oxo-cluster chemistry: Polyoxometalate-silica hybrids-Materials with a nanochemical function. *Adv. Mater.* **2000**, 12(20), 1503-1507.

35. Cronin, L.; Kogerler, P.; Müller, A. Controlling growth of novel solidstate materials via discrete molybdenum-oxide-based building blocks as synthons. *J. Solid State Chem.* **2000**, 152(1), 57-67.

36. Cronin, L.; Bengholt, C.; Müller, A. Towards the construction of macroscopic species with emergent and functional properties via the derivatisation of molybdenum-oxide 'Guiant-Wheel' clusters. *J. Mol. Struc-Theochem.* **2000**, 500, 181-193.

37. Zeng, H-D; Newkome, G-R; Hill, C. L. Poly(polyoxometalate) dendrimers: Molecular prototypes of new catalytic materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39(10), 1772-1774, 1709.

38. Müller, A.; Kogerler, P.; Bogge, H. Pythagoream harmony in the world of metal oxygen clusters of the [Mo<sub>11</sub>] type: Giant wheels and spheres both based on a pentagonal type unit. *Molecular-Self-Assembly*. **2000**, 96, 203-236.

39. Sadakane, M.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. Controlled assembly of polyoxometalate chains from lacunary building blocks and lanthanide-cation linkers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2914-2916.

40. Villanneau, R.; Delmont, R.; Proust, A.; Gouzerh, P. Merging organometallic chemistry with polyoxometalate chemistry. *Chem-Eur. J.* **2000**, 6, 1184-1192.

41. Müller, A.; Kogerler, P.; Dress, A. W. M. Giant metal-oxide-based spheres and their topology: from pentagonal building blocks to keplerates and unusual spin systems. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 193-218.

42. Misono, M. Unique acid catalysys of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chem. Commun.* **2001**, 13, 1141-1152.

43. Weinstock, I. A.; Barbuzzi, E. M. G.; Wemple, M. W.; Cowan, J. J.; Reiner, R. S.; Sonnen, D. M.; Heintz, R. A.; Bond, J. S.; Hill, C. L. Equilibrating metal-oxide cluster ensembles for oxidation reactions using oxygen in water. *Nature* **2001**, 414, 191-195.

44. Okurara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalysis by heteropoly compounds-recent developments. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 222, 63-77.

45. Walcarins, A. Electrochemical applications of silica-based organicinorganic hybrid materials. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3351-3372.

46. Rohmer, M-M.; Bénard, M.; Cadot, F.; Secheresse, F. In *Polyoxometalate Chemistry*. Pope, M. T.; Müller, A. Eds; Kluwer Academis Publishers. The Netherlands, 2001, 117-133.

47. Contant, R.; Herve, G. The heteropolyoxotungstates: Relation between routes of formation and structures. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, 22, 63-111.

48. Anderson, T. M.; Hill, C. L. Modelling reactive metal oxides. Kinetics, thermodynamics, and mechanism of M-3 cap isomerization in polyoxometalates. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4252-4258.

49. Cronin, L. The potential of pentagonal building blocks: *From giant ring-shaped to spherical polyoxometalate clusters*. Inorganic Chemistry Highlights. 2002: 113-121.

50. Yamase, T.; Pope, M. T., Eds. *Polyoxometalate Chemistry for nano-composite design*. Kluwer Academic/Plenum, New York, 2002.

51. Poblet, J. M.; López, X.; Bo, C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, XX.

#### **BIBLIOGRAFÍA:**

- <sup>1</sup> Jeannin, Y. P. Chem. Rev. 1998, 98, 51-76.
- <sup>2</sup> Pope, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Springer-Verlag, Berlin 1983.
- <sup>3</sup> Pope, M. T.; Müller, A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 34.
- <sup>4</sup> Keggin, J. F. Proc. Roy. Soc. 1934, 144, 75.
- <sup>5</sup> Smith, P. M. Ph. D. Georgetown University, 1971. Diss. Abstr. B32, 1972, 5136.
- <sup>6</sup> Kobayashi, A.; Sasaki, Y. Bull. Chem. Soc. Japan 1975, 48, 885.
- <sup>7</sup> Matusumoto, K. Y.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. Bull. Chem. Soc. Japan 1975, 48, 3146.

<sup>8</sup> López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J-M. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9571.

<sup>9</sup> Traducido del término inglés *lacunary*: especies lagunares (que tienen un espacio en el cual se ha omitido algo).

<sup>10</sup> López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Sarasa, J. P. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2634. López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12574.

<sup>11</sup> Müller, A.; Peters, F. Chem. Rev. 1998, 98, 239.

<sup>12</sup> Ref. 3 pg.39 y ref. 2 pg. 104.

<sup>13</sup> Katsoulis, D. E. Chem. Rev. **1998**, 98, 359.

<sup>14</sup> (a) Roberts, G. L., Jr.; Fessler, R. G. U. S. Patent 3346604, 1967; *Chem. Abstr.* 1967, 68, 3981. (b) Pikel'nyi, A. Ya.; Reznikova, G. G.; Brynza, A. P.; Khmelovskaya, S. A.; Pikel'naya, O. A. *Russ. J. Electrochem. (Transl. Elektrokhimiya)* 1995, 31, 484. (c) Lomakina, S. V.; Shatova, T. S.; Kazansky, L. P. *Corros. Sci.* 1994, 36, 1645. (d) Jenkins, W. G.; Keemer, C.; Lamborn, H. T.; Curcio, M. U.S. Patent 53566469, 1994; *Chem. Abstr.* 1994, 122, 268214. (e) Jenkins, W. G.; Keemer, C.; Lamborn, H. T. 1994, 121, 59782.

<sup>15</sup> Shoukry, A. F.; Rizk, M. S.; Abdel-Fattah, H. M.; Issa, Y. M.; Atia, E. M. J. Chem. *Technol. Biotechnol.* **1994**, 60, 217. Rizk, M. S. J. Chem. Technol. Biotechnol. **1994**, 61, 67. Rizk, M. S. *Egypt. J. Anal. Chem.* **1994**, 3, 243; Chem. Abstr. **1994**, 122, 248483.

<sup>16</sup> Blasius, E.; Nilles, k. H. European Patent EU 73261 A1, 1983 (English equivalent, U.S. Patent 4460474); *Chem. Abstr.* **1983**, 99, 12575. Kamoshita, M.; Fukazawa, T.; Kawamura, F. Japanese Patent JP 07280992 A2, 1995; *Chem. Abstr.* **1995**, 124, 129636.

<sup>17</sup> Patrick, J. M.; Patrick, V. A. World Patent WO 9319849, 1993; *Chem. Abstr.* **1993**, 120, 221752.

<sup>18</sup> Fukuda, A.; Fukuda, Y.; Inoue, M.; Maki, M. Kaneko, Y.; Waki. M. Japanese Patent JP 04035716 A2, 1992; *Chem. Abstr.* **1992**, 117, 117592.

<sup>19</sup> Savadogo, O.; Mandal, K. C. *Electron. Lett.* **1992**, 28, 1682.

<sup>20</sup> Suzuki, N.; Okamura, K.; Sugiyama, G.; Suzuka, S. Europen Patent EP 203532 A2, 1986; *Chem. Abstr.* **1986**, 107, 68031.

<sup>21</sup> Clarke, R. A. U.S. Patent 3387916, 1968; *Chem. Abstr.* **1968**, 69, 3750. Averbach, A. U.S. Patent 3623866, 1971; *Chem. Abstr.* **1971**, 76, 663234. Averbach, A. U.S. Patent 3687672, 1972; *Chem. Abstr.* **1972**, 77, 171261.

<sup>22</sup> Nakamura, K.; Iijima, T. Japanese Patent JP 53048986, 1978; *Chem. Abstr.* **1978**, 89, 207318.

<sup>23</sup> Calahan, J. L.; Cueller, E. A.; Desmond, M. J.; Currie, J. C. U.S. Patent 4633372 A, 1986; *Chem. Abstr.* 1986, 106, 187578. Nadjo, L.; Keita, B. French Patent FR 2573779 A1, 1986; *Chem. Abstr.* 1986, 106, 75016 (Equivalent, Canadian Patent CA12775385). Fabre, B.; Bidan, G.; Cespuglio, R.; Burlet, S. World Patent WO 9606347 A1, 1996; *Chem. Abstr.* 1996, 125, 50091.

<sup>24</sup> Calahan, J. L.; Cueller, E. A.; Desmond, M. J.; Currie, J. C. U.S. Patent 4633372 A, 1986; *Chem. Abstr.* **1986**, 106, 187578. Morimoto, T.; Matsubara, T.; Hamaya, Y.; Iwano, N. Japanese Patent JP 62114207 A2, 1987; *Chem. Abstr.* **1987**, 108, 14972. Alwitt, R. S. German Patent DE 2618616, 1976; *Chem. Abstr.* **1976**, 86, 25094 (English equivalent, U.S. Patent 4031436).

<sup>25</sup> Bidan, G.; Genies, E.; Lapkowsski, M. European Patent EP 323351 A1, 1989; *Chem. Abstr.* 1989, 111, 207397 English equivalent, Canadian Patent CA1332643). Pham, M. C.; Mostefai, M.; Lacaze, P. C. *Synth. Met.* 1992, 52, 305. Bidan, G.; Fabre, B.; Lapkowsski, M. World Patent WO 9423291 A1, 1994; *Chem. Abstr.* 1994, 122, 122121.

<sup>26</sup> Katsoulis, D. E.; Keryk, J. R. Abstract ACS National Meeting, Inorganic Chemistry Section, Aug 20-24, **1995**, Chicago. Tasumisago, M.; Honjo, H.; Sakai, Y.; Minami, T. *Solid State Ionics* **1993**, 59, 171. Orel, B.; Lavrencic-Stangar, U.; Hutchins, M. G.; Kalcher, K. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 175, 251.

<sup>27</sup> Closs, F.; Albert, B.; Wienand, H. European Patent EP 619346 A1, 1994; *Chem. Abstr.* **1994**, 122, 268151.

<sup>28</sup> Weinstock, I. A.; Atalla, R. H.; Agarwal, U. P. ; Minor, J. L.; Petty, C. *Spectrochim. Acta*, Part A **1993**, 49A, 819. Weinstock, I. A.; Atalla, R. H.; Reiner, R. S.; Moen, M. A.; Hammel, K. E.; Houtman, C. J.; Hill, C. L. *New. J. Chem.* **1996**, 20, 269. Weinstock, I. A.; Hill, C. L. World Patent WO 9405849 A1, 1994; *Chem. Abstr.* **1994**, 121, 233328.

<sup>29</sup> Gall, R. D.; Hill, C. L.; Walker, J. E. Chem. Mater. **1996**, 8, 2523.

<sup>30</sup> Kozhevnikov, I. V. Chem. Rev. **1998**, 98, 171.

<sup>31</sup> (a) Matveev, K. I. *Kinet. Katal.* **1977**, 18, 862. (b) Ono, Y. In *Perspectives in Catalysis*; Thomas, J. M., Zamaraev, K. I., Eds.; Blacwell: London, 1992; p 431. (c) Kozhevnikov,

I. V.; Matveev, K. I. Appl. Catal. **1983**, 5, 135; Russ. Chem. Rev. **1982**, 51, 1075. (d) Kozhevnikov, I. V. Russ. Chem. Rev. **1987**, 56, 811. (e) Kozhevnikov, I. V. Stud. Surf. Sci. Catal. **1994**, 90, 21; Russ. Chem. Rev. **1993**, 62, 473. (f) Kozhevnikov, I. V. Catal. Rev. Sci. Eng. **1995**, 37, 311. (g) Moffat, J. B. Rev. Chem. Intermed. **1987**, 8, 1.; Chem. Eng. Commun. **1989**, 83, 9. (h) Misono, M. Catal. Rev. Sci. Eng. **1987**, 29, 269; **1988**, 30, 339. (i) Misono, M. In New Frontiers in Catalysis; Guczi, L., et al., Eds.; Elservier: Amsterdam, 1993; p 69. (j) Misono, M.; Nojiri, N. Appl. Catal. **1990**, 64. 1. (k) Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions; Kodansha/VCH: Tokyo, 1992; p 99. (l) Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Adv. Catal. **1996**, 41, 113. (m) Jansen, R. J. J.; van Veldhiuzen, H. M.; Schwegler, M. A.; van Bekkum, H. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **1994**, 113, 115. (n) Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity; Pope, M. T., Müller, A. Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994. (o) Corma, A. Chem. Rev. **1995**, 9, 559. (p) Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M. Coord. Chem. Rev. **1995**, 143, 407.

<sup>32</sup> (a) Matveev, K. I. *Kinet. Katal.* **1977**, 18, 862. (b) Ono, Y. In *Perspectives in Catalysis*; Thomas, J. M., Zamaraev, K. I., Eds.; Blacwell: London, 1992; p 431. (c) Kozhevnikov, I. V.; Matveev, K. I. *Appl. Catal.* **1983**, 5, 135; *Russ. Chem. Rev.* **1982**, 51, 1075. (d) Misono, M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1987**, 29, 269; **1988**, 30, 339. (e) Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; Kodansha/VCH: Tokyo, 1992; p 99.

<sup>33</sup> Mizuno, N.; Misono, M. Chem. Rev. 1998, 98, 199.

<sup>34</sup> Sadakane, M.; Steckhan, E. Chem. Rev. **1998**, 98, 219.

<sup>35</sup> Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Chem. Rev. 1998, 98, 327.

<sup>36</sup> (a) Fujita, H.; Fujita, T.; Sakurai, T.; Yamase, T.; Seto, Y. *Tohoku J. Exp. Med.* **1992**, 168, 421. (b) Mukherjee, H. N. *J. Indian Med. Assoc.* **1965**, 44, 477. (c) Yamase, T. *Mol. Eng.* **1993**, 3, 241. (d) Wang, X-H; Liu, J-F. *J. Coord. Chem.* **2000**, 51, 73. (e) Wang, X-H; Liu, J-T; Li, J-X; Liu, J-F. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 372.

<sup>37</sup> Pope, M. T., Müller, A. *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.

<sup>38</sup> Gómez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. Angew. Chem. 1992, 104, 660.

<sup>39</sup> Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 574, 540. Borras-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J-M.; Coronado, E.; Palii, A. V.; Tsukerblat, B. S. *Chem. Phys.* **2001**, 274, 145; *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 268. Clemente-J, J.M.; Coronado, E.; Gaita, A. A.; Gimenez-Saiz, C.; Chaboussant, G.; Gudel, H. U.; Burriel, R.; Mutka, H. *Chemistry A European Journal*, **2002**, 8, 5701. Clemente, L.; Coronado, E.; Gómez-Garcia, C. J.; Martinez-Ferrero, E. *J. Clust. Sci.* **2002**, 13, 381. Otero, T. F.; Cheng. S. A.; Coronado, E.; Ferrero, E. M. ; Gómez-Garcia, C. J. *Chemphyschem.* **2002**, 3, 808, 732.

<sup>40</sup> Bino, A.; Ardon, M.; Lee, D.; Spingler, B.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4578.

<sup>41</sup> Han, Z. B.; Wang, X. L.; Wang, E. B.; Luan, G. Y.; Hu, C. W.; Hu, N. H.; Jia, H. Q. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry* **2003**, 33, 533.

<sup>42</sup> Li, Y. G.; Hao, N.; Wang, E. B.; Yuan, M.; Hu, C. W.; Hu, N. H.; Jia, H. Q. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2729.

<sup>43</sup> Alizadeh, M. H.; Razavi, H.; Zonoz, F. M.; Mohammadi, M. R. *Polyhedron* **2003**, 22, 933.

<sup>44</sup> Luan, G. Y.; Li, Y. G.; Wang, S. T.; Wang, E. B.; Han, Z. B.; Hu, C. W.; Hu, N. H.; Jia, H. Q. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, (2), 233.

<sup>45</sup> Wang, J. P.; Wu, Q; Niu, J. Y. Sci. China Ser. B Chemistry **2002**, 45(6), 647.

<sup>46</sup> Kortz, V.; Savelieff, M. G.; Ghali, F. Y. A.; Khalil, L. M.; Maalouf, S. A.; Sinno, D. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4070.

<sup>47</sup> Peloux, C.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2808.

<sup>48</sup> La oxidación de substratos orgánicos con peróxido de hidrógeno tiene especial repercusión recientemente, ya que es muy atractiva desde el punto de vista tecnológico-industrial y de síntesis en química orgánica, ya que las disoluciones de  $H_2O_2$  son baratas, límpias con el medio ambiente y fáciles de manejar: Strukul, G. Catalitic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant; Kluwer, Dordrecht, 1992.

<sup>49</sup> Kamata, K.; Yonehara, K.; Sumida, Y.; Yamaguchi, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. *Science* **2003**, 300, 964.

<sup>50</sup> Qi, J. Y.; Qin, L. Q.; Lam, K. H.; Yip, C. W.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. C. *Chem. Commun.* **2003**, 1058.

<sup>51</sup> Santos, I. C. M.; Simoes, M. M. Q.; Pereira, M. M. S.; Martins, R. R. L.; Neves, M. G: P.; Cavaleiro, J. A. S.; Cavaleiro, A. M. V. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 195, 253.

<sup>52</sup> Fu, Y. Q.; Zhang, T. R.; Sun, C. Q. J. Solid State Electr. 2002, 7, 25.

<sup>53</sup> Adam, W.; Alsters, P. L.; Neumann, R.; Saha-Moller, C. R.; Sloboda-Rozner, D.; Zhang, R. *Synlett.* **2002**, (12), 2011.

<sup>54</sup> Misono, M. Top. Catal. 2002, 21, 89.

<sup>55</sup> Quennoy, A.; Rothschild, A.; Gerard, I.; Etcheberry, A.; Debiemme, C. C. *J. Clust. Sci.* **2002**, 13, 313.

<sup>56</sup> Wang, X. H.; Wang, L. M.; Liu, J. F. Chem. J. Chinese U. 2003, 24, 17.

<sup>57</sup> Mang, H.; Lau, Y.; Duan, L. Y.; Wang, E. B.; Wang, X. L.; Li, Y. G.; Han, Z. B. *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 85.

<sup>58</sup> Wang, X. H.; Liu, J. F.; Pope, M. T. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003, (5), 957.

<sup>59</sup> Dan, K.; Miyashita, K.; Seto, Y.; Fujita, H.; Yamase, T. *Pharmacological Research* **2002**, 46, 357.

60 Poblet, J.M.; López, X.; Bo, C. Chem. Soc. Rev. 2003, 32, XX.