

Índice

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

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

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



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Física i Inorgànica

**Propiedades electrónicas y magnéticas en
polioxometalatos de Lindqvist y de Keggin**

Joan Miquel Maestre Horcajo

2003



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Física i Inorgànica

**Propiedades electrónicas y magnéticas en
polioxometalatos de Lindqvist y de Keggin**

Joan Miquel Mestre Horcajo

Memòria presentada per optar al títol de
Doctor en Química

Tarragona, 9 de Juliol de 2003

El Dr. Josep M^a Poblet Rius, catedràtic de Química Física del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

FAIG CONSTAR:

Que la present memòria, que porta per títol **“Propiedades electrónicas y magnéticas en polioxometalatos de Lindqvist y de Keggin”**, ha estat realitzada sota la meva direcció, al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili pel llicenciat en Ciències Químiques Joan Miquel Maestre Horcajo per obtenir el grau de Doctor en Química.

Tarragona, 9 de Juliol de 2003

Dr. Josep M^a Poblet Rius

“Voy y vengo”, así podría resumir todos estos años. Por fin logré el objetivo de acabar la tesis antes que mi hija (ella ahora tiene 15 años).

En todo este tiempo, el contacto con multitud de personas te hace estar en deuda con ellas por muchos motivos:

En primer lugar, al Dr. Josep M^a Poblet y al Dr. Carles Bo, uno por haber dirigido la tesis con suma paciencia, “probablemente me quedo corto”, por haberme formado, o eso pretendía, en rigurosidad y por brindarme su amistad; del otro que voy a decir, pues otro tanto, coautor de las publicaciones, instalador de los programas Turbomole, Flopo, Proaim, ADF, etc., etc., ... y horas de discusiones. GRACIAS a los dos por la formación y el apoyo recibido.

A los miembros “seniors” del área de Química Física: a la Dra. Rosa Caballol, por las aclaraciones recibidas en varias ocasiones y la discusión de la tercera publicación. A los Drs. Josep Manel Ricart, Anna Clotet, Joan Igual, Sefa Miralles y Mar Reguero.

Al sector informático: Jose Ortiz (porque contagia entusiasmo y por atenderme a la primera) y Joan Iglesias.

Gracias a TODOS, porque desde el primer día nunca me sentí un extraño.

Al Profesor Marc Bénard, por la discusión y lectura de los manuscritos del primero, segundo y tercer artículo y coautor del cuarto, y a los Drs. Marie-Madeleine Rohmer y Jean Philippe Blateau, coautores del cuarto artículo, del Laboratoire de Chimie Quantique del CNRS y Universidad Louis Pasteur de Strasbourg.

Al Dr. José Pedro Sarasa, coautor del primer artículo, de la Universidad de Zaragoza.

A los Drs. Nieves Casañ, coautora del segundo y tercer artículo, y P. Gómez-Romero, coautor del tercero, del Institut de Ciències de Materials de Barcelona.

Al Profesor Claude Daul, por la cesión del programa STAGEN y coautor del quinto artículo, del Institut de Chimie Inorganique et Analytique de Fribourg.

Al Profesor R. F. W. Bader por la cesión del paquete de programas AIMPAC.

Al Profesor J. Cioslowski por la versión cray del programa PROAIM (VECAIM).

De Barcelona, a los Drs. Javier Luque, Silvia Zurita y Francesc Illas por la cesión del programa de potenciales electrostáticos.

A los “juniors” antiguos del área, Miquel Costas (preparación de la función HF para el estudio con PEM), Oscar Castell, antiguos compañeros del primer despacho y Joan Torras. A la segunda generación: Jesús Cabrero, Dani Curulla, Víctor García, Coen de Graaf, Jordi Muñoz (por su amistad), Cinta Pujol, Elena Rodríguez y a Fco. José Valencia por la modelización del campo cristalino. Oriol Lorenzo y Juan Carlos Guillén, compañeros del segundo despacho.

A los más jóvenes, Francisco Ample, Esther Bordas, Josep M^a Campanera, Jorge Fernández, Elies Daura, Alfred Gil, Isabel Gómez, Jose Gracia, Xavier López (coautor del segundo y quinto artículo), Nuria Queralt, Susanna Romo, Engelbert Sans y Ana Valcárcel.

A TODOS gracias por hacerme sentir uno más, a pesar de las canas.

A Avelina y Yolanda del equipo de Secretaria del Departament, siempre amables. A M^a José Romero un grato apoyo por el momento delicado que está pasando.

A Daniel, Sara y Esther, que voy a decir, faltan páginas en esta tesis para relatar el tiempo que les he robado robado y la paciencia que han tenido.

En fin , ya ve el lector que estoy en deuda con muchísima gente. Una vez más, gracias a todos.

A Daniel, Sara y Esther.

Capítulo 1

Introducción General

Una de las características más significativas de la química del Mo y W es la formación de un gran número de ácidos de polimolibdato (VI) y politungstato (VI) y de sus respectivas sales. Estos poliácidos pueden clasificarse en dos tipos: a) los *isopoliácidos* y sus aniones relacionados, que contienen únicamente molibdeno o wolframio, aparte de oxígeno e hidrógeno y, b) los *heteropoliácidos* y sus respectivos aniones, que contienen además uno o más átomos de otro elemento.¹ Estos polianiones, que están formados por la fusión de grupos MoO_6 o WO_6 , presentan aplicaciones en múltiples campos de alto interés como la catálisis tanto homogénea² como heterogénea,³ en medicina⁴ como agentes antivirales y antitumorales, en química analítica, en el diseño de sensores moleculares y en el de materiales multifuncionales,⁵ etc. Ello ha llevado a una actividad investigadora muy importante en los países desarrollados, pero también en los países conocidos muy a menudo como nuevas economías o economías emergentes. En 1996, por ejemplo, hubo más de 700 comunicaciones, entre publicaciones y patentes en el campo de los polioxometalatos (POMs).⁶ En contraposición, la modelización y el estudio de estos compuestos mediante los métodos de la química cuántica se encuentran aún en su etapa inicial.

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

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

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

En los últimos cincuenta años la química de los polioxoaniones de metales de transición con pocos electrones *d* ha avanzado extensamente, gracias a técnicas experimentales como la espectroscopia RMN y la difracción de rayos X, pero estudios interpretativos teóricos sólo se habían efectuado a nivel de la aproximación del enlace de valencia⁷ y del método del potencial $X\alpha$.⁸ En 1991, el Profesor Marc Bénard del Laboratoire de Chimie Quantique de la Université Louis Pasteur de Strasbourg y colaboradores, publican⁹ el estudio del potencial electrostático del anión polioxometalato $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ con una función de onda SCF *ab initio*. A continuación, el mismo grupo en 1992, amplían dicho tratamiento con mapas de laplaciana de la densidad y realizan una escala de basicidades de los oxígenos del $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$.¹⁰ Otros nuevos artículos aparecieron posteriormente del mismo equipo sobre polioxometalatos.¹¹ De esta forma, continuar y consolidar esta nueva vía, fue la propuesta de tesis.

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

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

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

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

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

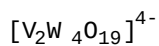
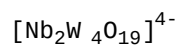
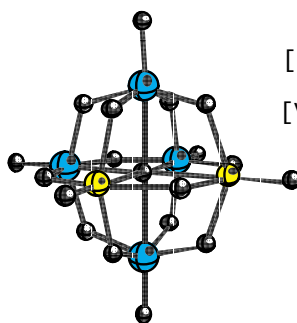
Fruto de esta innovación se publica la primera revisión teórica de estructuras de Polioxometalatos, calculados a través de modelos ab initio en la revista *Coordination Chemistry Reviews*.

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

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

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

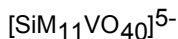
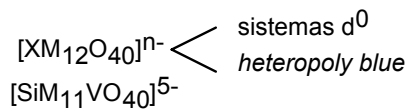
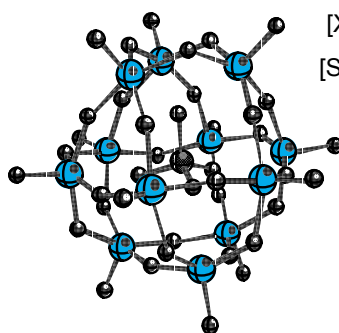
Basicidad



H-F, MEP,
integrac. Bader

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

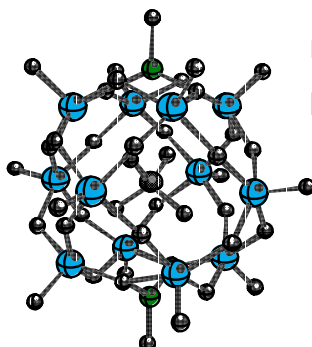
Propiedades
electrónicas y
magnéticas



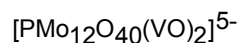
sistemas d^0
heteropoly blue

DFT, Noodleman,
multipletes

Multireducción,
magnetismo



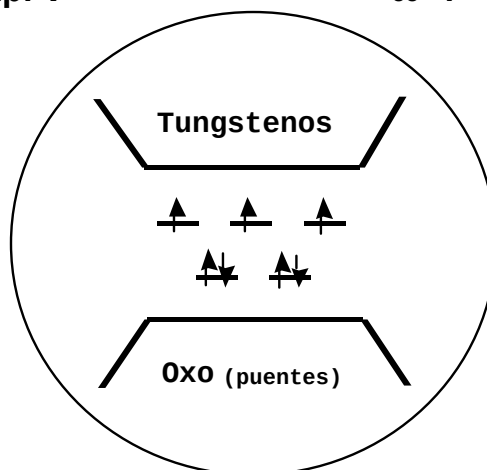
Keggin encapsulado



DFT, Noodleman,
contraiones

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

Espectroscopia



DFT, multipletes

BIBLIOGRAFÍA:

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

Electronic and Magnetic Properties of α -Keggin Anions: A DFT Study of $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{Al}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}$) and $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{m-}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ and W)

Joan Miquel Maestre,[†] Xavier Lopez,[†] Carles Bo,[†] Josep-M. Poblet,^{*,†} and Nieves Casañ-Pastor[‡]

Contribution from the Departament de Química Física i Inorgànica and Institut d'Estudis Avançats, Universitat Rovira i Virgili, 43005 Tarragona, Spain, and Institut de Ciències de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Received October 2, 2000. Revised Manuscript Received February 7, 2001

Abstract: Calculations based on density functional theory (DFT) have been carried out to investigate the electronic and magnetic properties of the α -Keggin anions mentioned in the title. The atomic populations and the distribution of the electron density computed for the studied clusters support the hypothesis that an oxidized Keggin anion is an XO_4^{n-} clathrate inside a neutral $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ cage. The energy gap between the band of occupied orbitals, formally delocalized over the oxo ligands, and the unoccupied d-metal orbitals, delocalized over the addenda, has been found to be independent of the central ion. However, substitution of a W or a Mo by V modifies the relative energy of the LUMO and then induces important changes in the redox properties of the cluster. In agreement with the most recent X-ray determination of $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ and with the simplicity of the ^{183}W NMR and ^{17}O NMR spectra observed for this anion the calculations suggest that $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ has a slightly distorted T_d geometry. For the parent cluster $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ the quadruplet corresponding to the anion encapsulating a Co^{II} was found to be ~ 1 eV more stable than the species formed by a Co^{III} and 1 e delocalized over the sphere of tungstens. The one-electron reduction of $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ leads to the formation of the 1 e blue species $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. The blue-iron cluster is considerably antiferromagnetic, and in full agreement with this behavior the low-spin state computed via a Broken Symmetry approach is 196 cm^{-1} lower than the high-spin solution. In contrast, the cobalt blue anion has a low ferromagnetic coupling with an S–T energy gap of $+20\text{ cm}^{-1}$. This blue species is more stable than the alternative reduction product $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ by more than 0.7 eV.

Introduction

Heteropolyoxometalates (POMs) are those anions and their derivatives made of an assembly of MO_6 octahedrons. These octahedrons contain a central tetrahedron, XO_4 , in which X is a main group element ($\text{P}^{\text{V}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Ge}^{\text{IV}}$, etc.) or a transition metal ion ($\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{II}}$, etc.).¹ The first POM, the phosphomolybdate $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, was reported in 1826 by Berzelius,² and in 1864 Marignac observed two isomers, now designated by α and β , of the acid $[\text{H}_4\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.³ The structure of the α - $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ was solved by Keggin (Figure 1) about 100 years after Berzelius' first report on POMs.⁴ Today the series of compounds $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ are known as Keggin anions. In a recent review, Katsoulis described the large number and importance of the POM applications, which depend primarily on their redox properties, ionic charge, conductivity, etc.⁵ Most of them are related to the special ability of the Keggin framework to accept electrons without decomposing. In reality, the Keggin core is a *reservoir* of electrons that can undergo many electron-reduction processes without significantly deforming the framework.⁶

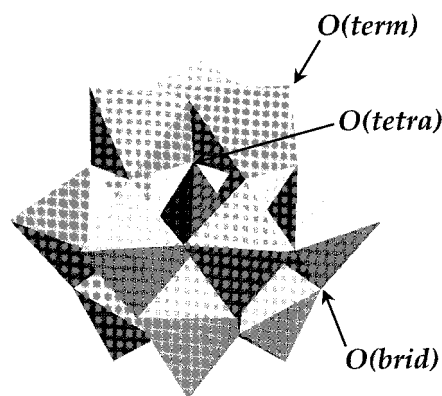


Figure 1. Polyhedral representation of an α -Keggin structure.

Fully oxidized anions such as $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ or $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, can undergo several rapid one- and two-electron reversible reductions to produce the so-called “heteropoly blue”.⁷ EPR spectra at different temperatures for the one-reduced species suggest that the spin can be partially localized at quite low temperatures but is delocalized at higher temperatures. This may mean that the spin is localized in the ground state but that it participates in a rapid thermal hopping from one metal to another

[†] Universitat Rovira i Virgili.

[‡] Institut de Ciències de Materials de Barcelona.

(1) See for example: Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin 1983; p 26.

(2) Berzelius, J. *Poggendorff's Ann. Phys.* **1826**, 6, 369.

(3) Marignac, C. *Ann. Chim. Phys.* **1864**, 3, 1.

(4) Keggin, J. F. *Nature* **1933**, 131, 908.

(5) Katsoulis, D. E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.

(6) Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J.-M.; Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3444.

(7) See for example the review: Steckhan, E.; Sadakane, M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219 and references therein.

at higher temperatures.^{8,9} The Keggin anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ has particular interesting electronic properties since it can be reduced to obtain one $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$, or two $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ electron-reduced derivatives, but $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ can also be oxidized to give $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. Indeed, this Co^{III} tungstate is a very strong oxidizing agent and has been referred to as a "soluble anode".¹⁰ Another, interesting peculiarity of Keggin anions with a transition metal ion such as Fe^{III} , Co^{III} , or Co^{II} in the central position is the coexistence of several states and configurations in a relatively small energy range. Co^{II} occupies the cavity of the Keggin framework and retains the regular tetrahedral conformation. Therefore, the symmetry of the cluster is T_d like most of α -Keggin anions.¹¹ For the oxidized derivative $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, a Jahn–Teller distortion has been reported for the $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedron.¹² However, a very simple NMR spectrum typical of an undistorted system has been observed for $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.¹³ Today, despite the abundant experimental data and considerable activity in the field of polyoxometals,¹⁴ we believe that there is still a need for a systematic analysis of reduction effects on the molecular and electronic structure, reactivity, magnetism, physical properties, etc. of POMs.

In the past decade, Computational Transition Metal Chemistry has undergone an overwhelming change largely due to the widespread acceptance of density functional theory (DFT)-based methods.¹⁵ The modeling of polyoxoanions is still incipient,¹⁶ but it has been shown that it is suitable for the understanding of questions concerning the basicity of external oxygen sites,¹⁷ the localization or delocalization of metal electrons in reduced species⁶ and substituted ions,¹⁸ and the identification of host and guest subunits in a cage complex.¹⁹ Here, we report a detailed DFT study on the α -Keggin anions mentioned in the title with the aim of describing the electronic structure of these molecules and giving quantitative data about some of their properties.

Computational Details

Optimal geometries and their relative energies were computed by means of DFT formalism including gradient corrections for exchange and correlation. The formalism is based upon the local spin density approximation characterized by the electron gas exchange ($X\alpha$ with $\alpha = 2/3$) together with Vosko–Wilk–Nusair²⁰ parametrization for correlation. Becke's nonlocal corrections to the exchange energy²¹ and

Perdew's nonlocal corrections to the correlation energy²² have been added. These calculations were carried out with the ADF program,²³ using triple- ζ + polarization Slater basis sets to describe the valence electrons of O, P, Si, and Al. For transition metal atoms, a frozen core composed of the 1s to 2sp shells for vanadium, cobalt, and iron; 1s to 3spd shells for molybdenum, and 1s to 4spdf for tungsten was described by means of single Slater functions. ns and np electrons were described by double- ζ Slater functions, nd and (n+1)s by triple- ζ functions and (n+1)p by a single orbital.^{24–25} Quasi-relativistic corrections were used with the Pauli formalism and corrected core potentials. The quasi-relativistic frozen core shells were generated using the auxiliary program DIRAC.²³ Spin-unrestricted calculations were used to determine the energies of the high-spin states. The Broken Symmetry approach was used to compute the energies of the low-spin states involved in magnetic couplings. For some configurations we also report the multiplet energies calculated following the strategy proposed by Ziegler et al.²⁶ and developed later by Daul.²⁷ The idea is that in symmetric molecules with degenerate orbitals, the particular multiplets arising from an open-shell configuration, in general, cannot be expressed by a single determinant, and therefore, density functional calculations do not directly give multiplet energies. It is possible, however, to write the energy of a particular state as the weighted sum of single-determinant energies. This problem also arises in the calculations of states in Jahn–Teller (JT) distortions. To get consistent energies for the various points on the adiabatic potential surface associated with the JT distortions of $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ we used the strategy suggested by Daul and co-workers.²⁸ Since the energy differences involved in JT distortions and magnetic couplings are very low, the value of the numerical integration parameter that we used to determine the precision of numerical integrals was 6.0, whereas for the other calculations it was 4.5.

All of the calculations reported here were carried out considering only the ions without the inclusion of the crystal environment. This approximation is reasonable for the purpose of the present study since in a previous study we showed that the crystal field is crucial for getting reasonable orbital energies, but the crystal environment does not necessarily modify either the ordering or the relative orbital energies of the cluster.⁶ Therefore, the relative energies of the different states reported here should not be altered if isotropic fields are included. For systems that present short contacts between the anion and the counterions some of the conclusions reported here may not be able to be applied directly. A short-hand notation is used for the complexes, without oxygen atoms and anion charge, and it specifies the number of blue electrons as well as the substituted transition metal oxidation states (e.g., $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-} = \text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ and $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-} = \text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}1\text{e}$, where e specifies the number of blue electrons).

Results and Discussion

The Charge Localization in Keggin Anions: The Electronic Properties of the Fully Oxidized Anions $[\text{P}^{\text{V}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, and $[\text{Al}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. We will start by discuss-

(8) Baker, L. C.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 3; Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10380.

(9) 25, 26, 88 NMR Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeanin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3194; Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6817; Launay, J. P.; Fournier, M.; Sanchez, C.; Livage, J.; Pope, M. T. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 257.

(10) Ebersson, L.; Wistrand, L.-G. *Acta Chem. Scand. B* **1980**, *34*, 349; Walmsley, F. J. *Chem. Educ.* **1992**, *69*, 936.

(11) Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P.; Jameson, C. B.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5658.

(12) Simmons, V. E. *Diss. Abstr. Int.* **1977**, *29b*, 926.

(13) Kazansky, L. P.; McGarvey, B. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 157 and references therein.

(14) Hill, C. L., Ed. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390 (special issue on Polyoxometalates).

(15) Davidson, E. R., Ed. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 351–818 (special issue on Computational Transition Metal Chemistry).

(16) Rohmer, M.-M.; Benard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J. M.; Poblet, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1019.

(17) (a) Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J.-M.; Bo, C.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1136; (b) Maestre, J. M.; Sarasa, J. P.; Bo, C.; Poblet, J.-M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3071.

(18) Duclousaud, H.; Borshch, S. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3489.

(19) Rohmer, M.-M.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6959; Rohmer, M.-M.; Devemy, J.; Wiest, R.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13007.

(20) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

(21) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524; *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098.

(22) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8882; **1986**, *B34*, 7406.

(23) *ADF 2.3 User's Guide*; Chemistry Department, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 1997; Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41; Fonseca Guerra, C.; Visser, O.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95*; Clementi, E., Corongiu, G., Eds.; STEF: Cagliari Italy, 1995; p 305.

(24) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483; Vernooijs, P.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Slater type basis functions for the whole periodic system*; Internal Report, Free University of Amsterdam: The Netherlands, 1981.

(25) Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2886.

(26) Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, J. E. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261.

(27) Daul, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 867.

(28) Bruynndonckx, R.; Daul, C.; Manoharan, P. T.; Deiss, E. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4251.

Table 1. Comparison of DFT and X-ray^a Distances (in Å) for a Series of α -Keggin Anions

		[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	[AlW ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	[Co ^{III} W ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	[Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	[Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] ⁷⁻	[Fe ^{III} W ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻
X–O _{tetra}	DFT	1.574	1.667	1.796	1.821	1.896	1.897	1.823
	expt	1.53	1.64	1.74	1.79	1.90		1.82
W–O _{tetra}	DFT	2.424	2.325	2.242	2.265	2.203	2.215	2.263
	expt	2.43	2.35	2.26		2.16		
X–W	DFT	3.579	3.532	3.526	3.565	3.547	3.559	3.567
	expt	3.49		3.51		3.49		3.53
W–O _{ter}	DFT	1.727	1.743	1.763	1.771	1.784	1.797	1.773
	expt	1.69	1.71	1.71	1.71	1.71		1.72
W–O _{brid}	DFT	1.932	1.916	1.930	1.943	1.946	1.951	1.944
		1.936	1.937	1.955	1.968	1.978	1.982	1.968
	expt ^b	1.90–1.91		1.90–1.96	1.85–1.97	1.88–1.99		1.88–1.96
ref (expt)		57	58	29	37	11		36

^a Averaged values/ ^b Observed interval values are given for the W–O_{brid} bond.**Table 2.** Net Charges Computed for Several α -Keggin Anions: Notice the Strong Relationship between the Total Charge of the Anion and the Charge Localized on the Internal Tetrahedron XO₄

	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	[AlW ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	[Fe ^{III} W ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	[Co ^{III} W ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	[Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	[Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] ⁷⁻
XO ₄							
total charge	–1.66	–2.59	–3.09	–4.03	–3.98	–4.47	–4.42
relative charge ^a	0	–0.93	–1.4	–2.4	–2.3	–2.8	–2.8
O _{ter} ^b	–0.78	–0.82	–0.89	–0.85	–0.85	–0.89	–0.92
O _{brid} ^b	–1.06	–1.05	–1.05	–1.02	–1.02	–1.02	–1.02
	–1.12	–1.12	–1.09	–1.07	–1.07	–1.07	–1.06
W ^b	+2.85	+2.87	+2.85	+2.86	+2.85	+2.85	+2.79

^a Relative charge of XO₄ subunits taken as zero the net charge of the less charged anion, [PW₁₂O₄₀]³⁻. ^b Mulliken charges for O_{ter}, O_{brid}, and W in the isolated neutral cage W₁₂O₃₆ with its structure in the anion [PW₁₂O₄₀]³⁻ are –0.64, –1.05, and +2.76 e, respectively.

ing those Keggin anions whose heteroatom is a main group element. The structures of the isoelectronic PW₁₂, SiW₁₂, and AlW₁₂ clusters were optimized under the restrictions of the *T_d* symmetry group. The metal–oxygen bonds in an α -Keggin framework can be divided into three sets according to whether their oxygen atoms is tetrahedral (tetra), bonding (bond), and terminal (ter) (Figure 1). In addition, there is a fourth metal–oxygen bond between the heteroatom and O_{tetra}. In all of the structures, the computed geometries agree very well with the experimental ones, and the major discrepancies appears in the W–O_{ter} and X–O_{tetra} bonds, which are underestimated by an average of ~ 0.04 Å (See Table 1). In a recent study on α and β Keggin anions, Weinstock et al.²⁹ showed that the X–O_{tetra} bond lengths change with X. However, the size of the cavity occupied by the XO₄ group into the W₁₂O₃₆ framework remains fairly constant. They reported that the sum of X–O and W–O bond lengths is 4.00, 3.97, and 3.96 Å for X = Al, Si, and P, respectively. This similarity was believed to support the hypothesis that Keggin anions are anionic XO₄ units encapsulated by the neutral W₁₂O₃₆ cages.³⁰ Clark and Hall³¹ also suggested that PMo₁₂ is a clathrate structure in which the PO₄³⁻ subunit is trapped into the Mo₁₂O₃₆ cage. Jansen et al. from Extended Hückel calculations already suggested such a localization.³² Present calculations perfectly reproduce this trend since for the silico- and phosphotungstate anions the sum of X–O and W–O bond lengths were computed to be 3.99 Å, and when the central position is occupied by a Al^{III}, that sum increases slightly (~ 0.04 Å). The Mulliken atomic charges given in Table 2 evidence that there is a close relationship between the *total charge* of the anion and the *charge associated with the XO₄ unit* in agreement with Day and Klemperer's hypothesis of charge localization.³⁰ It is well-known that the Mulliken charges

in some cases have little meaning, but in general the charge differences are much more believable. For PW₁₂, the Mulliken analysis assigns an electronic charge of –1.66 e to XO₄. This negative charge increases by 0.93 e for SiW₁₂, and by 1.4 e for AlW₁₂. Although the electronic structure of the Keggin anions with paramagnetic heteroatoms will be discussed in detail in the next section, it is of interest here to mention the computed charges found for the ground states of [Co^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻ and of its reduced species [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻. The net charges supported by the CoO₄ tetrahedron in these two cobalt complexes is –3.98 and –4.47 e. These values are 2.3 and 2.8 e in excess of the charge on the PO₄ tetrahedron in [PW₁₂O₄₀]³⁻. The net charge of –4.42 e associated with the internal tetrahedron in [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁷⁻ is also consistent with the rest of the series, since the additional electron in the reduced cluster goes to the outer sphere of tungstens and not to the internal tetrahedron. This subject will be discussed below in depth. In summary, we can conclude that a fully oxidized Keggin anion [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ may be described as a neutral M₁₂O₃₆ cage that encapsulates a XO₄ anion and that it can also be formulated as [XO₄ⁿ⁻@M₁₂O₃₆].

The concentration of the global charge in the XO₄ unit induces a strong polarization of the electron distribution of the almost neutral M₁₂O₃₆ cage. The map in Figure 2 displays the deformation density distribution $\Delta\rho$,³³ computed for the phosphotungstate anion as

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Keggin}} - (\rho_{\text{XO}_4^{n-}} + \rho_{\text{M}_{12}\text{O}_{36}})$$

In this map, the solid lines are positive contours and represent regions of charge accumulation, while dotted lines are negative contours and represent regions of charge depletion. The encapsulation of the tetrahedral ion by the W₁₂O₃₆ cage polarizes the two fragments and thus increases their mutual electrostatic interaction. In accordance with this behavior, accumulations

(29) Weinstock, I. A.; Cowan, J. J.; Barbuizi, E. M. G.; Zeng, H.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4608.(30) Day, V. W.; Klemperer, W. G. *Science* **1985**, *228*, 533.(31) Clark, C. J.; Hall, D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1454.(32) Jansen, S. A.; Singh, D. J.; Wang, S.-H. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 146.(33) Schwarz, W. H. E.; Ruedenberg, K.; Mensching, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6926; *Electron Distributions and the Chemical Bond*; Coppens, P., Hall, M. B., Eds.; Plenum: New York, 1982.

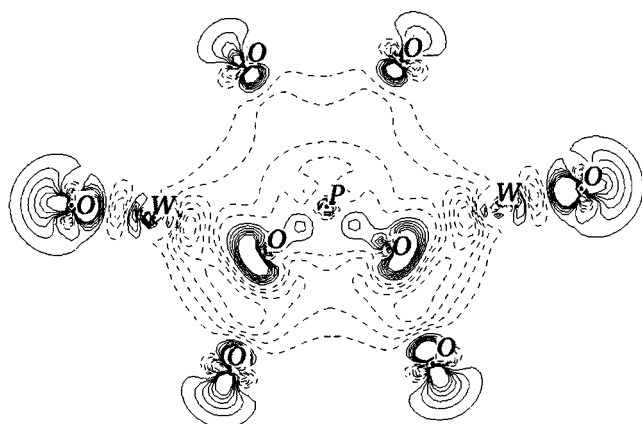


Figure 2. Deformation density map for $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ computed as a difference between the density of the molecule minus the density sum of the two fragments, PO_4^{3-} and $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$. The density is represented in a plane containing the heteroatom, two oxygens belonging to the inner tetrahedron, and two tungsten atoms and their associated terminal oxygens and four bridging oxygens.

associated to the XO_4 fragment are consistently oriented toward the W atoms, whereas the entire region around the phosphorus nucleus is a zone of charge depletion. The polarization in the tungstate fragment is simply opposite to the polarization of XO_4 . Tungsten atoms already have an oxidation state of +VI in $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$, and this is shown by an important positive charge of +2.76 e in the isolated cage. These atoms increase slightly their depopulation when a Keggin cluster forms. The computed charge for W's is +2.85 e in the PW_{12} anion. Together with this depopulation of the metal atoms there are strong accumulations of charge density in the outer sphere of the POM, specially concentrated in the terminal oxygens. A direct consequence of the polarization of $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ is that the presence of an ion inside the cage increases the *basicity of the external oxygens* and that this increase correlates with the *net charge of the anion*. In previous studies, we showed that there is a relationship between the basicity of the external oxygens and the number and type of metals connected to the oxygen site.¹⁷

For Keggin anions without paramagnetic ions the ground-state configuration is typical of a fully oxidized polyoxoanion with a large energy gap between the HOMO, formally delocalized over oxo-ligands, and the LUMO, delocalized over the d-shells of tungstens. The energy gap between the occupied and unoccupied band in fully oxidized Keggin anions is almost independent of the nature of X. For tungstates, this energy difference was computed to be ~ 2.8 eV (Figure 3). This value decreases by up to 2 eV for molybdates. Indeed, the lower d-metal orbitals in molybdates mean that they can be more easily reduced to give heteropoly blues. Hence, for instance, SiMo_{12} and GeMo_{12} are more powerful oxidizing agents than the corresponding tungstates by ~ 0.5 V.³⁴

The unoccupied orbitals of fully oxidized Keggin anions are symmetry-adapted d-metal orbitals with some antibonding participation of oxygen orbitals (Scheme 1). The metals in the $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ framework are in an octahedral environment, but since the MO_6 units do not retain a perfect octahedral symmetry, the e_g and t_{2g} orbitals are not degenerated. Because of the high oxidation state of metals in POMs the t_{2g} like orbitals are the most interesting in these clusters. Indeed, d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} orbitals are destabilized by antibonding interactions with appropriate

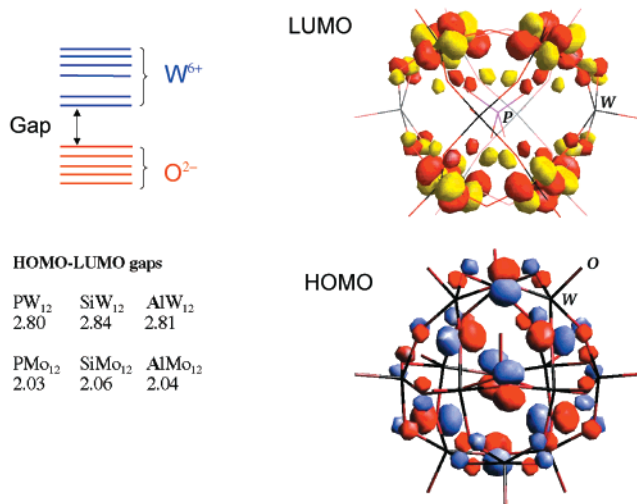
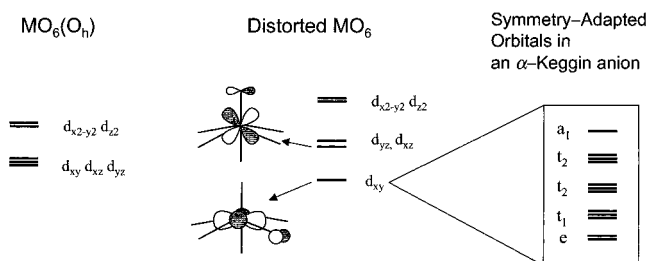


Figure 3. Schematic orbital diagram, HOMO–LUMO energy gaps (in eV) and 3D representations of one of the two doubly degenerate components of the LUMO and HOMO, the fully oxidized $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ anion. The contribution of oxo-ligand orbitals to the LUMO is $\sim 95\%$, and for the HOMO the highest weight is for d–W orbitals with a contribution of 73%.

Scheme 1



symmetry p oxygen orbitals. The negative overlap is notably higher for terminal than for bridging oxygens because the metal–oxygen bond lengths are shorter and the orientations are more favorable. As a matter of fact, the lowest metal orbitals in these anions are symmetry-adapted combinations of d_{xy} -like orbitals, the lowest one being an orbital of symmetry e, for which a 3D representation is given in Figure 3. As Scheme 1 shows, the LUMO + 1 is a triply degenerate orbital of symmetry t_1 . Two sets of orbitals of symmetry t_2 and one of symmetry a_1 fulfill the $12T_d$ symmetry-adapted combinations of the d_{xy} -like orbitals of the $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ framework. The next orbitals are a series that are symmetry-adapted combinations of the d_{xz} - or d_{yz} -like orbitals.

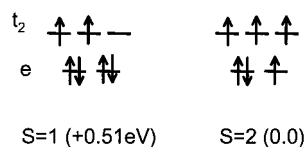
Heteropoly Complexes Containing Paramagnetic Ions: The Ground States for $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, and $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. For a d^6 ion in a tetrahedral environment two configurations can have similar energies: the low-spin configuration with $S = 1$ and the high-spin configuration with $S = 2$ (Scheme 2). The structure of $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ has one controversial point. Yanonni's first X-ray characterization showed that the $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedron is elongated: it has three pairs of oxygen–oxygen distances of 2.69, 3.20, and 3.31 Å.³⁵ In contrast, the anions $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ¹¹ and $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ ³⁶ present undistorted tetrahedral frameworks. Subsequently, Simmons¹² proposed two distinct oxygen–oxygen distances of 2.7 and 3.5 Å for $\text{O}_{\text{tetra}}\text{--O}_{\text{tetra}}$ separations in the Co^{III} species. On

(34) Sedane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219; Altenan, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A.; So, H. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 417; Maeda, K.; Katano, H.; Osakai, T.; Himeno, S. *Electroanal. Chem.* **1995**, 389, 167.

(35) Yannoni, N. F. Ph.D. Thesis, Boston University, 1961.
(36) Le Magueres, P.; Oualab, L.; Golhen, S.; Grandjean D.; Peña, O.; Jegaden, J.-C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhaes, P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5180.

the basis of these structural data a Jahn–Teller distortion was proposed for this oxidized species as Kazansky and Garvey explain at length in a recent review on the NMR properties of polyoxoanions.¹³ More recently, Muncaster et al.³⁷ reported a new characterization of $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ for which the authors found that the cobalt is in a slightly distorted tetrahedral environment with an average Co–O bond distance of ~ 1.79 Å and the $\text{O}_{\text{tetra}}\text{--O}_{\text{tetra}}$ distances ranging from 2.87 to 2.96 Å.

Scheme 2

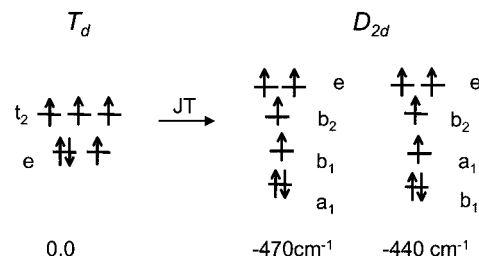


The first calculations were made for the high- and low-spin configurations under the T_d group restrictions. In full agreement with all of the experimental determinations, which identify $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ as a high-spin complex,³⁸ the electronic configuration with $S = 2$ was computed to be more stable than the configuration with four electrons in the orbital of symmetry e , but the energy difference between the two configurations may be considered relatively small, 0.51 eV. The bond distances obtained for the optimal geometry (Table 1) of this cobalt–tungstate anion compare well with the most recent experimental values derived from X-ray data and reported by Muncaster et al. As for the diamagnetic systems XW_{12} , with $\text{X} = \text{P}$, Si , and Al the major deviation between the optimized and the observed bond distances is in the $\text{W}-\text{O}_{\text{term}}$ bond length (~ 0.06 Å). No significant differences were observed between the two optimal geometries for the high- and low-spin complexes. Figure 4a shows the energies and symmetries of some frontier orbitals computed at the unrestricted level for the optimal geometry of $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ in the ground configuration $e^3 t_2^3$. There are two important points in Figure 4a. On one hand, the three sets of orbitals, the doubly occupied orbitals delocalized over O^{2-} ligands, the d-cobalt orbitals, and the vacant orbitals delocalized over tungstens are very well separated in composition and energy with the exception of the unoccupied cobalt β orbital $3t_2$ which is near the tungsten band. Another important peculiarity is that the substitution of a main group element by a transition metal does not change the energy gap between the doubly occupied oxygen orbitals and the unoccupied metal orbitals. The value of 2.7 eV is similar to the HOMO–LUMO gap computed for the main group element clusters XW_{12} , $\text{X} = \text{Al}$, Si , and P (~ 2.8 eV).

The partial occupation of the doubly degenerate orbital in the lowest configuration allows a Jahn–Teller distortion of $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$. Since in the D_{2d} symmetry the orbital of the e symmetry splits into a_1 and b_1 there are two different ways of accommodating three electrons, $a_1^2 b_1^1$ and $a_1^1 b_1^2$ (Scheme 3). The result of optimizing these two configurations under the restrictions of the D_{2d} group were two structures: a slightly *flattened* and a slightly *elongated* tetrahedron with associated stabilizations of 470 and 440 cm^{-1} , respectively. In both cases, the geometric changes are quite small: the deviations from the regular tetrahedral angle do not exceed 3° , and the variations in the $\text{Co}-\text{O}_{\text{tetra}}$ bond length are $-0.004 \text{ \AA}$ in both the flattened and elongated forms. These slight distortions and low energies seem to be in agreement with the most recent X-ray determi-

nation of $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ ³⁷ and with the fact that this ion gives a single line in the ^{183}W NMR spectrum and three lines in the ^{17}O NMR spectrum. The simplicity of these spectra^{38–39} may be associated with a dynamic Jahn–Teller distortion in solution that would average the tungsten resonances and give rise to only three oxygen resonances. The $S = 1$ case is also JT active. The $a_1^2 b_1^2 e^2 b_2^0$ is the lowest configuration in the D_{2d} symmetry and has a JT stabilization of 750 cm^{-1} .

Scheme 3



It is well established that the one-electron reduction of $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ yields $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ and not the blue species $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}1\text{e}^-$.³⁸ In the reduced system, the ground state is a quadruplet with three unpaired electrons in orbital 33t_2 . The Co–O_{tetra} bond length increases from 1.821 Å in the Co^{III} complex to 1.896 Å in the reduced system, which corroborates that the extra electron is localized in the internal tetrahedron. This lengthening may be because of an increase in the Pauli repulsion between the oxo-ligands and cobalt electrons. A similar variation but of opposite sign takes place for the O_{tetra}–W bond length. We have already mentioned that the X–W separation is almost invariant with X. Thus, any lengthening in the X–O_{tetra} bond length automatically shortens the vicinal O_{tetra}–W bond (Table 1). The most important difference between the orbital diagrams for Co^{III} and Co^{II} species (Figure 4a and 4b) is that in the reduced cluster orbital 33t_2 of β nature inserts into the tungsten band. The high energy of this orbital is the reason there is no $\text{Co}^{\text{IV}}\text{W}_{12}$ in the one-electron reduction of $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ since the fundamental product is the blue species $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1\text{e}^-$. Table 3 shows the spin density values (α – β electrons) computed for several clusters using the Mulliken procedure. In $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, these values are dominated by the three unpaired spins of the t_2 orbitals, which are strongly localized on the cobalt center (+2.56 e) but have a small contribution over the tetrahedral oxygens (+0.066 e per center). If one electron is removed from orbital 18e to give rise to the oxidized Co^{III} species, there is an increase in the spin density in the heteroatom (+0.3 e) but the major change occurs in the tetrahedral oxygens (+0.64 e if the four atoms are considered).

To check the energies computed for open-shell configurations, which at the unrestricted level represent an average of the individual multiplet energies associated with a given configuration, we also determined the energies of the highest-spin multiplets arising from configurations $e^4 t_2^2$ (3T_1) and $e^3 t_2^3$ (5E) in $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ and from configurations $e^4 t_2^3$ (4A_2) and $e^3 t_2^4$ (4T_2) in $\text{Co}^{\text{IV}}\text{W}_{12}$. The multiplet energies were computed with the aid of the STAGEN program for determining the symmetry coefficients for wave functions and energies. Daul described the method in detail and illustrated it with several simple examples.²⁷ Using this procedure the energy of the 3T_1 associated with the excited configuration $e^4 t_2^2$ was found to be higher than the ground state 5E by 0.30 eV, and the relative energy between the 4T_2 and 4A_2 in the reduced species was 0.88 eV. Schemes 2 and 4 show in both cases the average multiplet energies derived from monodeterminantal calculations, which

(37) Muncaster, G.; Sankar, G.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 18.

(38) Acerete, R.; Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6049.

(39) Kazanskii, L. P.; Fedotov, M. A. *Koord. Khim.* **1988**, 14, 939.

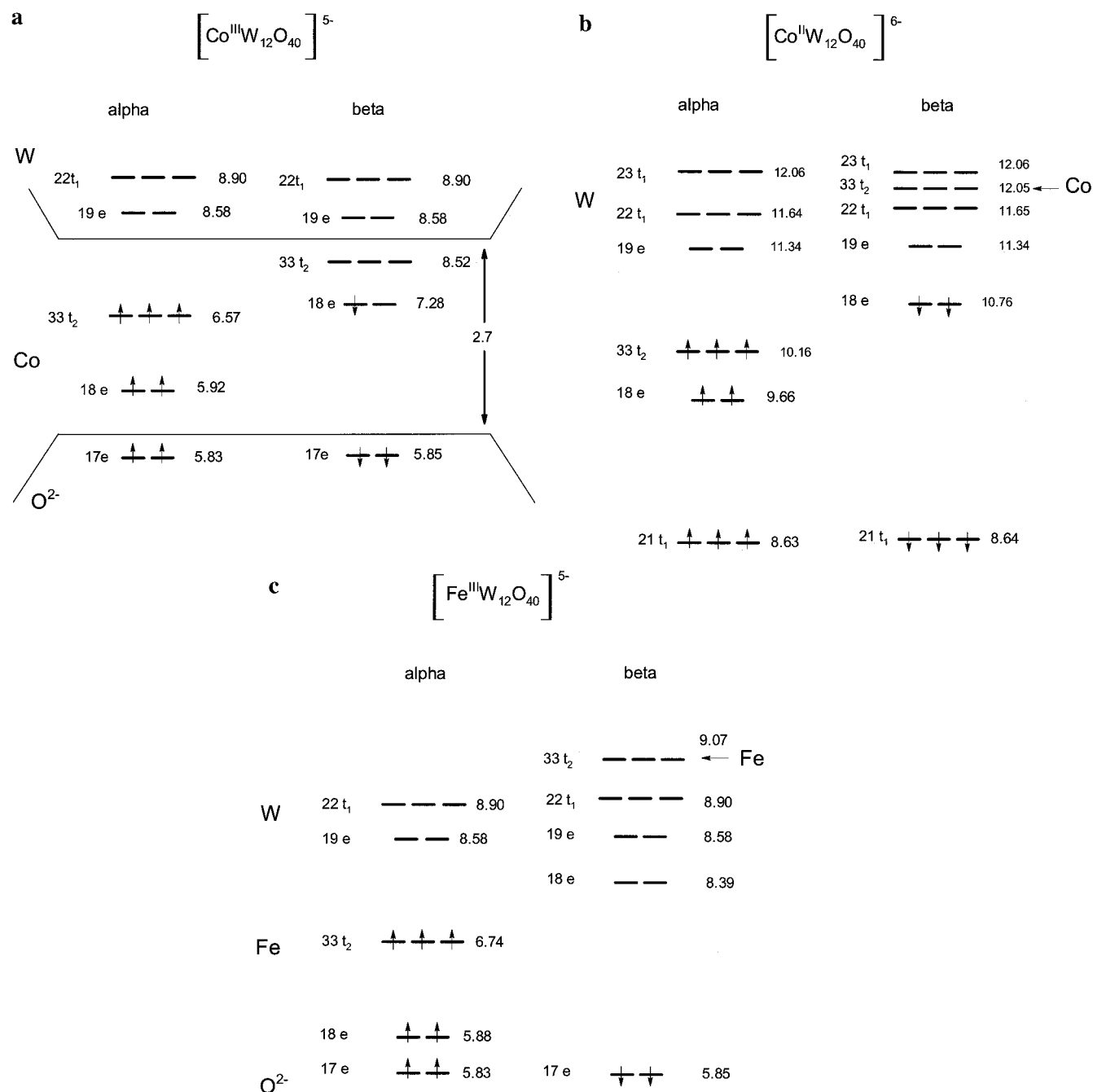


Figure 4. Symmetries and energies (in eV) of some frontier orbitals computed at the unrestricted level for several heteropolyanions with paramagnetic ions for $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ (a), $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (b), and $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ (c).

are reasonably good approximations of the multiplet energies since the differences between both procedures do not exceed 0.2 eV. Using Daul's strategy we are now carrying out a systematic study of several configurations and states for $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ and $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ to reproduce and interpret the electronic spectra of these anions. This work will be published elsewhere.⁴⁰

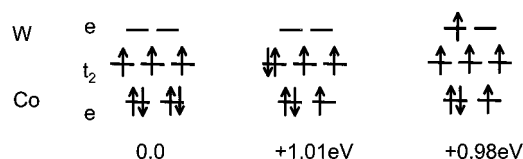
Configurations corresponding to a Co^{III} and one blue electron were also studied (Scheme 4). The lowest one, which had a relative energy with respect to the ground configuration of 0.98 eV, corresponds to the promotion of one electron from orbital 18e localized on Co to orbital 19e formally delocalized over the tungstens. The relative energy of the alternative configuration $18e^4 33t_2^2 19e^1$ is 1.39 eV. Excitations to higher W-orbitals were

Table 3. Spin Densities ($\alpha-\beta$) Computed for Several Structures

	$\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$	$\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$	$\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1 \text{ e (HS)}$	$\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1 \text{ e (LS)}$
Co	+2.867	+2.565	+2.573	+2.578
W	-0.003	+0.002	+0.088	-0.083
O _{tetra}	+0.226	+0.066	+0.063	+0.066
O _{ter}	+0.006	+0.002	-0.004	+0.008
O _{brid}	+0.002	+0.001	+0.003	-0.001
	+0.015	+0.008	+0.011	+0.005
	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12} 1 \text{ e (HS)}$	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12} 1 \text{ e (LS)}$	
Fe	+4.003	+4.018	+3.908	
W	-0.001	+0.084	-0.054	
O _{tetra}	+0.193	+0.189	+0.133	
O _{ter}	+0.006	0.000	+0.008	
O _{brid}	+0.002	+0.004	+0.000	
	+0.012	+0.015	+0.009	

(40) Maestre, J. M.; Lopez, X.; Bo, C.; Daul, C.; Poblet, J.-M. to be published.

Scheme 4

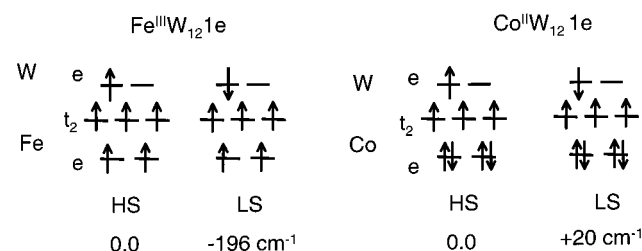


always computed at higher energies. These significant energies explain why $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}1\text{e}$ was not the reduction product of $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$. It is worth noting that, although in some cases we refer to the band of unoccupied orbitals, this set of orbitals does not conform an energy band in the strict sense since the different molecular orbitals are separated by relative important energies. Consequently, discrete excitation energies result from $\text{Co} \rightarrow \text{W}$ transitions. For example, the electronic transition $33t_2 \rightarrow 22t_1$ appears displaced with respect to $33t_2 \rightarrow 19e$ transition in 0.33 eV (see Figure 4b for the numeration of the orbitals). In larger systems, such as $[\text{V}_{34}\text{O}_{82}]^{10-}$, molecular orbitals are structured in bands, and the presence of metal electrons leads to species with large numbers of unpaired electrons.⁴¹

In contrast to cobalt–tungstate anions the highest occupied orbitals in $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ are less pure d-orbitals, that is, the d-iron orbitals occupied in the high-spin configuration are mixed with the valence orbitals of the inner oxygens. Despite this mixing, the computed ground state for $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ corresponds to the configuration with spin $5/2$ as the spin density population of Table 3 shows. Four of the five α electrons are localized on the iron center, and the rest of the spin density is delocalized over the four tetrahedral oxygens (0.19 e per oxygen). It is also interesting to note that in the iron complex the β unoccupied d-orbitals are quite high in energy. Hence, the e symmetry orbitals are separated from the tungsten band by only 0.19 eV, the corresponding energy gap in the Co^{II} complex being 0.58 eV (Figure 4b and 4c). This small separation between tungsten and iron orbitals is important since it does not allow the iron ion to be reduced from Fe^{III} to Fe^{II} . All attempts to get the $e^3 t_2^3$ configuration were unsuccessful since the additional electron was always transferred from the iron to the tungsten set of orbitals. These results agree with the observed reactivity since one- or two-electron reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ yielded the blue species.⁴² If we compare the net charge distribution (Table 2) inside the two anions $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ and $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, both of which have the same total negative charge, we observe that there is no noticeable difference. Again this shows that the total charge on the XO_4 fragment is the key element in the charge distribution of the cluster. The unperceptible changes in the geometry also show that the geometry of the cluster is also dominated by the total charge on the tetrahedral fragment (Table 1).

The Blue Electron Species with Paramagnetic Ions: Magnetic Couplings between Blue Electrons and Paramagnetic Ions. One of the most active research fields in polyoxometalates in the past decade has been the preparation and the understanding of magnetic complexes.^{43,44} In particular, the magnetic interactions between delocalized blue electrons and paramagnetic centers have been the object of study by several techniques, namely magnetic measurement on solids down to liquid helium, Evans susceptibility methods made with reference to the oxidized forms, and ^{183}W NMR in solution.^{43a,45,46} While no interaction or an antiferromagnetic interaction has been observed when one paramagnetic ion is present, two-electron reductions induce notable magnetic changes that are not logical

Scheme 5



if both blue electrons are strongly antiferromagnetically coupled. Delocalization of the spin density of the blue electron pair is sure to occur within the octahedral sites and to a lesser extent on the tetrahedral site.

From the theoretical point of view progress has been made in the quantitative determination of coupling exchange constants by means of multideterminantal approaches.^{47,48} These methodologies give very accurate estimates of the coupling constants, but they are very computationally demanding and are presently limited to medium-sized molecules. The Broken Symmetry (BS) approach proposed by Noodleman et al.⁴⁹ has been shown to be an acceptable alternative that can be applied to larger systems.⁵⁰ We used this strategy to compute LS states complementary to the lowest HS configurations corresponding to $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12} 1\text{e}$ and $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1\text{e}$ (Scheme 5). When an α blue electron is aggregated to the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ framework, the variations in the spin density are located on the sphere of tungstens, and each metal center contains the fractional part of 1 e (0.084 α electron per center). As Table 3 shows, the one-electron reduction of the iron cluster causes no significant alteration in the electronic distribution inside the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedron. Neither the total net charges nor the spin densities are changed by the

(43) (a) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. In *Polyoxometalates*, Pope, M. T. M., Müller, A., Eds.; Kluwer: The Netherlands, 1994, 203. (b) Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10380. (c) Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239. (d) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Plass, W.; Müller, A.; Krickemeyer, E.; Meyer, J.; Sölter, D.; Adler, P. *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1926.

(44) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Triki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4671; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 361; Clemente-Juan, J. M.; Andres, H.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Güdel, H. U.; Aebersold, M.; Kearly, G.; Büttner, H.; Zolliker, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10021; Andres, H.; Clemente-Juan, J. M.; Aebersold, M.; Güdel, H. U.; Coronado, E.; Büttner, H.; Kearly, G.; Melero, J.; Burriel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10028.

(45) Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7697.

(46) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10384.

(47) Castell, O.; Miralles, J.; Caballol, R. *Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1427; Castell, O.; Caballol, R.; García, V.; Handrick, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609.

(48) De Loth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007; Charlot, M. F.; Verdager, 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.

(49) 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.

(50) 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.; Verdager, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476; Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.

(41) Poblet, J.-M.; Bénard, M. unpublished results.

(42) Varga, G. M. Doctoral Dissertation, Georgetown University, 1968; *Diss. Abs. Int.* **1971**, *29B*, 296.

presence of the blue electron in the addenda. In the LS state the extra beta electron can go to orbital 18e that mainly consist of d-iron orbitals or to orbital 19e, which is basically a symmetry-adapted d_{xy} W-orbital. Only 0.2 eV separates these two orbitals in the oxidized partner. We have already mentioned that we could not get the Kohn–Sham solution for the reduced species $\text{Fe}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ since the SCF process yielded the LS state with a β blue electron. In contrast to the ferromagnetic state the antiferromagnetic coupling is characterized by a certain transfer of charge density, especially of β type, from the addenda to the internal tetrahedron. Hence, the population of the iron ion increased by 0.09 e of β type after the reduction of the cluster and although it is true that the total population of the tetrahedral oxygens does not change, their spin density decrease from 0.19 e in the oxidized species to 0.13 e in the reduced cluster. Taking the fragment as a whole, the total negative charge increases slightly from -4.027 to -4.200 e after reduction, whereas the spin density decreases from 4.78 to 4.44 e. This is the result of mixing 18e and 19e orbitals, and it slightly delocalizes the blue electron into the internal tetrahedron. In full agreement with the *antiferromagnetic* behavior⁴⁶ observed for the blue species $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 1 e, the low-spin configuration with five α electrons localized on Fe and a β electron formally delocalized among tungstens was found to be more stable than the state characterized by six α electrons. The energy difference between the HS and LS states was computed to be 196 cm^{-1} .

At this point it must be pointed out that the BS states are not *physical* states. When they are projected onto $\hat{S}^2$ eigenfunctions, the energy difference, in general, increases. This energy difference may depend on the functional used and on the delocalization it induces. However, the BS+DFT formalism correctly gives the sign of the coupling constants. Thus, the magnetic energies reported here must be taken as approximate values for the energy gap between the actual high- and low-spin states that in this case are a heptuplet and a quintuplet. For further discussion about this problematic, see Caballol, Illas et al.⁵¹ and the recent review of Illas et al.⁵² For the cobalt anion the energy difference between the high- and low-spin states (Scheme 5) was found to be extremely low (20 cm^{-1}), and the *ferromagnetic* state in this case is the lowest. $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ 1 e species can be prepared in solution, stoichiometrically, and their properties measured by Evans ^1H NMR method, at room temperature, using $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ as reference. This measurement shows a magnetic moment for the 1 e blue anion corresponding to no interaction between the Co^{II} center and the delocalized blue electron, at room temperature. However, the 1 e blue cannot be isolated in solid form, since it always disproportionates into $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ 2e (in solid form) and $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$, for whatever cation tried, in slow crystallizations with K^+ or fast precipitations with guanidium salts. Therefore, the low-temperature magnetic properties, which could show the existence of any interaction, have never been possible.¹⁸³ NMR for $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ 1 e has not been possible to obtain either due to fast relaxation related with the delocalized electron.

Magnetic couplings between the blue electron and Co^{II} in $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ 1 e do not have a charge-transfer associated from the addenda to the magnetic ion as in the analogous Fe^{III} anion. As the values in Table 3 show the addition of one electron to the external site of the molecule yield almost insignificant changes in the inner tetrahedron. The reduction process involves the

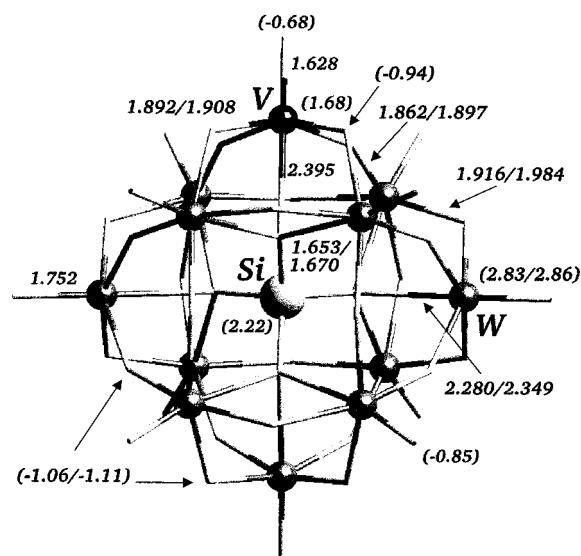


Figure 5. Selected bond distances and net charges (in parentheses) computed for the fully oxidized anion $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$.

transfer of only 0.05 e from XO_4 to the $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ cage in both ferromagnetic and antiferromagnetic states. The blue electron (α or β) is entirely localized on W's, each of which has a spin density of approximately 0.085 e, positive or negative depending on the nature of the coupling. Finally we should mention the alternative configuration of the reduced complex $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$. The formation of this species requires 0.78 eV more than the blue complex. This important energy arises from the high energy of the $33t_{2g}$ β orbital as mentioned above.

The Mixed Clusters $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$ and Their Reduced Partners $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{6-}$ ($\text{M} = \text{W}$ and Mo). Complexes with the empirical formula $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ are a very small fraction of the number of POMs with the Keggin structure. Beyond the high symmetric anions there are complexes in which one MO_6 octahedron has been replaced by another octahedrally coordinated heteroatom such as $[\text{XW}_{11}\text{Z}(\text{OH})_2\text{O}_{39}]^{n-}$ ⁵³ or simply some of the M^{VI} metal is substituted by V.⁵⁴ Taking the oxidized cluster SiW_{12} as a point of departure, in this section we will analyze the changes induced in the POM when a tungsten is substituted by a vanadium. The distortion generated in the cluster by the metal substitution is essentially limited to the substituted MO_6 octahedron and related to the fact that V–O bond distances are shorter than W–O. Some selected bond lengths computed for the fully oxidized cluster $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$ are given in Figure 5. Changes in the electronic properties are much more important. They are related to the set of occupied orbitals, such as the basicity of the external oxygen sites, but they also affect the lowest unoccupied orbitals, thus modifying the redox properties of the cluster. Population analysis shows that the changes predominantly take place in the addenda, which is now formally monoanionic. The net charge associated to the inner tetrahedron is -2.41 e, very similar to -2.59 e, the charge supported by SiO_4 in SiW_{12} . This suggests that the mixed cluster $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$ may also be formulated as $\text{SiO}_4^{4-}@\text{[W}_{11}\text{VO}_{36}]^-$. The presence of a negative charge in the addenda $[\text{W}_{11}\text{VO}_{36}]^-$ could yield the false conclusion that the outer sphere in the mixed cluster

(53) Coronado, E.; Gómez-García, C. *J. Chem. Rev.* **1998**, 98, 273.

(54) Courtin, P.; Chaveau F, Souchay, P. *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1964**, 258, 1247; Souchay, P.; Bertho, G. *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1966**, 262, 42; Courtin, P. *Rev. Chim. Miner.* **1971**, 8, 75, 221; Rabia, C.; Bettahar, M. M.; Launay, S.; Hervé, G.; Fournier, M. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1995**, 92, 1442; Smith, D. P.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 331; Tsigdinos, G. A.; Hallada, C. J. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 437; Courtin, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4799.

(51) 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.

(52) Illas, F.; Moreira, I. P. R.; Cohen G.; Barone, V. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 104, 265 and references therein.

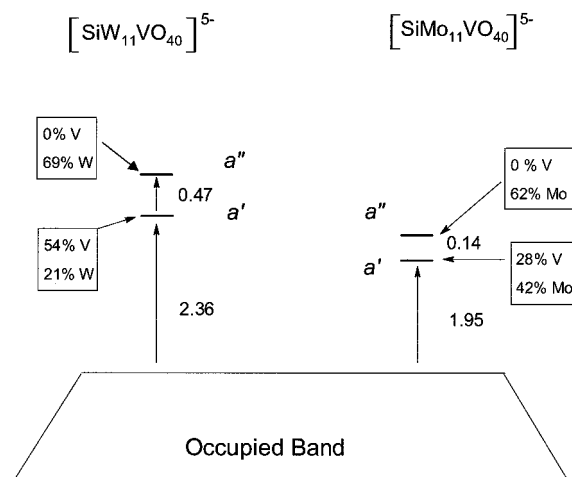


Figure 6. Orbital diagram for $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$ and $[\text{SiMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$ (energies in eV).

is much more basic than in the neutral cage. In fact, tungstens and the external oxygens only bonded to tungstens do not modify their populations when V is present in the addenda. However, the charge polarization in the VO_5 unit is much smaller due to the higher electronegativity of vanadium. Thus, whereas the charge for W's is +2.84 e, for V it is only +1.68 e. Oxygens connected to vanadium also support less charge; the computed charges for the terminal OV oxygen and OVW bridgings are -0.68 and -0.94 e, respectively, about -0.16 e less than the charges on the oxygen sites connected to tungstens (Figure 5). Similar differences have already been reported for the mixed Lindquist structure $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ using the Hartree–Fock method and the topology of charge density analysis.^{17b}

When the addenda contains only one V, as in SiW_{11}V , the molecule retains only one symmetry plane, and consequently the doubly degenerate LUMO in SiW_{12} now splits in two orbitals of symmetry a' and a'' . The orbital of symmetry a'' is very similar to its e precursor because it is delocalized over the tungstens. Orbital a' is 0.47 eV lower in energy than a'' and is mainly localized on the vanadium center, although there is a small contribution of tungstens (Figure 6). The composition of these two orbitals opens up two possibilities for the one-electron reduced clusters: the formation of $\text{SiW}_{11}\text{V}^{\text{IV}}$ or the blue species $\text{SiW}_{11}\text{V}^{\text{I}}$. Calculations carried out for these two reduced anions indicate that the former configuration is the preferred one by 0.64 eV. This significant energy difference agrees with the observed magnetism for the reduced cluster, which is consistent with a localization of the metal electron.⁴⁶ The computed spin density confirms the distinct nature of the two states. In the lowest configuration, the spin density is 90% localized on V, the other 10% being delocalized over the tungstens. In contrast, in the first excited configuration the vanadium atom makes no contribution, and the spin density is more or less equally delocalized over all of the tungstens. Another evidence of localization of the extra electron into vanadium is the color of the anion, brown, typical of V(IV) in octahedral environments, instead of the expected blue color when delocalized electrons are present.

Let us now consider the analogous molybdenum vanadium cluster $[\text{SiMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$. Here, the situation is somewhat different; since the d-molybdenum orbitals are lower in energy than tungsten orbitals, there is stronger competition between the molybdenum and vanadium orbitals. The two lowest metal orbitals for $[\text{SiMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$ have a' and a'' symmetries such as in the analogous tungsten system. This latter orbital is entirely

delocalized over molybdenums and is formally identical to the lowest metal a'' orbital found for $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{5-}$. However, orbital a' , the LUMO in the fully oxidized anion, has a high participation of Mo orbitals ($\sim 42\%$), and the contribution of V orbitals lowers to $\sim 28\%$. Moreover, because the molybdenum anions tend to have lower HOMO–LUMO energy gaps (Figure 3), the energy of the LUMO relative to the occupied band is 1.95 eV, 0.41 eV smaller than for the tungstate derivative. Another interesting feature of the molybdenum–vanadium mixed system is that the difference between the two lowest metal orbitals is only 0.14 eV. Almost the same energy difference (0.2 eV) was found between the two doublets of symmetries A' and A'' in the reduced species, and is clearly lower than the energy computed for $[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]^{6-}$. Relative energies for orbitals a' and a'' are given in Figure 6. When the metal electron is added to the orbital of symmetry a' , this mix with other orbitals of higher energies and increases the localization of the metal electron. Spin density analysis indicates that $\sim 60\%$ of the spin density is over the V center, and although this is a considerable percentage it is clearly lower than in the analogous tungstavanadate ($\sim 90\%$). In summary, the localized form is expected to dominate, but a thermodynamic mixture of the two species $\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}$ and $\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{I}}$ cannot be ruled out for the reduced species. The tendency for metal electrons to localize in substituted Keggin structures was also observed by Bénard and co-workers for γ - $[\text{SiW}_{10}\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_{38}]^{6-}$, a cluster with two metal electrons that are responsible for a relatively short $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{V}}$ bond.⁵⁵ Finally, we should comment in relation to localized/delocalized states that whereas the HF method tends to favor overlocalized solutions the DFT approach favors the delocalization and therefore the degree of localization/delocalization of the metallic electrons in these compounds may depend on the used method.⁵⁶

Conclusions and Summary

DFT calculations were carried out on a series of Keggin anions $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ where $\text{M} = \text{W}$ or Mo and X is a main group element or a transition metal ion. The calculations support the hypothesis that an oxidized Keggin anion is a XO_4^{n-} clathrate inside a neutral $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ cage. The energy gap between the band of occupied orbitals, formally delocalized over the oxo ligands, and the unoccupied d-metal orbitals, delocalized over the addenda, is manifestly independent of the central ion. However, this energy gap relies heavily on the metal types in the addenda. Substitution of a W or a Mo by V produces important changes in the redox properties of the cluster. The LUMO in the oxidized species SiW_{11}V is basically localized on the vanadium center which favors the formation of the reduced species $\text{SiW}_{11}\text{V}^{\text{IV}}$ and not the delocalized form $\text{SiW}_{11}\text{V}^{\text{I}}$, which is 0.64 eV less stable. Due to the low energy of the Mo orbitals the competition between the localized and delocalized forms is much more important, and the energy difference between them does not exceed 0.2 eV in the mixed molybdenum–vanadium derivative.

In agreement with the most recent structural characterization of $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ the calculations predict a slight Jahn–Teller distortion for this complex. Calculations carried out on several configurations of $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ show that the ground configuration corresponds to a Keggin structure with a Co^{II} as a central

(55) Romer, M.-M.; Bénard, M.; Secheresse F. In *Polyoxometalates: From Topology to Industrial Applications*; Pope, M. T., Müller, A., Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, in press.

(56) Pickett, W. E. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 433; Illas, F.; Martin, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2519; Martin R.; Illas, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1539.

ion. The transformation of $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ by transferring one electron from cobalt to the sphere of tungstens requires ~ 1 eV. One-electron reduction of $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ leads to the blue species $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1\text{e}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12} 1\text{e}$, and no formation of $\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ is observed. It is easy to rationalize this fact if we take into account the high energy of unoccupied Fe and Co d-orbitals that should accommodate the additional electron in the reduced species. Present calculations also suggest that in heteropolytungstates it is more difficult to reduce $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ than $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$, behavior that is well-known in basic inorganic chemistry. The blue species $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12} 1\text{e}$ is notably antiferromagnetic, and in complete agreement with this behavior, the low spin state computed via a Broken-Symmetry approach is lower than the high-spin solution by 196 cm^{-1} . The LS state has a certain associated delocalization of the blue electron in

the internal tetrahedron, which allows a small oxidation state reduction of iron. In contrast, $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1\text{e}$ has a low ferromagnetic coupling and has no charge transfer between the two magnetic sides of the molecule. This blue species is 0.78 eV more stable than the alternative reduction product $\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}$.

Acknowledgment. All calculations have been carried out on workstations purchased with funds provided by the DGICYT of the Government of Spain and by the CIRIT of Generalitat of Catalunya (Grants no. PB98-0916-C02-02 and SGR99-0182). We thank Professor Daul for a copy of the STAGEN program. We also thank the reviewers for their helpful comments and suggestions and Professor Bénard for the critical reading of the manuscript.

JA003563J

**Electronic Structure of the Highly
Reduced Polyoxoanion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$: A
DFT Study**

J. M. Maestre, J. M. Poblet, C. Bo, N. Casañ-Pastor, and P. Gomez-Romero

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Pc.
Imperial Tarraco 1, 43005 Tarragona, Spain, and Institut de Ciències de Materials
de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Inorganic Chemistry®

1998 Volume 37, Number 13, Pages 3444-3446

Electronic Structure of the Highly Reduced Polyoxoanion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$: A DFT Study

J. M. Maestre,[†] J. M. Poblet,^{*,†} C. Bo,[†]
N. Casañ-Pastor,[‡] and P. Gomez-Romero[‡]

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Pç Imperial Tarraco 1, 43005 Tarragona, Spain, and Institut de Ciències de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Received February 20, 1997

Introduction

The chemistry of polyoxoanions has been studied extensively.^{1–12} A large body of experimental knowledge has been accumulated on these oxide clusters, which can in many instances be reduced, maintaining their integrity with only subtle changes in their structure.^{7a,12} Trends in the obtention of blue reduced species have been empirically established over time, and the nature of electronic delocalization within the cluster has been discussed. Both hopping and ground-state delocalization mechanisms have been proposed to explain their electronic structure.¹ However, there is still a need for a systematic analysis of the effects of reduction on the molecular and electronic structure, stability, and reactivity of these clusters. Ab initio theoretical studies in this field are still scarce and are restricted to some fully oxidized polyanions.^{13–15} The aim of this note is to present the first theoretical calculations of this type on the redox properties of a Keggin anion. For that, a bicapped, highly reduced Keggin complex $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ **1**, whose synthesis and characterization have been reported

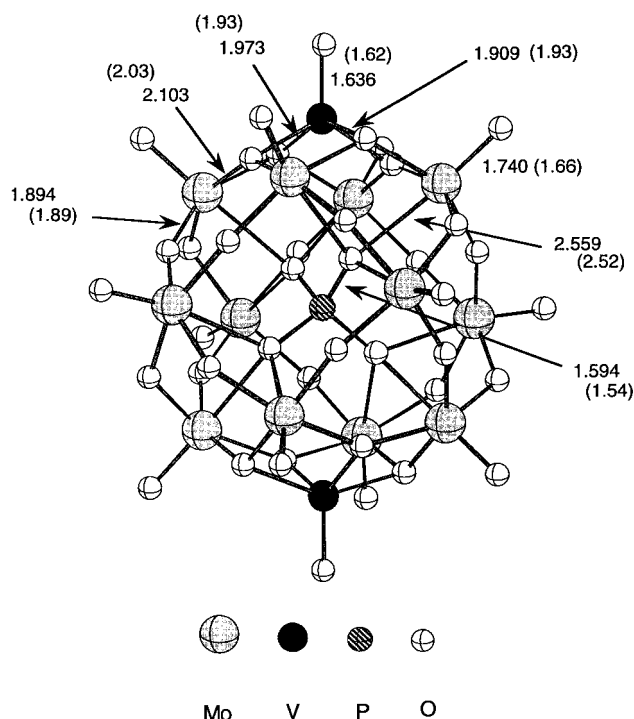


Figure 1. Optimized bond distances (in Å) for the ground state of the anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ compared with the experimental values (in parentheses). The geometry of the cluster with net charge 2−, the most stable free anion, was found very similar to that of the anion with charge 5−. The electron addition to the cluster slightly elongates the metal–oxygen bond lengths. The largest difference between the clusters with charges 2− and 5− is not higher than 0.03 Å.

recently by Hill et al.,¹⁶ was chosen. In contrast with the isostructural $[\text{V}_{15}\text{O}_{42}]^{9-}$ cluster,¹⁷ in which all of the vanadium atoms are formally d^0 metals, in anion **1** the metal centers contain eight electrons (see Figure 1 for a 3D representation of the anion). In their study Hill suggests, on the basis of valence bond calculations, that two of the electrons are in vanadium centers while the other six electrons are on molybdenum. The results of our density functional calculations (DFT) on the bicapped cluster $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ agree with this.

Theoretical Details

All of the calculations were carried out with the ADF program¹⁸ using a triple- ζ + polarization Slater basis set to describe the valence electrons of O. For vanadium a frozen core composed of the 1s, 2s, and 2p levels was described by double- ζ Slater functions, 3d and 4s by triple- ζ functions, and 4p by a single orbital. An equivalent basis set was used for molybdenum. The valence electrons of P were described by triple- ζ + polarization functions. The geometries and binding energies were calculated using gradient corrections. We used the local spin density approximation characterized by the electron gas exchange ($X\alpha$ with $\alpha = 2/3$) together with Vosko–Wilk–Nusair parametrization¹⁹ for correlation. Becke's nonlocal corrections²⁰ to the exchange energy and Perdew's nonlocal corrections²¹ to the correlation

[†] Departament de Química Física i Inorgànica.

[‡] Institut de Ciències de Materials.

- (1) Hill, C. L., Ed. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (special issue), 1–389.
- (2) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983. Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- (3) Hill, C. L.; Prosser-McCarthy, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407.
- (4) Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569.
- (5) Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2924 and references therein. Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 199.
- (6) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*; Pope, M. T.; Müller, A., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1993.
- (7) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10384. Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P.; Jameson, G. B.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5658. Kirby, J. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10010.
- (8) Zhang, Y.; Haushalter, R.; Clearfield, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1149 and references therein.
- (9) Yamase, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3055.
- (10) Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Tsukerblatt, B. S.; Doring, J.; Müller, A.; Brunel, L. C. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5132. Cooper, J. B.; Way, D. M.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2416.
- (11) Duncan, D. C.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5828 and references therein.
- (12) Barrows, J. N.; Jameson, G. B.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1771.
- (13) Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1136.
- (14) Rohmer, M.-M.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6959. Rohmer, M.-M.; Devemy, J.; Wiest, R.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13007.
- (15) Maestre, J. M.; Sarasa, J. P.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.*, in press.

(16) Chen, Q.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2403.

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

(18) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.

(19) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.

(20) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524; *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

(21) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8882; 34, 7406.

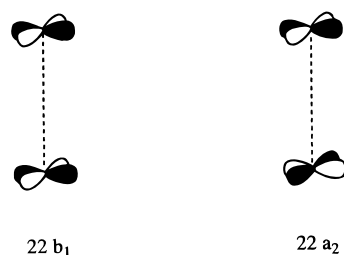


Figure 2. Schematic representation of the vanadium orbitals 22b₁ and 22a₂. The contribution of the two vanadium atoms is 60% and 80% for the orbitals 22b₁ and 22a₂, respectively.

Metal Contribution		Spin 1		Spin 2	
36b ₂	Mo		7.96 (-2.73)		7.93 (-2.71)
22a ₂	V		7.46 (-3.23)		8.21 (-2.48)
22b ₁	V		7.43 (-3.26)		7.89 (-2.80)
57e	Mo		7.14 (-3.55)		7.15 (-3.54)
36a ₁	Mo		6.45 (-4.24)		6.47 (-4.22)

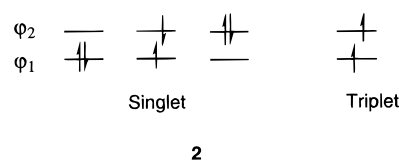
Figure 3. Symmetry, occupations, and energies (in eV) of the metal orbitals for the optimized triplet ground state of [PMo₁₂O₄₀(VO)₂]⁵⁻. In parentheses are given the orbital energies of the triplet ground state structure in the presence of a sphere of diameter equal to 20 Å which generates at the center of the molecule a potential of 0.393 au, the estimated potential due to the crystal.

energy were added. The geometry optimizations on the bicapped cluster were performed under the constraints of the *D*_{2d} point symmetry group. Some calculations were also carried out with the X-ray geometry using the *C*₁ symmetry group. Spin-unrestricted calculations were used for the open-shell configurations.

Results and Discussion

The Isolated Cluster. In a polyoxometalate, the oxygen atoms can be formally considered as O²⁻. Moreover, in a fully oxidized cluster the metal atoms do not have d electrons. Therefore, the occupied orbitals can be seen as oxygen orbitals, and the unoccupied orbitals as metal orbitals. Obviously, this representation corresponds to the ionic model, and in fact the occupied orbitals have a metal contribution and the empty orbitals have a nonnegligible oxygen contribution. The calculations show that for anion **1** the ground state is a triplet in which two of the eight metal electrons occupy the quasi degenerate vanadium orbitals 22b₁ and 22a₂. A schematic representation of these d-symmetry adapted vanadium orbitals is given in Figure 2. The other six of the eight d electrons fill the orbitals 36a₁ and 57e, which are linear atomic combinations of the d orbitals of the 12 Mo atoms. Figure 3 shows the computed energies of the occupied metal orbitals and the energy of the LUMO. The high positive orbital energies are due to the absence of the counterions in the calculations. We will discuss this point below. Figure 1 compares the optimized bond distances for anion **1** with the X-ray values. We can see that the experimental and theoretical bond lengths are, in general, in excellent agreement. The highest discrepancy (0.08 Å) was found for the Mo—O_t (terminal oxygen) bond.

In an attempt to analyze the magnetic properties of the cluster, the energy of the lowest singlet was also computed for [PMo₁₂O₄₀(VO)₂]⁵⁻. For two magnetic orbitals ϕ_1 and ϕ_2 with two electrons there are four configurations, as is shown in **2**.



While one configuration is involved in the triplet state, three configurations contribute significantly to the lowest singlet. In this situation the triplet state is well described by means of a monodeterminantal wave function, but the calculation of the lowest singlet requires a multideterminantal wave function to be considered. An approach to the use of multideterminantal techniques has been proposed by Noodleman et al.²² This approach makes use of an unrestricted formalism and a broken-symmetry solution. In contrast to the delocalized nature of the 22b₁ and 22a₂ orbitals in the broken-symmetry solution, the magnetic orbitals are localized on each metallic center, and each orbital is occupied by one electron of different spin. With this procedure, the low-spin solution is not a pure spin state but represents an averaged alignment of spins (see Noodleman²³). Ruiz et al. have shown that DFT methods combined with the broken-symmetry approach provide an accurate description of the magnetic coupling constants in transition metal systems.²⁴ Very recently, Caballol et al. reported that the broken symmetry approach underestimates the singlet–triplet energy gap and that in fact this method provides a lower limit to the singlet–triplet energy gap.²⁵ In the broken-symmetry approach the relative energy of the lowest singlet with respect to the ground state was computed to be 379 cm⁻¹ using the geometry of the triplet state. This value decreases to 269 cm⁻¹ for the optimal structure of the singlet state. We can conclude from these calculations that the anion [PMo₁₂O₄₀(VO)₂]⁵⁻ should have *paramagnetic* behavior.

The energy of the triplet structure with the configuration ...36a₁² 57e² 22b₁² 22a₂² which corresponds to an electronic structure with four vanadium and four molybdenum electrons was also computed. The relative energy of this triplet structure with respect to the structure of minimum energy was found to be 1.41 eV. This considerable energy difference fully confirms the predictions made by Hill,¹⁶ who suggested that two of the eight metal electrons are localized on the vanadium centers, whereas the other six electrons are primarily localized on the molybdenum centers.

In order to analyze the redox properties of the metal oxide clusters with the structure [PMo₁₂O₄₀(VO)₂], we studied the relative stabilities of the various reduced species as a function of the number *n* of the metal electrons. Figure 4 shows the total energy of the cluster versus the net charge of the compound. Each energy point in Figure 4 was computed after a complete geometry optimization of the cluster. The most interesting feature in this curve is that a region of minimal energy is obtained for anions with net charges 2- and 3-, corresponding to *n* = 5 or 6 metal electrons, respectively. For *n* = 6 the energy of the cluster is higher than the structure of minimum energy (*n* = 5) by only 0.4 eV. The addition of electrons to the cluster strongly modifies the absolute energy of the molecular orbitals,

- (22) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737. Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, 109, 131.
- (23) Noodleman, L. J.; Case D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 38, 423. Noodleman, Pen, C. Y.; Case D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 199.
- (24) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297.
- (25) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem A* **1997**, 101, 7860.

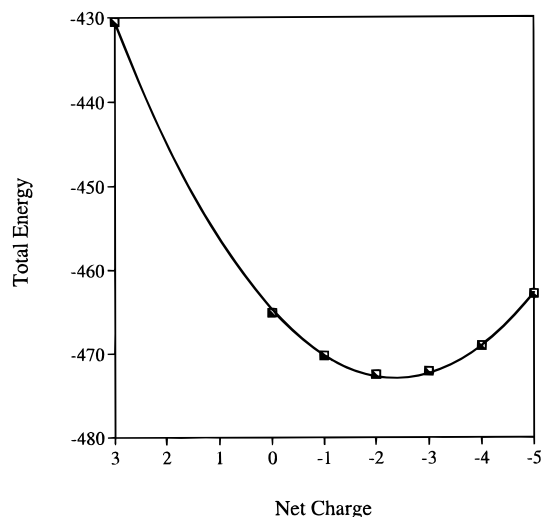


Figure 4. Total energy (in eV) vs the net charge of the anion for the isolated cluster (see the text).

but the relative energy between them remains approximately constant. One consequence is that the first metal electrons (up to $n = 4$) are accommodated in the molybdenum orbitals $36a_1$ and $57e$, the most stable metal orbitals in the $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]$ cage. When another electron is added to the cluster, it does not go to the semifilled $57e$ orbital since for $n = 5$ the configuration of lowest energy is $\dots 36a_1^2 57e^2 22b_1^1$. For $n = 6$ the ground state is a triplet with the configuration $36a_1^2 57e^3 22b_1^1$. To sum up, the calculations carried out on the isolated system show the propensity of the molybdenovanadophosphate cage to accept metal electrons, but they can hardly reproduce the optimal number of electrons to be accommodated in the real molecular environment since the presence of counterions around the anion will generate a stabilizing potential and increase the tendency of the cluster to accept electrons until an equilibrium is reached, giving rise to the observed cluster.

Modeling the Crystal Field. Two procedures were used to model the crystal field. One of these was the procedure developed by Benard and co-workers²⁶ which they used to study electrostatic potential distributions in polyoxoanions. This procedure, which we denote as model I in the present work, can be summarized in the following way:

(i) The atoms of the surrounding crystal (cations and anions) are modeled using point charges obtained by Mulliken population analysis.

(ii) The electrostatic potential generated at the center of the molecule is determined by the model crystal field in successive shells until convergence is reached. Benard's group has shown that small changes in the values of the point charges do not significantly modify the crystal field on the anion.

(iii) A new DFT calculation is carried out in the presence of a charged sphere with a diameter equal to 20 Å, which is defined to reproduce the potential at the center of the anion obtained in the previous step.

In anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ the value of the potential due to the crystal was estimated to be 0.393 au. The potential converged after including 13 shells with a total of 755 424 point charges. The DFT calculations carried out on $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ in the presence of the charged sphere show that the crystal field strongly stabilizes the cluster but does not modify the magnetic properties of the anion. The major difference appears in the orbital energies, which dramatically decrease. In the absence

of the crystal field the energies of the frontier orbitals are 7.46 and 7.43 eV for the magnetic orbitals and 7.96 eV for the LUMO. The corresponding values after including the crystal field are -3.23 , -3.26 , and -2.73 eV, respectively (Figure 3). It should be pointed out that the HOMO–LUMO energy gap is not altered by the presence of the electric field.

A second procedure (model II) was used to study the anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$. It consisted of the anion at the X-ray geometry surrounded by 14 point charges at the mass center of the 14 Et_3NH counterions that form the first shell of counterions. In model II, the electroneutrality of the global system was maintained by attributing a fractional value of $+(5/14)e$ to each point charge. In contrast to the model of the charged sphere, in model II the potential generated by the positive charges on the anion is not isotropic. In spite of this difference and of the fact that no symmetry restrictions were used in the calculations, the frontier orbitals for the lowest triplet are very similar to those orbitals of the free anion and of the anion surrounded by a charged sphere. In model II the HOMO–LUMO gap was computed to be 0.58 eV.

The influence of the crystal environment on the profile energy in Figure 4 was analyzed using models I and II. Both models confirmed that the crystal field indeed increases the tendency of the cluster to accept electrons. With model II the energy minimum with respect to the number n of metal electrons was reached exactly for $n = 8$. This value corresponds to the observed species (anion **1**). In this model the energy for $n = 7$ and $n = 9$ was computed to be higher than the minimum by 2.8 and 0.56 eV, respectively. With the model of the charged sphere, equilibrium is reached further away since the energy of the cluster with $n = 9$ is lower than the energy of anion **1** by 1.48 eV. According to this model, removing one electron from anion **1** to give the cluster with seven metal electrons requires an energy of 4.8 eV. The calculations carried out with models I and II confirm the importance of the crystal field, which shifts the number of metal electrons that can be accommodated in the framework $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]$ from 5 or 6 in the free cluster to 8 in the observed crystal and possibly more in a different crystal environment.

Conclusions

In the present work DFT calculations were carried out on $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ and other related anions. Two main conclusions emerge. The first is that this polyoxometalate tends not to be completely oxidized. The second conclusion concerns the electronic structure of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$. Six of the eight d electrons of this highly reduced anion are accommodated in three symmetry-adapted Mo orbitals, while the other two d electrons are in quasi degenerate linear combinations of the d vanadium orbitals. The triplet state was found to be the ground state, and the singlet–triplet energy gap was computed to be 269 cm^{-1} . These values clearly suggest that the anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ should be paramagnetic. The calculations show the high propensity of the $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]$ cage to have metal electrons. The crystal environment, which was included in the calculations by means of two models, increases this tendency.

Acknowledgment. All calculations were carried out on workstations purchased with funds provided by the DGICYT of the Government of Spain and by the CIRIT of the Generalitat de Catalunya (Grants PB95-0639-C02-02 and SGR95-426). The authors also thank Professors Marc Benard and Rosa Caballol for their comments and suggestions on the work.

(26) Blaudeau, J.-P.; Rohmer, M.-M.; Benard, M.; Ghermani, N.-E. *C. R. Acad. Sci. Paris*, in press.

**From Lindqvist and Keggin ions to
electronically inverse hosts: Ab initio
modelling of the structure and reactivity of
polyoxometalates**

**Marie-Madeleine Rohmer, Marc Bénard*, Jean-Philippe Blaudeau,
Joan-M. Maestre, Josep-M. Poble**

Laboratoire de Chimie Quantique, UMR 7551, CNRS and Université Louis
Pasteur, F-67000 Strasbourg, France

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, E-43005
Tarragona, Spain

Coordin. Chem. Rev.

1998 Vol. 178-180, Pages 1019-1049

From Lindqvist and Keggin ions to electronically inverse hosts: Ab initio modelling of the structure and reactivity of polyoxometalates

Marie-Madeleine Rohmer ^a, Marc Bénard ^{a,*}, Jean-Philippe Blaudeau ^a,
Juan-M. Maestre ^b, Josep-M. Poble ^b

^a *Laboratoire de Chimie Quantique, UMR 7551, CNRS and Université Louis Pasteur,
F-67000 Strasbourg, France*

^b *Departament de Química Física Inorgánica, Universitat Rovira i Virgili, E-43005 Tarragona,
Spain*

Received 19 December 1997; accepted 2 June 1998

Contents

Abstract	1019
1. Introduction	1020
2. Computed molecular electrostatic potentials (MEP)	1021
3. The MEP distribution of Lindqvist ions	1022
3.1. The decavanadate ion ($V_{10}O_{28}^{6-}$)	1022
3.2. The binary metal complexes ($M_2W_4O_{19}^{4-}$) ($M=Nb, V$)	1026
4. Interaction between an anionic host and a neutral guest: $RCN \subset (V_{12}O_{32})^{4-}$	1028
4.1. MEP distributions	1028
4.2. The host-guest interaction energy and its decomposition	1030
4.3. Potential energy of the RCN guest inside and outside the host cage	1034
5. Where are the metal electrons in a reduced polyoxoanion?	1034
6. Stabilization of electronically inverse host-guest complexes $[G^- @ (V_xO_y)^{n-}]$	1039
6.1. Template formation in solution	1039
6.2. Host-guest complexes stabilized by the crystal field	1040
6.3. Topological criteria for shaping the host cage	1046
7. Conclusion	1047
Acknowledgments	1048
References	1048

Abstract

This review reports the ab initio Hartree–Fock and DFT calculations which have been carried out recently in our two groups in order to investigate the electronic structure of

* Corresponding author. Fax: +33 03 88612085; e-mail: benard@quantix.u-strasbg.fr

polyoxometalate clusters, either totally oxidized like $(V_{10}O_{28})^{6-}$ or partly reduced such as $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$. The approach of protons or cationic groups to the external coating of oxygen atoms and their preferred site of fixation can be predicted from the topology of the computed distribution of molecular electrostatic potentials (MEP). The MEP distribution can also be used to get a better understanding of the formation of inclusion and encapsulation complexes. Hemispherical carcerands like $(V_{12}O_{32})^{4-}$ develop a dipolar field in the accessible part of their cavity susceptible to attract small molecules with a permanent dipole like RCN ($R=CH_3$, C_6H_5). The “electronically inverse” host anions known to encapsulate anionic species are formed in solution by means of a template mechanism which tends to maximize the electrostatic potential at the place of the guest anion. A correlation is provided between the topology of the host and its MEP distribution which explains, from simple geometric considerations, the differences between electronically normal and electronically inverse hosts, and shows that the host cage tends to get adapted not only to the shape of the guest molecule, but also to its electrostatic potential distribution. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Ab initio; Density functional theory; Electrostatic potentials; Encapsulation complexes; Host–guest complexes; Lattice potential; Polyoxometalates; Quantum chemistry

1. Introduction

Polyoxometallates containing octahedral, square pyramidal, or tetrahedral coordinated metal atoms often yield cage-like molecular anions with interesting structural and organizational properties. Some of those structures correspond to standard and recurrent conformations such as the Lindqvist ion $(M_6O_{19})^{n-}$ or the α -Keggin ion $(XM_{12}O_{40})^{n-}$ ($X=B, P, As, Si, Cu, Fe, Co$). Since the central ion, O^{2-} in Lindqvist structures, $(XO_4)^{m-}$ in Keggin ones, is perfectly inserted into the octahedral environment of metal atoms, those complexes are generally not considered as encapsulation compounds of the form $O^{2-}@(M_6O_{18})^{(n-2)-}$ or $(XO_4)^{m-}@(M_{12}O_{36})^{(n-m)-}$ as they could be, and have sometimes been described [1–4]. Obviously, borderline cases do exist such as the $[(VO_4)@(V_{18}O_{45})]^{9-}$ complex recently characterized by Suber et al. [5] and the “extended Keggin” structures encapsulating tetrahedral ions like $[(VO_4)@H_9V_{18}O_{42}]^{6-}$, $[(SO_4)@(V_{18}O_{42})]^{8-}$ [6] or $[(SO_4)@As_4Mo_6V_7O_{39}]^{4-}$ [7]. The clear identification of a polyoxoanion as a supramolecular species involving a host cage and an encapsulated guest therefore introduced a quite novel, unusual, and, at first, controversial concept [1]. This representation eventually gained recognition in view of the lability of the guest — or hostage — molecule in the host cage [8,9] and also due to the unprecedented template role of the encapsulated anion for controlling the organization, size and shape of the surrounding cluster shell [1,4].

Polyoxometalate hosts most often encapsulate charged species. An intuitive optimization of electrostatic interactions leads to consideration of the complex, in the crystal or in solution, as an onion-like structure composed of successive layers with opposite charges. The negatively charged polyoxometalate host should then require inside, the presence of a positively charged guest fragment, and outside, the stabilization induced by an appropriate shell of counterations. Complexes with such a

structure do indeed exist [10,11], and a number have been collected and described in a recent review [12]. More difficult to explain on electrostatic grounds are the complexes formed by template shaping of a polyoxometallate host around a neutral or negatively charged species [12]. Neutral guest molecules such as acetonitrile or benzonitrile have been shown to give stable associations with the bowl-shaped ion $(V_{12}O_{32})^{4-}$, both in the crystal and in solution [13–15]. Water could be characterized as a guest molecule [16–19] when the hydrothermal synthesis is carried out at high pH values (~ 14) [19]. Finally, an impressive series of polyoxometalate cages whose shape appears closely adapted to that of a negatively charged guest has led to the self-explanatory concept of “electronically inverse hosts” [12]. Even though the empirical knowledge acquired from monitoring those supramolecular assemblies has permitted us to gain some insight into the mechanisms involved [12,20,21], little effort has been devoted to modelling the formation of those molecules by the methods of quantum chemistry, mainly because of the large sizes of those supramolecular systems, and also because of the versatility of the metal oxide fragments which allows for a large number of structures to be obtained from the same species [22].

From the *ab initio* and DFT studies carried out in our two groups since the beginning of the present decade, we think, however, that it is now possible to answer some of the pending questions concerning the nature, reactivity and assembly mechanism of metal–oxide cage complexes. More specifically, we would like to review and discuss the calculations which have been carried out on some Lindqvist and Keggin structures, on Klemperer’s inclusion complexes [13,14], as well as on electronically inverse host–guest systems, in order to address the following problems:

- (i) Determination of the relative activities of the external oxygen sites with respect to protonation or more generally with respect to an electrophilic attack.
- (ii) Localization vs. delocalization of the d electrons on the metal framework in reduced polyoxoanions.
- (iii) Definition of a quantitative criterion to separate or not a cage complex into host and guest subsystems.
- (iv) Discovering how the electronically inverse host–guest complexes overcome the electrostatic repulsion by taking advantage of the host topology.

2. Computed molecular electrostatic potentials (MEP)

Supramolecular chemistry and self-organization are generally assumed to be monitored by non-covalent interactions, namely by electrostatic attraction, van der Waals forces and hydrogen bonding, although a more flexible, extensive definition of the bonding has been advocated to approach inorganic host–guest chemistry [12]. The other aspect of polyoxometallate chemistry we are interested in, namely the approach of a proton, or of a cationic group, to the external coating of oxygen atoms, is also conditioned by electrostatic attraction, even though the fixation of the positively charged species induces some reorganization of the polyoxometalate structure [23].

For those reasons, we have proposed an approach to the local activity of a polyoxometalate site, either exohedral or endohedral, based upon the computed distribution of electrostatic potentials [24]. The MEP at a given point R_p of the molecular environment is defined as the energy acquired by a positive charge located at this point and undergoing the field generated by the molecule:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

where Z_A represents the nuclear charge of atom A, and $\rho(r')$ corresponds to the molecular electron density functional, determined from an ab initio SCF wavefunction. The electrostatic potential is computed for planar or spherical cuts of the molecular space and represented in this latter case by means of a stereographic projection.

The topology of the MEP distribution in the accessible region of the molecule is expected to provide information concerning the approach of a reagent, either electrophilic, or dipolar, or, to some extent, nucleophilic. The electrophilic species, represented as a positive charge, will tend to minimize its potential energy by reaching — or approaching as much as possible — a minimum of the MEP distribution. The external faces of a polyoxometalate molecule will generate a large number of such minima, generally associated with a specific oxygen atom or with a basin composed of several oxygen atoms close together. According to the same logics, a negative charge should minimize its potential energy by approaching a maximum of the MEP distribution, but those maxima coincide with the atomic nuclei and are therefore inaccessible to a real nucleophilic agent. The accessible regions most favourable to a nucleophilic attack or, according to the logics of the template mechanism, the favourable regions created by the presence of a nucleophilic species should coincide with a high value of the electrostatic potential relative to neighbouring minima. In some cases, those regions can be characterized topologically by a saddle point of the MEP distribution.

3. The MEP distribution of Lindqvist ions

3.1. The decavanadate ion $(V_{10}O_{28})^{6-}$

The $(V_{10}O_{28})^{6-}$ ion is composed of two fused Lindqvist cages sharing a face composed of two vanadium and four oxygen atoms [Fig. 1(a)]. The external coating of oxygen atoms is characterized by four large surfaces composed each of nine close-packed atoms [Fig. 1(b)].

One of those atoms (site B) is surrounded by six nearest neighbours, an environment with no equivalent in single Lindqvist cages and reminiscent of the infinite surface. Decavanadate ions can undergo multiple protonations, and the preferred sites for proton fixation were determined from the changes observed in the ^{17}O NMR spectrum upon protonation [25]. A large shift was observed in

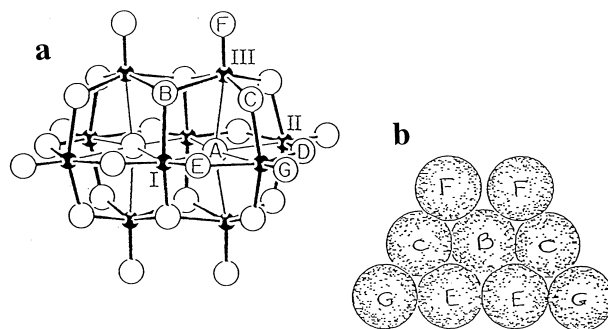


Fig. 1. (a) The decavanadate ion $(V_{10}O_{28})^{6-}$. The letters A to G represent the distinct oxygen sites. (b) The nine-atom oxygen array found on the surface of the decavanadate ion. Reproduced from Ref. [23] with permission.

the NMR peak associated with site B, whereas site C was also affected by protonation. The crystallographic characterization of the triprotonated species $H_3V_{10}O_{28}[(C_6H_5)_4P]_3 \cdot 4CH_3CN$ [23] confirmed those results to some extent since the protons were assigned to one B site and to the neighbouring C sites. The position of the protons could, however, have been influenced by the possibility of obtaining a dimeric species stabilized by six hydrogen bonds [23] (Fig. 2).

As expected, the MEP distribution computed in the vicinity of the 26 external oxygen atoms of an isolated $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ion has a rather complex topology, characterized by 20 local minima. All oxygen atoms, except for the E and F sites, could be associated with a specific minimum (Table 1) located in the immediate vicinity of their van der Waals sphere [26]. No individual minimum was associated with the F sites, but a basin minimum was obtained in the symmetry plane containing the four O_B atoms and bisecting the $O_F \cdots O_F$ line (Fig. 3).

The relative energy values displayed in Table 1 are in perfect agreement with the

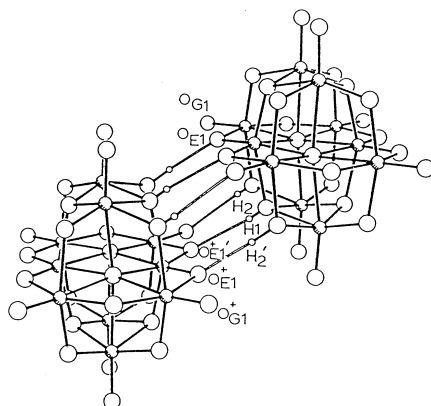


Fig. 2. Perspective ORTEP plot of the $[(H_3V_{10}O_{28})_2]^{6-}$ dimer found in crystalline $H_3V_{10}O_{28}[(C_6H_5)_4P]_3 \cdot 4CH_3CN$. Reproduced from Ref. [23].

Table 1

Computed energy values (hartrees) and relative depth (kcal mol⁻¹) of the 20 minima characterized in the computed MEP distribution of (V₁₀O₂₈)⁶⁻. The values of the critical points [maximum in $-\nabla^2\rho$ (a.u.)] are reported

Site	Computed energy	Relative energy	Multiplicity	$-\nabla^2\rho$
O _B	-0.7201	0.0	4	3.09
O _C	-0.7040	10.1	8	2.83
O _D	-0.6829	23.3	2	2.84
Basin minimum	-0.6818	24.0	2	2.57
O _G	-0.6315	55.6	4	2.61

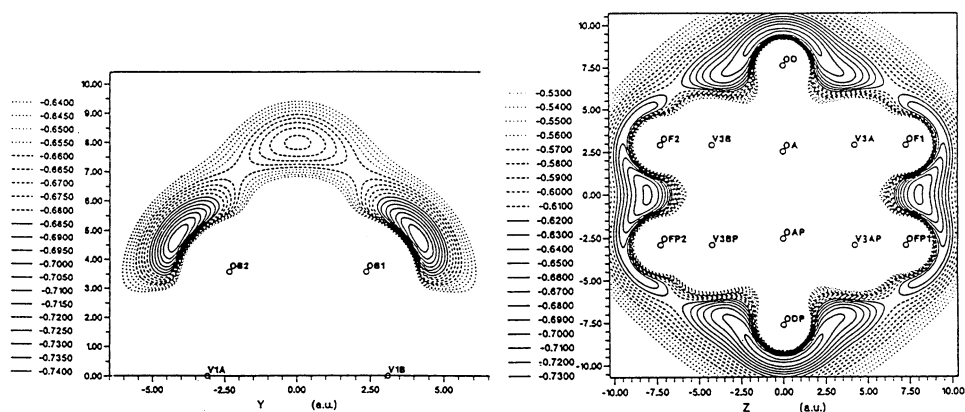


Fig. 3. Planar sections of MEP computed for [V₁₀O₂₈]⁶⁻. Left: half-plane containing two V and two O_B sites. Right: plane containing the A, D and F sites. Both planes display the basin minimum located in the bisector planes of O_B...O_B and O_F...O_F. Contour interval: 0.05 hartrees.

experimental results of Klemperer and coworkers [23,25], since site B is associated with the deepest minimum, followed by site C. The position of the minima associated with sites B and C was determined by computing the MEP distribution on spherical surfaces centred on O_B and O_C, respectively (Fig. 4). Both minima are located away from the symmetry plane containing 12 oxygen and six vanadium atoms, in a direction which exactly fits the direction of the hydrogen bonds characterized in the [H₃V₁₀O₂₈]³⁻ dimer (Fig. 2). Other correlations have been noted with the critical points of charge concentration obtained from the Laplacian distribution of the charge density [27].

How can we explain the energy ordering of the local minima? The electrostatic potential computed in the vicinity of a given atom accounts for both the local and the environmental effects, the respective influence of which cannot easily be separated. A correlation with the critical points of charge concentration which accounts for purely local effects may be of some help (Table 1). The deepest MEP minimum also corresponds to the highest value of $-\nabla^2\rho$, which means that the unique coordination environment of oxygen B might be responsible for its enhanced basic-

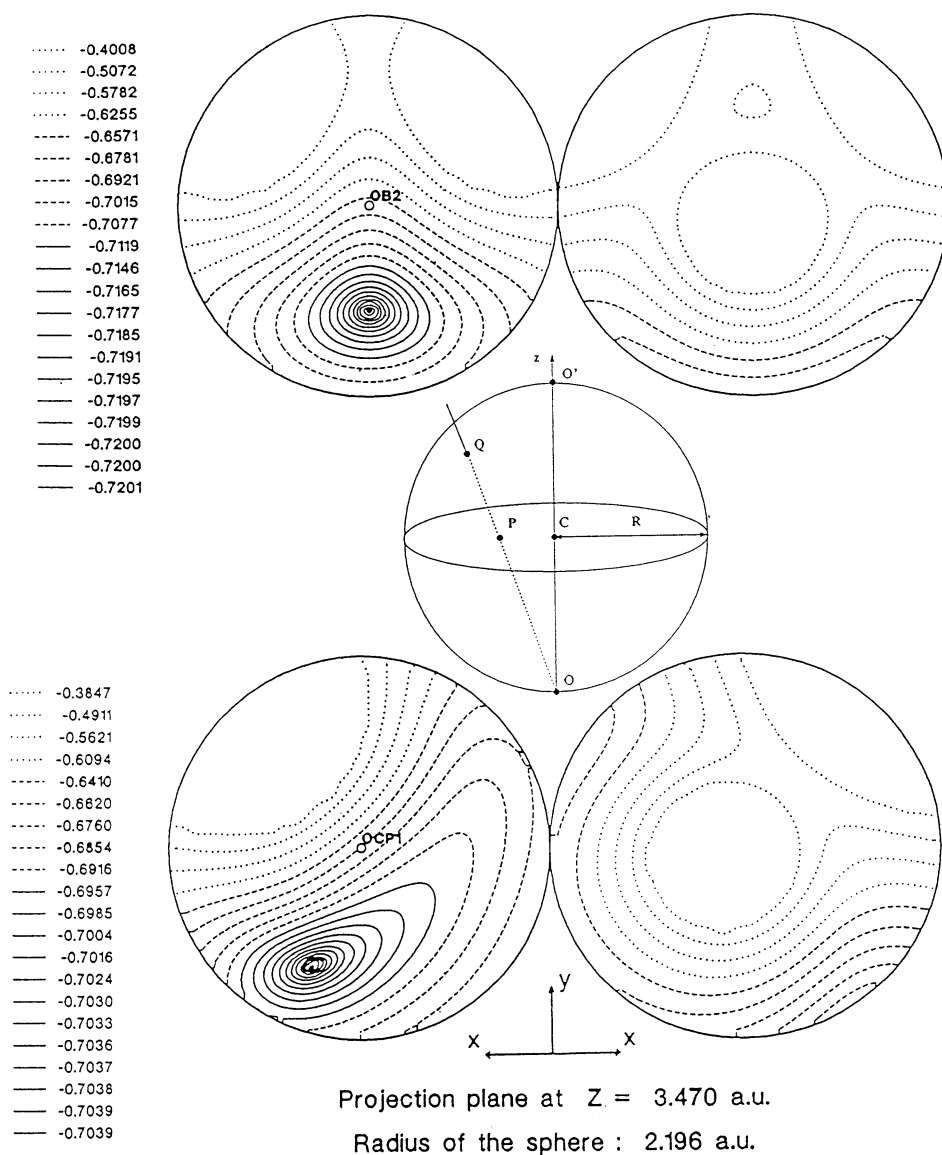


Fig. 4. Principle of the stereographic projection and application to the representation of MEP computed (i) on a sphere centred on O_B (top); (ii) on a sphere centred on O_C (bottom). The projection plane used for both representations contains two O_B and four O_C sites. Lowest contour -0.72009 hartree (top), -0.70395 hartree (bottom); first contour interval 4.8×10^{-5} hartree, successive contour intervals multiplied by 1.5.

ity. O_B is in triply bridging position, coordinated to a tripod of vanadium atoms. Three lone pairs of the formally O^{2-} ligand are taking part in the O–V bonds while the last lone pair is pointing in a direction opposite to the O–V tripod, in fact in the direction of the MEP minimum. This unique lone pair should be assigned the large value of the charge concentration, and consequently, the high basicity of the O_B site along that direction. The correlation between the energy of the MEP minimum and the critical points in $-\nabla^2\rho$ is not so clear-cut for the other sites, indicating that the environment has an influence on the MEP values. As can be expected, the environmental influence is especially important for the basin minimum associated with sites F and B, since this minimum is lower by 30 kcal mol $^{-1}$ than that associated with terminal site G. From purely local criteria, those two sites should be equivalent in view of their critical points of charge concentration. It should be noted that the computed values of the MEP minima are extremely low (–452 kcal mol $^{-1}$ for O_B) due to the high negative charge of the isolated molecule. Those values should not be regarded as approximate protonation energies, since real protonation occurs in an electroneutral medium in which the potential energies are considerably shifted due to the solvent influence. This study just assumes a complete isotropy of the solvent field, reducing its effect to a constant shift without interference with the MEP topology.

3.2. The binary metal complexes $(M_2W_4O_{19})^{4-}$ ($M=Nb, V$)

Further ab initio SCF studies have been carried out by Maestre et al. on the *cis* conformation of the mixed-metal Lindqvist ions $(M_2W_4O_{19})^{4-}$ ($M=Nb, V$, Fig. 5)

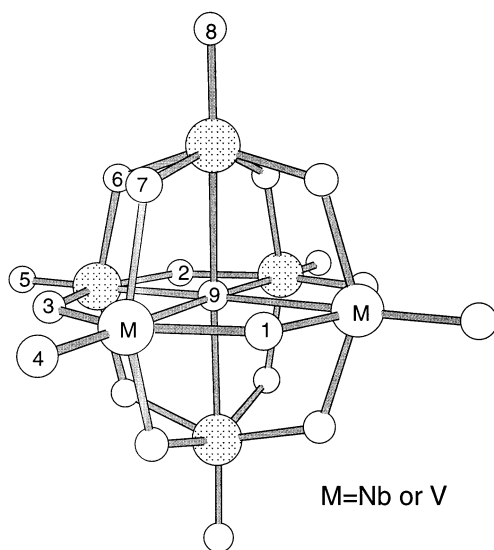
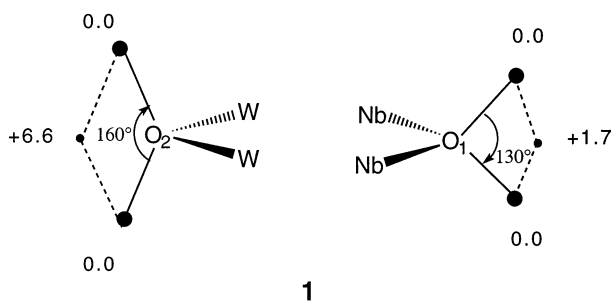


Fig. 5. Structure of $(M_2W_4O_{19})^{4-}$ ($M=Nb$ or V).

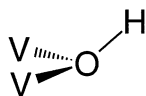
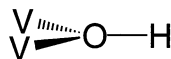
investigated experimentally by Klemperer and coworkers [28–32]. Those calculations were aimed at investigating in more detail the influence of the basis set on the MEP topology and at comparing the relative depths of the MEP minima to the relative energies of the corresponding protonated forms [33]. Basis set I (BSI), used for optimizing the geometries of the free ions and of their protonated forms, is of double- ζ quality for all valence electrons. In basis set II, used for single-point calculations on the free ions assuming the geometries optimized with BSI, the valence shell of the oxygen atoms, formally O^{2-} , was described with an extended basis set composed of six s-type and four p-type contracted Gaussians, augmented with two d-type polarization functions. The results are displayed in Table 2.

As for $(V_{10}O_{28})^{6-}$, the bridging oxygens are globally more basic than the terminal ones, but the differences in basicity between the various bridging sites are extremely small. In that context, the quality of the basis set may influence the result as for ions $(V_2W_4O_{19})^{4-}$, where OW_2 was found to have the deepest MEP minimum with the small basis set (Table 2). The use of the large basis set modifies the basicity scale deduced from the sequence of the MEP minima in favour of the oxygen site bridging the two vanadium atoms. The inclusion of diffuse functions in the basis set of oxygen also has an important consequence on the topology of the MEP distribution. With BSI, a single MEP minimum, located in the M–O–M plane, is found in the vicinity of the bridging oxygens. When the large basis set is used, the former minimum becomes a saddle point connecting two distinct minima reminiscent of the oxygen lone pairs:



Geometry optimization of the various conformers of the protonated complex $(HM_2W_4O_{19})^{3-}$ has been carried out with BSI. The sequence of the computed protonation energies matches that of the MEP minima for both considered molecules, even though the relative energy values may differ by a few kcal mol^{-1} (Table 2).

An interesting result was obtained for $(HV_2W_4O_{19})^{3-}$. The geometry of the protonated complex in its most stable conformation (H attached to OV_2) was found to adopt the C_s symmetry due to a pronounced bending of the hydrogen atom out of the V_2W_2 plane.


 C_S (0.0 kcal.mol⁻¹)

 C_{2V} (2.2 kcal.mol⁻¹)

2

Table 2

Relative values of MEP minima (kcal mol⁻¹) computed with basis sets I and II, and relative protonation energies [E_r (kcal mol⁻¹)] computed with basis set I for *cis*-(M₂W₄O₁₉)⁴⁻ (M = Nb, V)

Oxygen ^a	Type	M = Nb			M = V		
		MEP		E_r	MEP		E
		I	II	I	I	II	I
1	O(M ₂)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	O(W ₂)	5.3	2.4	3.1	-4.1	2.8	5.2
3	O(NbM)	6.4	3.4	3.8	-0.8	1.4	5.1
4	ONb	16.5	11.6	8.9	36.8	33.4	38.7
5	OW	27.3	24.8	25.4	19.4	27.7	30.1

^aSee Fig. 4 for oxygen numbering.

The MEP distribution computed for this protonated species still displays its lowest minimum on the protonated oxygen OV₂, in the region opposite to the tripod composed of the O–H and of the two O–V bonds. This situation is in fact reminiscent of the triply bridging oxygen site in the decavanadate ion, where an enhanced charge concentration was found in the direction opposite to the three O–V bonds. In the case of the protonated species, however, one can expect that local relaxation and H...H repulsion will prevent the attachment of a second proton to oxygen O₁, in spite of a favourable electrostatic interaction.

4. Interaction between an anionic host and a neutral guest: RCN ⊂ (V₁₂O₃₂)⁴⁻

4.1. MEP distributions

Klemperer and coworkers [13–15] reported the structure of inclusion complexes characterized by the penetration of a nitrile substituent in the hemispheric cavity of a dodecavanadate ion (Fig. 6).

Structural differences have been observed between the inclusion complexes of

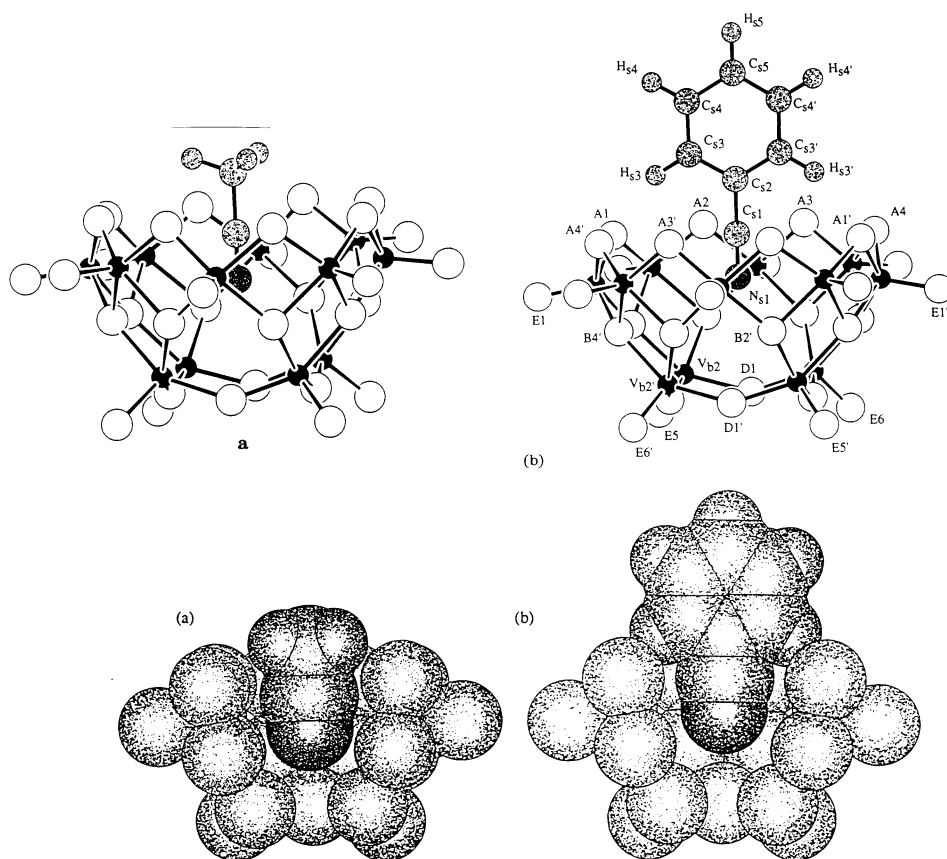


Fig. 6. Perspective and space-filling plots of $\text{RCN} \subset (\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$ (reprinted from Ref. [15] with permission).

acetonitrile and benzonitrile. With benzonitrile, two hydrogen atoms of the phenyl group are in van der Waals contact with four of the eight oxygen atoms forming the rim of the vanadate basket. Acetonitrile does not display such close interactions: even though the nitrile is going slightly deeper into the cavity, the pyramidity of the methyl substituent prevents $\text{O} \cdots \text{H}$ contacts (Fig. 6). Acetonitrile is therefore “hovering freely” inside and above the cavity, without close interactions either between the nitrile group and the inner side of the cavity or between the methyl substituent and the upper oxygen sites. The observed distance from the nitrile nitrogen to the (V_4) plane at the bottom of the host framework is 2.22 Å, and the average $\text{N} \cdots \text{V}$ distance reaches 3.28 Å [13–15]. However, the host–guest interaction appears strong enough to persist in solution. Those complexes therefore provide an interesting opportunity to enquire about the nature of the interactions between an anionic host and a neutral, but polar, guest.

Assuming first the interaction to be mainly of electrostatic origin, one could first investigate the MEP distributions of the separate host and guest subsystems and

consider their propensity to associate following the lock and key mechanism defined in Section 2. As evidenced from Fig. 7(a), a dipolar field is created in the accessible part of the host cavity due to the presence of a saddle point in the MEP distribution. This saddle point separates two regions of low potential, one at the top and the other at the bottom of the cavity. The dipolar field generated between the saddle point and the upper MEP minimum is exactly opposite to the permanent dipole of the isolated guests ($\mu = 3.92$ D for acetonitrile, $\mu = 4.18$ D for benzonitrile), as exemplified by the MEP distribution of benzonitrile [Fig. 7(b)].

Superimposing the host and guest MEP distributions at the positions occupied in the inclusion complex makes the potential minimum located in front of the N atom in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ coincide exactly with the MEP saddle point in the host cavity [34].

This electrophilic character of the host cavity was unexpected and appears in complete contrast to the sequence of potential minima which give the external side of the bowl-shaped complex a definite basic character (Fig. 8).

The reasons for such a separation between an electrophilic inside and a nucleophilic outside should be sought in the orientation of the free lone pairs of the doubly and triply bridging oxygens which form the cage. As noted in the previous section, those lone pairs tend to complete a tetrahedron initiated by the metal–oxygen bonds. For either doubly or triply bridging oxygens, the lone pair(s) is (are) therefore oriented external to the local curvature of the cage surface. If the cage considered from the outside is convex [35], then all oxygen lone pairs and the associated charge concentrations will be oriented outside. By contrast, the inner part of the cage, devoid of charge concentration, will become electrophilic. In the opposite way, if the cage presents locally some concave or planar oxygen sites ($\Sigma\theta \approx 360^\circ$), then the charge concentration associated with those sites will be oriented at least in part towards the centre of the cavity. This leads to establishing a correlation between the topology of a metal oxide cage and its acido-basic character which could be termed: *convexity favours basicity*.

Since the work of Klemperer on $\text{RCN} \subset (\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$, other bowl-shaped vanadate clusters have been characterized by Karet et al. [36]. In those smaller $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{O}_2\text{CR})_4]^-$ complexes, the doubly bridging oxygen sites which circled the entrance of the cavity have been replaced by less basic carboxylate ligands. The dipolar character of the molecular field is decreased by such a substitution and, quite logically, the new molecule accommodates a single halogen anion, Cl^- or Br^- , in a more uniformly electrophilic cavity.

4.2. The host–guest interaction energy and its decomposition

The interaction energies computed at the SCF level between the $(\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$ host and the real or model guest molecules HCN, CH_3CN and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ were found to be $-12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ for HCN (for an optimized position of the guest), $-14.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ for CH_3CN , and $-14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (both for the observed position of the guest) [37]. Note that a permanent dipole is required for the guest to be efficiently attracted in the host cavity. Linear, non-polar molecules

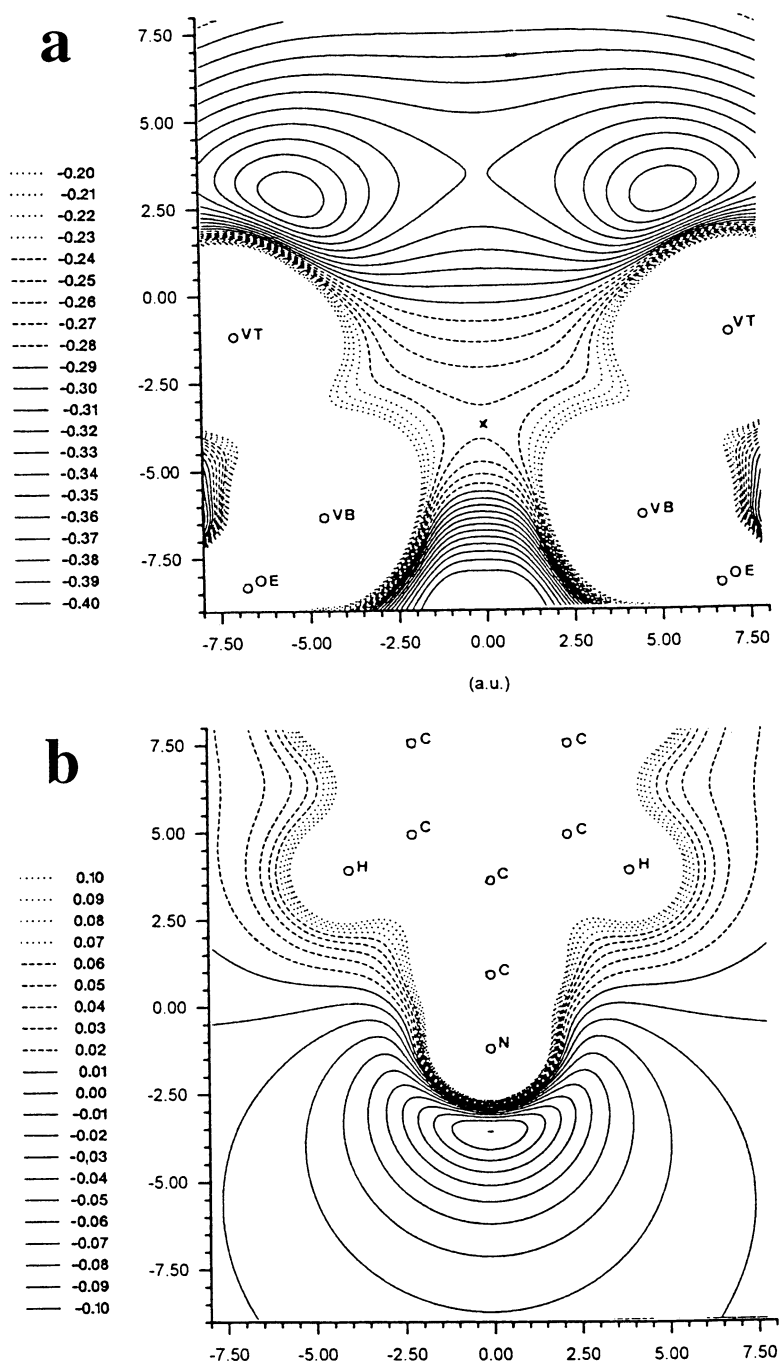


Fig. 7. (a) Molecular electrostatic potential (MEP) distribution computed in the accessible part of the $(V_{12}O_{32})^{4-}$ cavity. (b) MEP distribution computed for C_6H_5CN . (Contour interval: 0.01 hartree).

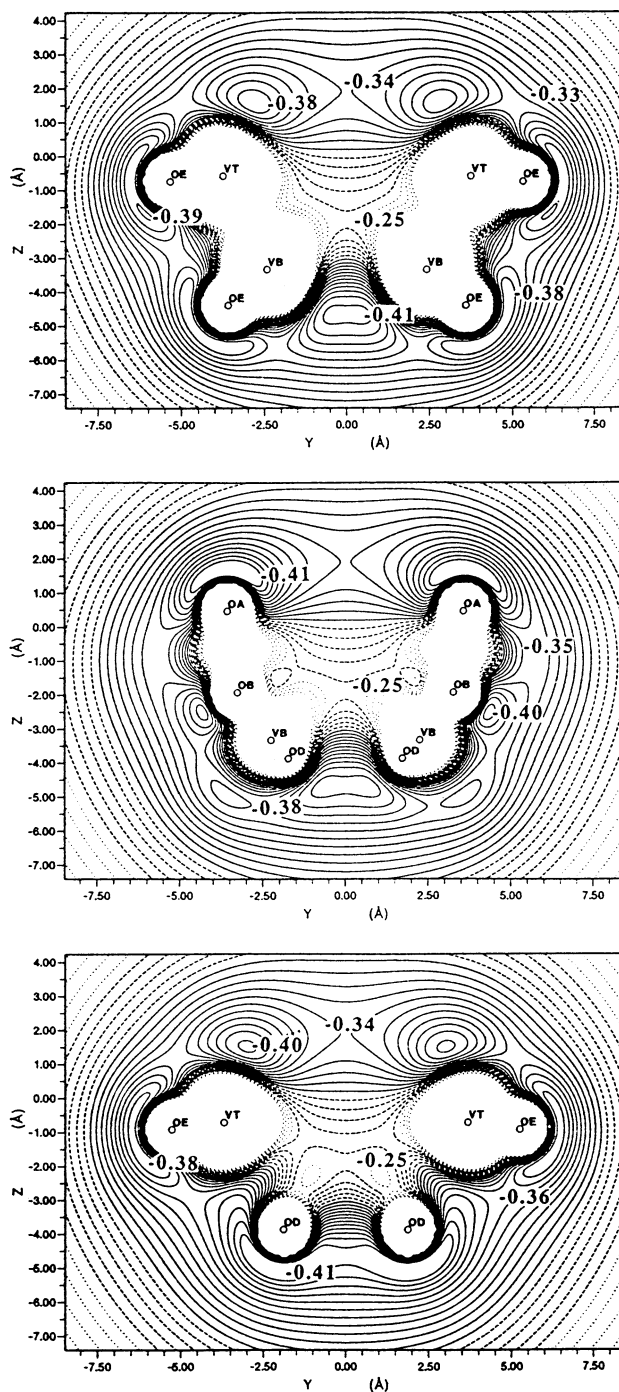


Fig. 8. Maps of the MEP distribution generated by $(V_{12}O_{32})^{4-}$ in three planes respectively containing (a) four terminal (O_E) atoms; (b) two doubly bridging oxygen atoms located at the rim of the cavity [O_A sites, rotated by 21.6° with respect to (a)]; (c) two doubly bridging O_D sites, located at the bottom of the cavity [rotated by 45° with respect to (a)]. Contour interval: 0.01 hartree, distances in Å.

are either weakly attracted (N_2 : $E_{\text{inter}} = -5 \text{ kcal mol}^{-1}$) or strongly repelled (C_2H_2 : $E_{\text{inter}} = +10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

The stabilization energies computed for the three R–CN guest molecules correspond to the same order of magnitude, but a deeper insight into the major contributions to those energies shows that the bonding is somewhat different for the HCN model and for the real guest molecules. The decomposition of the interaction energy was carried out by means of the constrained space orbital variation (CSOV) method due to Bagus et al. [38,39]. The procedure uses as starting vectors for the supersystem the wavefunctions obtained at convergence for the separate subsystems, properly orthonormalized. The energy associated with those trial vectors accounts for both the Coulombic interaction and the Pauli repulsion between the subsystems. The energy associated with the polarization of the guest in the field of the host is obtained by achieving the SCF convergence on the guest vectors while freezing those of the host. Then, the set of vectors just obtained for the guest is frozen and the SCF iterations are carried out on the host vectors only, thus yielding the counter polarization of the host due to the guest. Finally, SCF convergence is achieved on the supersystem, which provides the additional stabilization energy due to host–guest orbital interaction, analysed in terms of charge transfers (donation and back-donation). The results of this energy decomposition analysis carried out on $\text{RCN} \subset (\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$ are displayed in Table 3.

When the size of R increases, the growing contacts between R and the host augment the Pauli repulsion which eventually cancels out the Coulombic attraction for $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$. In the opposite way, the C_6H_5 substituent increases the polarizability of the guest molecule and its contribution to the host–guest attraction. In a similar way, the presence of acceptor orbitals on the R substituent makes possible a charge transfer from the oxygen atoms of the host to those orbitals. The charge transfer energy, computed to be $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ for HCN due to the donation from the $\text{C}\equiv\text{N}$ π orbitals, increases to $4.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{R} = \text{CH}_3$ and to $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ because of the host to guest back-donation. The contribution of charge transfer to the total interaction therefore varies from 20% for HCN to 37% for

Table 3

Decomposition of the stabilization energies [ΔE (kcal mol^{-1})] computed for R–CN molecules in the cavity of the $(\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$ host

Guest	ΔE				
	Total	Coulomb + Pauli ^a	$P_{\text{guest}}^{\text{b}}$	$P_{\text{host}}^{\text{c}}$	CT ^d
HCN	–12.8	–5.3	–2.7	–2.2	–2.6
CH_3CN	–14.4	–3.7	–2.5	–3.55	–4.65
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	–14.1	+1.8	–6.7	–3.9	–5.3

^aFrom the energy computed for the supersystem using the orthonormalized wavefunctions of the separated subsystems.

^b P_{guest} = polarization energy of the guest molecule.

^c P_{host} = counter polarization energy of $(\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$.

^dCT = orbital interaction and charge transfer energies.

C_6H_5CN . The higher the contribution of the host–guest orbital interactions, the less the two subsystems should be considered as separate entities linked together by non-covalent interactions. We therefore propose to use the weight of those interactions in the total stabilization energy of the supersystem (not accounting for the monopole–monopole interaction in case of two charged species) to quantify the supramolecular character of the interaction.

4.3. Potential energy of the RCN guest inside and outside the host cage

Taking HCN as a model and assuming the linear guest system to move along the symmetry axis ($\theta=0$), the host–guest interaction energy (bold line) and its Coulombic part including the Pauli repulsion (dotted line) are represented in Fig. 9.

The Coulombic interaction becomes the dominant and almost exclusive component of the host–guest interaction as soon as HCN is withdrawn from the cage, but this interaction soon becomes repulsive if HCN is not allowed to bend over the symmetry axis. Such a bending has been considered: N is constrained to remain on the axis and θ represents the angle between the axis and the HCN direction. Bending removes the energy barrier and a distinct equilibrium position, not characterized experimentally, is found for $\theta=180^\circ$ (HCN is again collinear to the symmetry axis, but upside down). Practically all the stabilization energy corresponding to this second minimum is of Coulombic origin, and therefore expected to be extremely sensitive to the influence of the counterions, especially since HCN is not protected any more by the cage. The existence of similar “Coulombic associations” between an isolated $(V_{12}O_{32})^{4-}$ ion and an RCN molecule in upside down position has been verified from calculations carried out with $R=CH_3$ and C_6H_5 . It is of interest to note that an acetonitrile molecule has been characterized in the crystal structure of $(NBzEt_3)_2[V_5O_9Cl(O_2CPh)_4]$ [36] with the methyl substituent facing the chlorine ion inserted in the host cavity.

5. Where are the metal electrons in a reduced polyoxoanion?

All species discussed up to now involve fully oxidized, d^0 metal atoms. However, metal oxide clusters can in many instances undergo reduction while maintaining their integrity with only subtle changes in their structure [6, 19, 40–42]. No theoretical investigation carried out at the *ab initio* level has been reported yet on such complexes.

An unambiguous determination of the number of reduced metal centres may be a non-trivial problem [19]. One step further, the quantitative analysis of the magnetic data using the Hamiltonian operator $H=\sum_{i<j}J_{ij}S_iS_j$ has been carried out for some totally reduced systems such as $K_{12}[V_{18}^{IV}O_{42}(H_2O)]$ or $K_9[H_3V_{18}^{IV}O_{42}(H_2O)]$ [19] and for a series of magnetic nanoclusters involving open-shell metal centres embedded far apart from each other [43]. The problem of the localization/delocalization of the metal electrons in partly reduced species has been addressed mainly by means

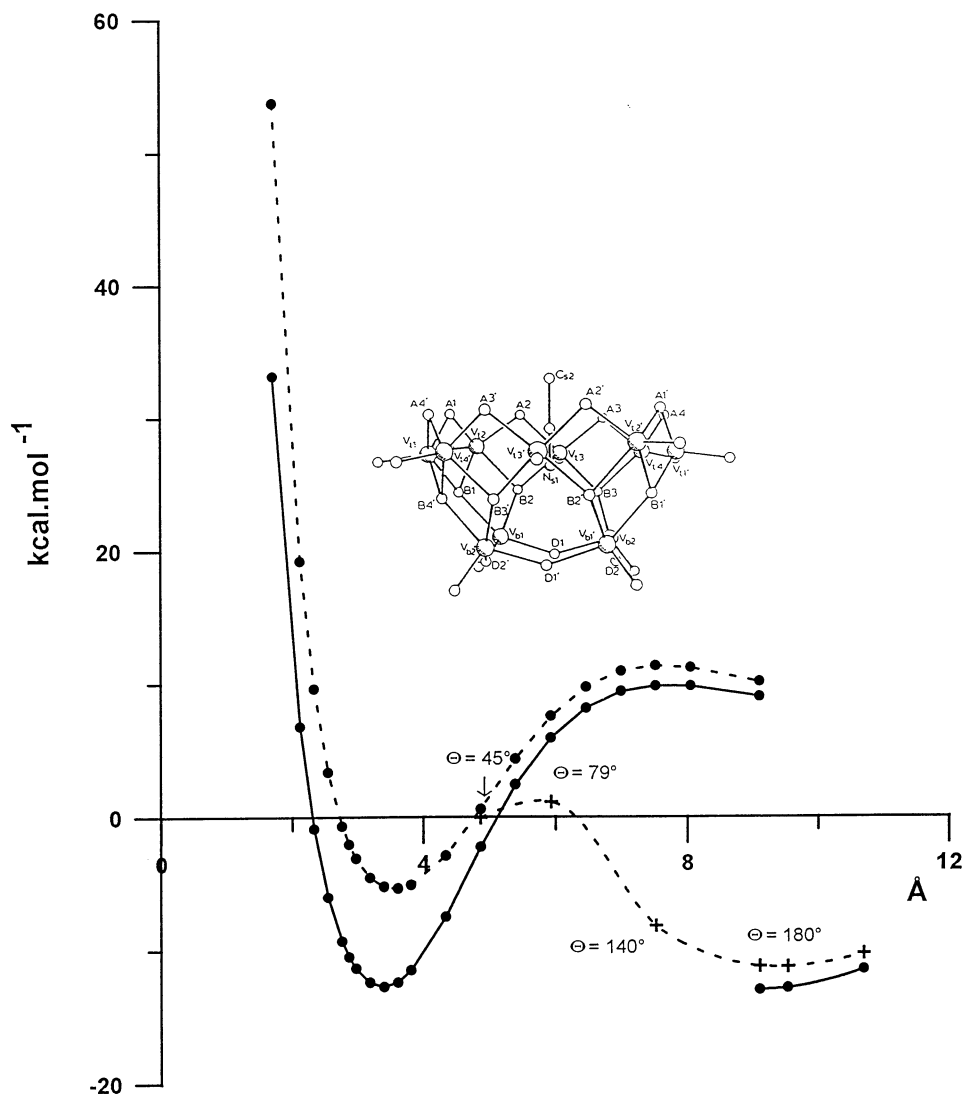


Fig. 9. Total (solid line) and Coulombic (dotted line) host-guest interaction energies (kcal mol⁻¹) computed for $\text{HCN}^- (\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$ as a function of the position of N on the symmetry axis. The origin of the distances corresponds to the projection of the O_D oxygens on that axis. After the bifurcation point, the dotted line with crosses corresponds to the Coulombic interaction for $\theta \neq 0$ (θ = angle between linear HCN and the symmetry axis). The total interaction energy has been plotted again for $\theta = 180^\circ$ (HCN upside down).

of an interpretation of the EPR spectra [19] and by valence sum calculations based upon the X-ray determined geometries [44].

The synthesis and characterization of the bicapped Keggin complex

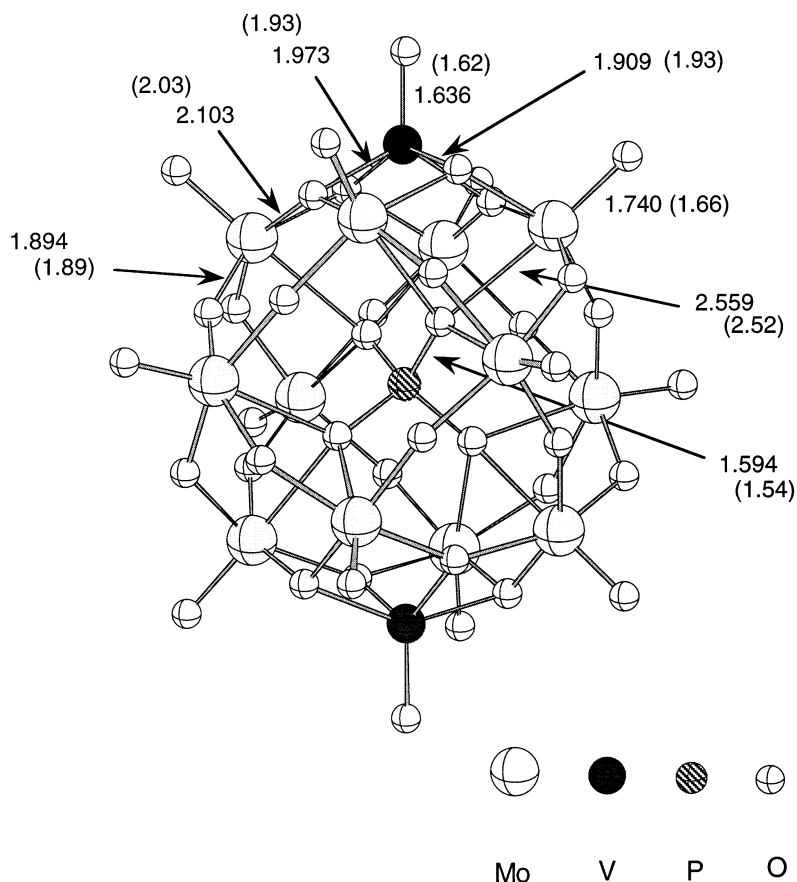


Fig. 10. Optimized bond distances (Å) for the ground state of anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ compared with the experimental values (in parentheses).

$(\text{Et}_3\text{NH})_5[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]$ reduced by eight electrons has recently been carried out by Chen and Hill [44] (Fig. 10). We report density functional calculations performed on that complex in order to investigate the distribution of the metal electrons over the framework in the real system as well as the relative stabilities of the various reduced species as a function of the number n of metal electrons and accounting for the influence of the crystal field. Calculations were carried out with the ADF program [45] using a triple- ζ + polarization Slater basis set to describe the valence electrons of O. For vanadium, a frozen core composed of the 1s, 2s and 2p orbitals was described by double- ζ Slater functions, 3d and 3s by triple- ζ functions and 4p by a single orbital. An equivalent basis set was used for molybdenum. The valence electrons of P were described by triple- ζ + polarization functions. The geometries and binding energies were calculated using gradient corrections. We used the local spin density approximation characterized by the electron gas exchange ($X\alpha$ with $\alpha =$

2/3) together with Vosko–Wilk–Nusair parametrization [46] for correlation. Becke's non-local corrections [47,48] to the exchange energy and Perdew's non-local corrections [49,50] were added. The calculations on the bicapped cluster were performed under the constraints of the D_{2d} symmetry point group. Some calculations were also carried out with the X-ray geometry using the C_1 symmetry group. Spin-unrestricted calculations were used for the open-shell calculations.

The reference model system used for the calculations was the fully oxidized cluster with net charge +3. The geometry of the $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ moiety was optimized under the constraints of the T_d symmetry, and then the cluster was completed by adding two VO units with the geometrical parameters taken from the X-ray structure. A complete geometry optimization of the real cluster has also been carried out (Fig. 10).

The relative energies and symmetries of some frontier orbitals of $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{3+}$ are reproduced in Fig. 11(a). This diagram shows that the energy gap between the HOMO and the two lowest unoccupied orbitals is very small (0.06 and 0.16 eV). This is a sign of real instability of the fully oxidized complex which will tend to populate the low-lying levels. If we rely on the so-called Aufbau principle, that is, if we assume that the reduction of the complex can be carried out without perturbing the underlying orbitals, then the addition of eight metal electrons should populate orbitals $22b_1$, $22a_2$, $36a_1$, and $57e$ with two electrons each. Since the latter level is doubly degenerate, a Jahn–Teller distortion could then be expected. One can also note that four metal electrons should be localized on the two V centres, while the four remaining electrons should occupy symmetry orbitals delocalized over the 12 molybdenum atoms.

This oversimplistic description should be corrected, however, due to the relaxation of the inner levels. A calculation on the fully reduced system $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ shows an energy crossing between the molybdenum levels $36a_1$ and $57e$ on the one hand, and the vanadium levels $22b_1$ and $22a_2$, on the other hand. This new orbital diagram [Fig. 11(b)] modifies the distribution of the eight electrons. The electronic configuration represented in Fig. 11(b) is a triplet, in which six electrons are delocalized over the 12 Mo centres, whereas two electrons only are accommodated on the vanadium-centred orbitals and each localized on one vanadium atom. The existence of a singlet state with a similar electron distribution and a very small singlet–triplet energy separation is predicted. The triplet state corresponding to an equi-repartition of the eight electrons between the Mo and the V sites is less stable by 1.41 eV than the electronic structure of minimal energy. The distribution of the electrons in the configuration of lowest energy is in complete agreement with the prediction of Chen and Hill [44], who proposed from valence sum calculations [51] that the V centres are in the +4 oxidation state while the Mo centres are in the +5/+6 oxidation states.

An important question raised by those partly reduced complexes is how many electrons are susceptible to be accommodated on the metal framework. When the system is considered isolated, a region of minimal energy is obtained for anions with net charges –2 and –3, corresponding to five to six metal electrons (Fig. 12). This curve confirms the propensity of the molybdenovanadophosphate cage to accept electrons. However, the calculation carried out on the isolated system can hardly

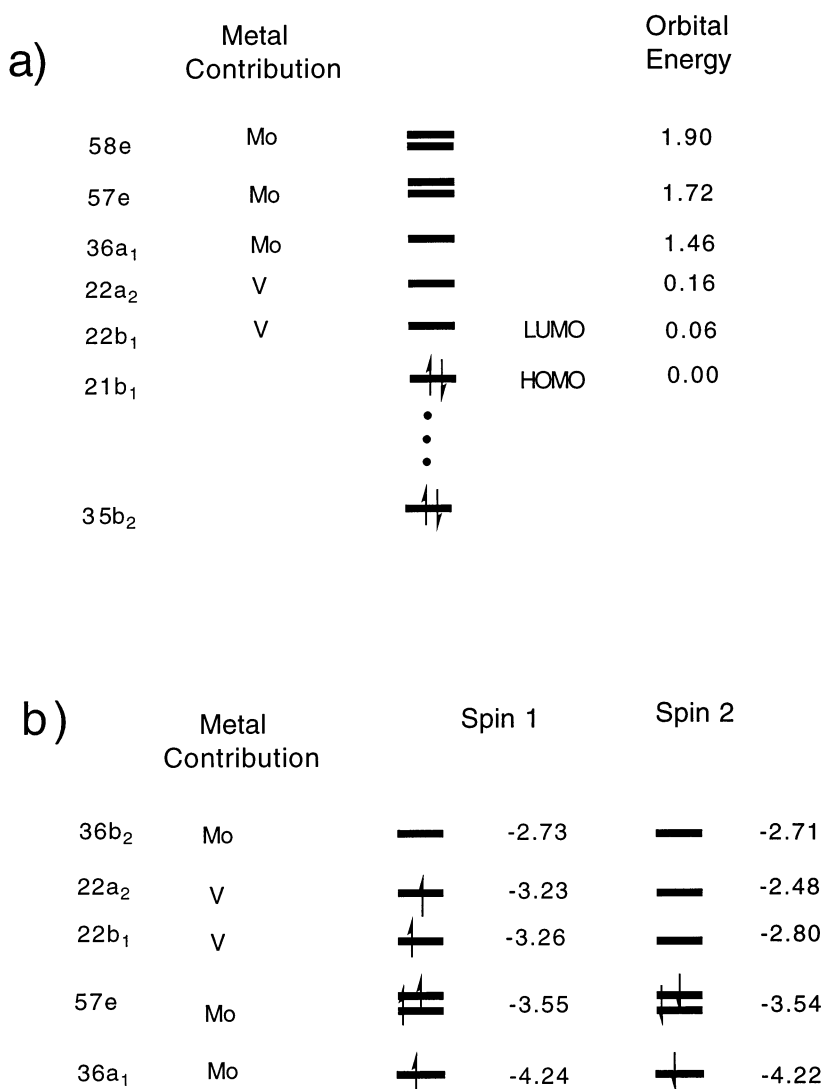


Fig. 11. (a) Symmetry, occupations and relative orbital energies (eV) for the fully oxidized cluster $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{3+}$. (b) Symmetry, occupations and energies (eV) of the metal orbitals for the triplet state of lowest energy of anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ in the presence of a charged sphere of diameter equal to 20 Å which generates at the centre of the molecule a potential of +0.393 a.u., the estimated potential due to the crystal.

reproduce the optimal number of electrons to be accommodated in the real molecular environment. The presence of counterions in the vicinity of the cage anion will raise the potential and increase the tendency of the cluster to accept electrons until an equilibrium is obtained, giving rise to the observed crystal.

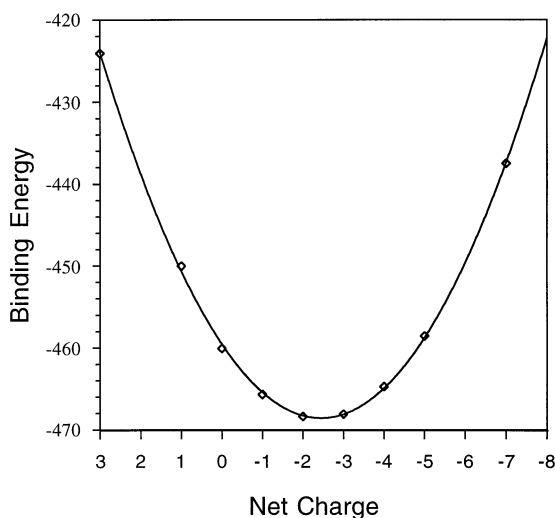


Fig. 12. Binding energies (eV) vs. the net charge of the anion for the isolated cluster (see text).

Two procedures have been used in order to model the crystal field. One of those procedures, detailed in Section 6.2, reproduces the electrostatic potential generated by the crystal by means of an isotropic field created by a charged sphere located at a large distance from the cluster (model I). In another procedure (model II), the cluster is surrounded by 14 point charges located at the centre of mass of the 14 Et_3NH molecules which form the first shell of counterions. In model II, the electroneutrality of the global system has been maintained by attributing each point charge a fractional value of $+5/14e$. The calculations carried out with both models do not change the nature of the ground state for $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$, but dramatically decrease the energies of the frontier orbitals without altering the HOMO–LUMO gap.

Both models confirm that the presence of the crystal field indeed increases the propensity of the cluster to accept electrons. With model II, the energy minimum with respect to the number n of metal electrons is reached exactly for the value of n corresponding to the observed reduced species ($n=8$). With model I, the equilibrium is shifted further, since the cluster energy is lower by 1.48 eV when assuming $n=9$.

6. Stabilization of electronically inverse systems

6.1. Template formation in solution

Polyoxometallate hollow cages are never empty. This requirement for having a water molecule [16–19], a single atomic ion [19,21,52–54], a molecular anion ([12] and references cited therein), cation/anion aggregates [55], or even a metal oxide cluster [9,12,56,57], embedded into a host cavity which seems to be shaped by the enclosed molecule, has strongly suggested, if not yet proved, the template mechanism

of cluster condensation. This template-controlled formation of electronically inverse hosts, however, presents the puzzling case of an attractive interaction between negatively charged species first in solution, during the dynamic process of cluster assembly, and then in the crystal. Mechanisms have been proposed which rely on the presence in solution of ionized fragments of the V_2O_5 lattice and on the well-documented propensity of the (VO_5) pyramid to be assembled in a wide variety of forms [20]. The presence of cations in the solution helps orient the vanadyl $V^{\delta+}=O^{\delta-}$ dipoles opposite to the template ions X^- . However, a crucial point which remains unexplained up to now is the origin of the interaction which forces the oriented vanadate fragments to bend flexibly over the template anion and eventually to get assembled, thus encapsulating X^- . The MEP calculations on $(V_{12}O_{32})^{4-}$ reported in the previous section suggest a driving force to the encapsulating process. The X^- ion moving in solution tends to minimize its electrostatic energy by shifting towards a region with a relatively high electrophilicity or by influencing its environment in order to create such a region. According to the proposed correlation between the topology of a polyoxometallate cluster and its acido-basic properties, the environment most favourable to an X^- ion among vanadate fragments will correspond to the formation of a fully concave metal oxide surface.

6.2. Guest anions stabilized by the crystal field

We have applied quantum chemical modelling to two typical examples of electronically inverse hosts, $[H_4V_{18}O_{42}]^{8-}$ (**1**) and $[V_7O_{12}(O_3PR)_6]^-$ (**2**) [21] (Fig. 13), characterized each with an encapsulated halogen guest, but strongly differing in the negative charge of the host cage.

Calculation of the MEP distribution associated with the non-protonated model cage $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ and with the tetra-protonated host confirms the presence of a shell of low potentials on the outer surface of the cage, with two types of minima:

- (i) potential minima surrounding the terminal oxygens;
- (ii) regions of low potential associated with the lone pair of triply bridging oxygens and opposite to the tripods of O–V bonds. Those low potentials extend towards the centre of metal–oxide rings each composed of three oxygen and three vanadium atoms, and coalesce into “basin minima” (Fig. 14).

For both the protonated and the non-protonated hosts, the potential value in those deepest MEP minima is lower by 0.16 to 0.18 a.u. (~ 4 eV) than the MEP value obtained at the centre of the cage. The protective influence of the concave host is not sufficient, however, to fully counteract the basicity generated by the high negative charge. The MEP value at the centre is ~ -1 a.u. for the non-protonated model and -0.57 a.u. for $[H_4V_{18}O_{42}]^{8-}$. This latter value still corresponds to an electrostatic energy of $+358$ kcal mol $^{-1}$ for an encapsulated negative charge, which would clearly make the encapsulation process impossible.

When the negative charge of the host is decreased to one electron as in the vanadophosphate cage **2**, then the shielding effect exerted by the concave cage modifies the sign of the potential, which becomes attractive towards a negative

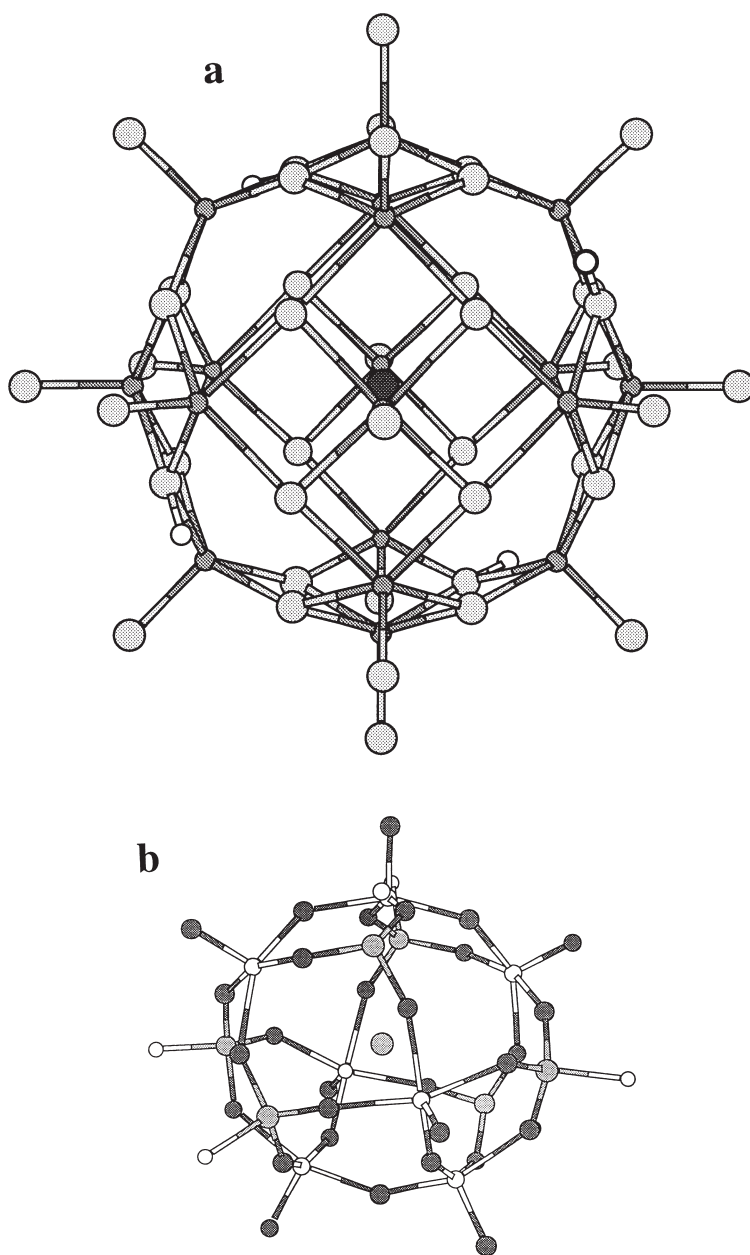


Fig. 13. (a) XMol (Minnesota Supercomputer Center, Inc., 1995) perspective views of the $(X@H_4V_{18}O_{42})^{9-}$ complex assuming a perfect O_h symmetry for the $V_{18}O_{42}$ host cage. The positions of the four protons have been optimized. (b) XMol representation of the $[Cl@V_7O_{12}(O_3PR)_6]^{2-}$ complex from the crystal parameters.

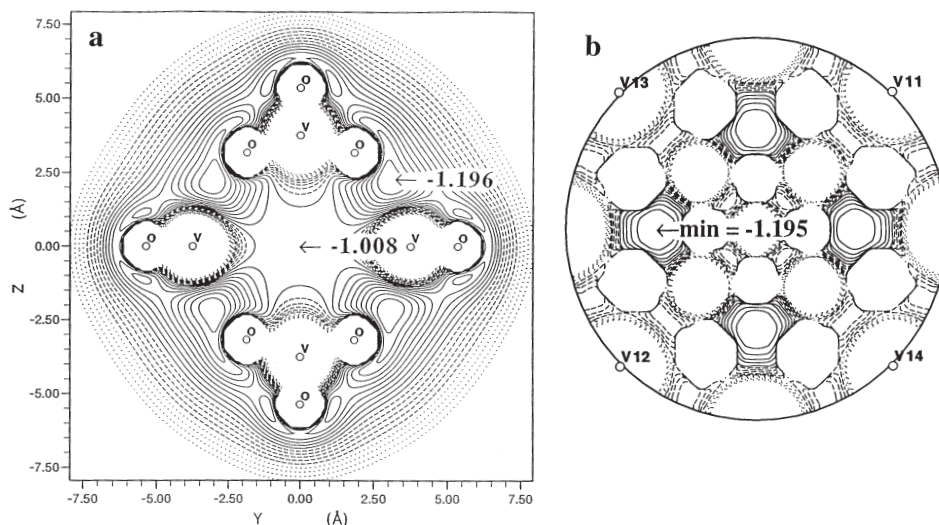


Fig. 14. (a) Maps of the MEP distributions computed for the isolated cage model $(V_{18}O_{42})^{12-}$ (O_h symmetry assumed) in the plane containing the centres of four metal oxide rings and the corresponding “basin minima” of the MEP distribution. (b) Stereographic projection of the MEP distribution computed on a half-sphere concentric to $(V_{18}O_{42})^{12-}$ and with radius $r = 3.7$ Å. The same basin minima appear on the projection plane.

charge. The potential value calculated in the cavity of $[V_7O_{12}(O_3PR)_6]^-$ is $+0.06$ a.u. ($+1.4$ eV), showing that a negatively charged host, even isolated, can be attractive towards a negatively charged guest.

The results obtained with $[H_4V_{18}O_{42}]^{8-}$, however, clearly show that the external field has to be included in some way to achieve the stability of the system. This has been carried out by means of the following procedure.

- (i) Model the surrounding crystal by a set of point charges.
- (ii) Determine the electrostatic potential generated at the centre of the studied molecule by the point charges contained in successive shells of unit cells, until convergence is reached. The total charge and the dipole moment of the generated crystal fragment should be zero. Then, the lattice potential is given by:

$$\sum_i^{\text{lattice}} \frac{q_i}{r_i} - \sum_j^{\text{unit cell}} \frac{2\pi}{3V} q_j r_j^2$$

where the second term corrects the surface effects generated by a non-zero quadrupole moment in the unit cell. V is the volume of the unit cell and r_i is the distance of the point charge q_i to the origin. Those calculations have been carried out by means of the ELECTROS program [58].

- (iii) Define a charged sphere centred on the studied molecule and of diameter equal to 20 Å. The charge of the sphere is defined so as to reproduce the value of the potential at the centre obtained in the previous step. The definition of the

charged sphere approximates the effect of the crystal environment by a field which is constant and isotropic in the molecular domain.

(iv) Carry out a new SCF calculation with a flexible basis set in the presence of the charged sphere.

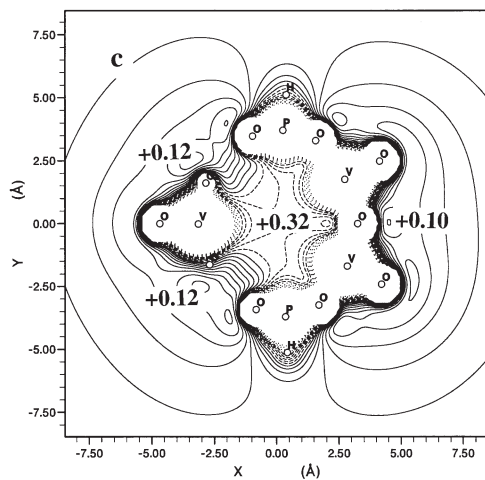
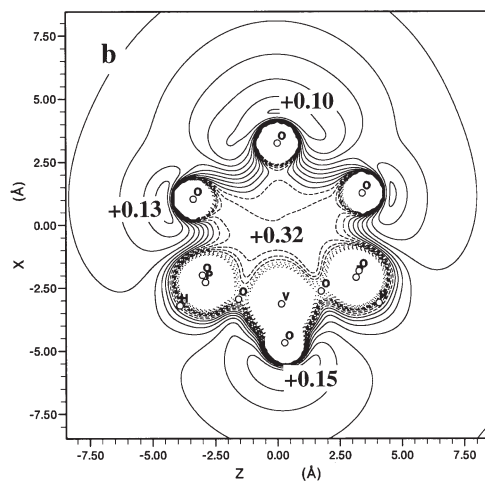
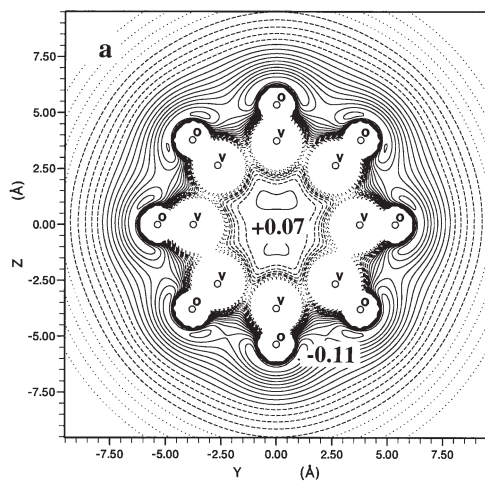
The value of the lattice potential may be sensitive to the set of point charges assigned to the various atoms of the crystal, especially because of the quadrupole moment correction. For $\text{Cs}_9(\text{X}@\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42})$, five sets of point charges have been considered which are displayed in Table 4, with the corresponding values of the generated lattice potential. In set 1, the whole anion $(\text{X}@\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42})^{9-}$ has been represented by a point charge of -9 assigned to atom X. This representation, which is equivalent to considering the vanadate cage as a uniformly charged sphere, generates the highest lattice potential, $+0.839$ a.u. Then, the computed lattice potential decreases as the charge difference between vanadium and oxygen increases. The largest anisotropy in the charge distribution of the host cage was obtained by assigning to V(IV) and oxygen atoms their formal charges of $+4$ and -2 , respectively (set 5 in Table 4; the charge assigned to bridging oxygens was uniformly decreased to -1.833 to account for the presence of the four protons). With that set of charges, the lattice potential was reduced by half, to $+0.426$ a.u. The value corresponding to the intermediate Mulliken charge distribution (charge set 3, Table 4) is $+0.628$ a.u. For all considered sets of charges except the last one, largely unrealistic, the resulting potential at the centre of the empty host becomes positive, that is, attractive towards an anion. The potential distribution computed assuming

Table 4

$\text{Cs}_9(\text{X}@\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42})$ values of the lattice potential (atomic units) computed by assigning the crystal atoms with various sets of point charges. The contribution to the potential of the point charges generated by successive shells of unit cells is summed up until convergence is reached. The total charge and the dipole moment of the generated crystal fragment are zero. The final value is obtained by adding the correction Q_{corr} induced by the existence of a non-zero quadrupole moment

	Set 1	Set 2	Set 3 ^a	Set 4	Set 5
Point charges (<i>e</i>)					
Cs	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0
X	-9.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0
V	0.0	+1.0	+1.54	+2.0	+4.0
O (terminal)	0.0	-0.5	-0.78	-1.047	-2.0
O (bridging)	0.0	-0.708	-0.903	-1.047	-1.833
$\text{Cs}_9(\text{X}@\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42})$ (total)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Components of the lattice potential at the origin (a.u.)					
$\Sigma q_i/r_i$	+0.652	+0.687	+0.690	+0.698	+0.716
Q_{corr}	+0.187	-0.005	-0.058	-0.111	-0.290
Total	+0.839	+0.682	+0.632	+0.587	+0.426

^a Charges deduced from the Mulliken analysis. The charge of the four protons has been averaged on the 24 bridging oxygen atoms.



the Mulliken set of charges is displayed in Fig. 15(a) and corresponds to a value of +0.07 a.u. at the centre of the cage.

The Schlemper complex $K_{12}(H_2O@V_{18}O_{42})$ [16] is made of the same host cage, but accommodates a charge of -12 and does not encapsulate an anion, but a water molecule. Its structure has recently been characterized by Müller et al. [19]. A set of point charges transposed from the Mulliken set used for $Cs_9(X@H_4V_{18}O_{42})$ (+1.54 for V, -0.78 for terminal oxygens, -1.07 for bridging oxygens, 0 for H_2O) produces at the centre of the host cage a lattice potential of +0.929 a.u. The simple superposition of this crystal potential on the value of -1.008 a.u. computed for the isolated $(V_{18}O_{42})^{12-}$ cage now yields a negative value of -0.08 a.u. at the centre of the cage. This result does not really prove that the Schlemper complex could not self-organize around a negatively charged atom since, in such a case, the total charge of the complex ion would be -13 and a different crystal organization would be observed. However, it seems that the potential distribution does not favour in such a case the formation of the complex from an anionic template.

The calculation of the potential distribution in the free $[V_7O_{12}(O_3PH)_6]^-$ host cage already yields a positive value at the centre (+0.06 a.u.). Modelling the $[P(C_6H_5)_4]^+$ counterions by positive charges of +1 located on the P atom yields a lattice potential of +0.256 a.u. A more sophisticated charge distribution (+0.472 on phosphorus, -0.068 , +0.022, +0.022, +0.048, +0.048, +0.060 on phenyl carbons) practically does not modify the potential at the centre (+0.251 a.u.). The electrostatic energy undergone by the guest chlorine ion amounts in this case to +0.32 a.u. [Fig. 15(b, c)]. This value has to be compared with the potential generated on a Cl site by a CsCl cubic crystal environment calculated with the same point charge model (+0.26 a.u.).

The results eventually obtained for the considered host cages confirm that topological factors are sufficient to raise the potential values in the cavity by 0.1 to 0.2 a.u. with respect to the external side. The simple shape of the host therefore has an influence which might be decisive in the thermodynamic balance of the complex formation.

It has been evidenced from structural data, infrared spectra, and also from the pre-edge peak of X-ray absorption spectra that strong covalent or ionic interactions between the guest anion and the positively charged vanadium centers should be ruled out when the charge of the guest is not too high [8,9,12,19,55]. There are exceptions such as $Na_6[(F\cdots F)@H_6V_{12}O_{30}] \cdot 22H_2O$ for which strong V–F contacts (2.17 Å) have been observed [8]. However, most guest ions with a single negative charge give the impression of hovering freely in the accessible region of the host cavity. This lack of directional, orbital-driven interaction between the guest ion and

Fig. 15. Maps of the electrostatic potential computed for the host cages $(H_4V_{18}O_{42})^{8-}$ (a) and $[V_7O_{12}(O_3PR)_6]^-$ (b, c) in the presence of a charged sphere of diameter 20 Å reproducing the potential generated by the crystal at the centre of the host cage [+0.632 a.u. for $Cs_9(H_4V_{18}O_{42}Cl)$ assuming a set of point charges deduced from the Mulliken population analysis, see Table 4; +0.256 a.u. for $(Ph_4P)_2(V_7O_{12}(O_3PPh)_6Cl)$]. (a) $(H_4V_{18}O_{42})^{8-}$, plane containing eight terminal oxygens. (b, c) Two sections of the MEP distribution of $[V_7O_{12}(O_3PH)_6]^-$. Contour interval: 0.02 a.u.

specific metal atoms of the host cage does not preclude the existence of a potential energy for the encapsulated anion. This potential energy, important in some cases, should be traced to the electrostatic field generated by the host cage and by the surrounding crystal. The field generated by the host cage alone is quite isotropic inside the cavity and generates a potential which is generally repulsive toward a guest anion, especially when the charge of the host is high. As first suggested by Müller [12], accounting for the crystal environment generates a favorable environment for the encapsulated guest anion (except in the case of the Schlemper complex), and the magnitude of the resulting potential may in some cases compare to that of ionic crystals. The lack of a significant field gradient inside the cavity and the absence of specific, directional interactions with the metal atoms may explain why the guest molecules give the impression of being loosely attached in the cavity, even though they may benefit from a large potential energy of electrostatic origin.

6.3. Topological criteria for shaping the host cage

It has often been noted that the assembly of the flexible and versatile metal oxide fragments closely followed — and was probably determined by — the shape and symmetry of the small guest molecule [8,9,12,57]. This adaptation is easily exemplified by some typical complexes: atomic guest anions such as X^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) are encapsulated in spherical cages, whereas the linear N_3^- ion generates ellipsoidal cages composed of two fused half-shells arranged in D_{2h} symmetry [9,59]. Replacing N_3^- by the tetrahedral ClO_4^- ion generates a cage made of similar fragments rotated by 90° in order to reflect the tetrahedral symmetry of the guest ion [9]. The planar assembly of two NH_4^+ and two Cl^- ions is surrounded by a flattened cage with formula $\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8$ [43].

As long as covalent, or charge transfer, contributions do not become dominant in the host–guest interaction, another, more subtle, correlation could be emphasized between the topology of the host cage and the MEP distribution of the guest. The most typical example of that correlation is given by comparing the cages which encapsulate anionic and cationic guests. As already noted, the metal oxide cages enfolding atomic anions are convex — or concave if considered from the inside — and generate an isotropic potential allowing the guest atom to hover within the cage. In the “electronically normal” complexes exemplified by Khan’s $[\text{Na}@\text{Mo}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{12}]^{7-}$ system [10,11], the Na^+ ion is encapsulated in an irregular cage in which four triply bridging oxygen atoms break the concavity. Those four atoms have three lone pairs oriented inside the cage, thus inducing a nucleophilic field with tetrahedral symmetry directed towards the sodium atom. A similar host–guest complex in which the sodium guest cation is replaced by two protons was recently characterized by Müller et al. [60].

Local deviations from concavity/convexity are also observed in the host cages encircling strongly polar polyatomic guests. An extreme case is provided by the $(2\text{NH}_4^+, 2\text{Cl}^-)$ guest system [55]. The host cage associated with that fragment of the NH_4Cl ionic lattice is composed of two $\text{V}_5\text{O}_9(\text{PhPO}_3)_4$ perfectly convex, hemispherical subhosts each facing a chlorine atom and connected to each other by

divanadate bridges. The eight oxygen atoms linking the vanadate bridges to the vanadophosphonate subhosts clearly break the convexity of the cage and provide lone pairs directed towards the ammonium cations. The $(\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44})^{4-}$ host associated with the azide ion [9] tends, although less conspicuously, towards a similar distortion. The four doubly bridging oxygens which face the central nitrogen atom of the azide ion define a local curvature close to zero (the sum of the angles around those atoms is equal to 357°) on the metal oxide polyhedron. This existence of such a “flat” region on the host cage can be related to the charge distribution in the N_3^- ion which can be represented in a rather simplistic way by the alternation scheme $\text{N}^-\text{N}^+\text{N}^-$. In that sense, the azide ion behaves as a cation/anion system and the host topology tends to adapt to the local changes in the MEP distribution of the guest molecule by increasing the basicity in the central region of the cage. Note that this adaptation process is distinct from a plain adjustment to the shape of the guest ion. The necessity for the host to adopt an ellipsoidal shape did not require the local planarity of the cage, which is clearly designed to keep the doubly bridged oxygens relatively close to the central nitrogen (3.2 Å) and to generate in the vicinity of this positively charged atom a toroidal region of low potentials.

7. Conclusion

The ab initio determination of the electrostatic potential distributions induced by polyoxometalate clusters provides guidelines allowing us to explain and predict the behaviour of those species in case of an attack from protons or cationic groups. The trend towards a partial or complete reduction of the metal framework in some of those complexes has been evidenced from DFT calculations. This trend already exists in the isolated cluster, and is enhanced by the upward shift of the electrostatic potential generated by the surrounding cations. An equilibrium is eventually reached, resulting in the observed crystal. The calculations stress the influence of the crystal field which shifts the number of electrons which can be accommodated in the metal framework of complex $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ from five to six in the free cluster to eight in the observed crystal and possibly more in a different crystal environment.

The electrostatic potential distribution generated by polyoxometalate host cages sheds some light on the stabilization of inclusion and encapsulation complexes. The electrostatic stabilization of such complexes is operative through a lock and key mechanism between the MEP distributions of the host and of the guest subsystems. For $\text{RCN}^-(\text{V}_{12}\text{O}_{32})^{4-}$ the permanent dipole of the guest molecule favourably interacts with a dipolar field generated inside the host cavity and oriented in the opposite direction. A calculation of the host–guest interaction energy and its decomposition into electrostatic, polarization and charge transfer terms shows that orbital interactions account for 20–37% of the stabilization.

The encapsulation of negatively charged species into negatively charged hosts is favoured by the convex shape of the host which allows the oxygen atom lone pairs to point towards the external side of the cage. This correlation between the topology and the acido-basic character of the host helps our understanding of the template

formation of the host: the vanadium oxide fragments in solution tend to adopt a concave shape in the vicinity of the guest anion in order to maximize the electrostatic potential. The topology of highly charged hosts is not sufficient, however, to stabilize the guest anion. The presence of counteranions generates an upfield shift which appears sufficient in most cases to ensure the thermodynamic stability of the host–guest complex. Finally, an examination of some encapsulation clusters involving more complex guests such as N_3^- or $(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ shows that the host cage tends to adapt not only to the shape of the guest system, but also to its MEP distribution.

Acknowledgements

Calculations were carried out partly on the Cray C98 and on the Cray T3D computers of the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS, Orsay, France), and partly on workstations purchased with funds provided by the DGICYT of the Government of Spain and by the CIRIT of the Generalitat de Catalunya (Grants No. PB95-0639-C02-02 and SGR95-426). We are pleased to thank Professor Nour-Eddine Ghermani for stimulating discussions.

References

- [1] A. Müller, *Nature* 352 (1991) 115.
- [2] V.W. Day, W.G. Klemperer, O.M. Yaghi, *Nature* 352 (1991) 115.
- [3] P.C.H. Mitchell, *Nature* 352 (1991) 116.
- [4] M.T. Pope, *Nature* 355 (1992) 27.
- [5] L. Suber, M. Bonamico, V. Fares, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2030.
- [6] A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 595 (1991) 251.
- [7] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Stammler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2539.
- [8] A. Müller, R. Rohlffing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 909.
- [9] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlffing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1674.
- [10] M.I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1780.
- [11] M.I. Khan, Q. Chen, J. Salta, C.J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1880 and references cited therein
- [12] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2328.
- [13] V.W. Day, W.G. Klemperer, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5959.
- [14] W.G. Klemperer, T.A. Marquart, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 49.
- [15] W.G. Klemperer, T.A. Marquart, O.M. Yaghi, *Mater. Chem. Phys.* 29 (1991) 97.
- [16] G.K. Johnson, E.O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3645.
- [17] G. Huan, M.A. Greaney, A.J. Jacobson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 26.
- [18] A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1721.
- [19] A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlffing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5239.
- [20] J. Livage, L. Bouhedja, C. Bonhomme, M. Henry, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Proc.*, 457 (1997) 13.
- [21] Y.D. Chang, J. Salta, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 325.

- [22] W.G. Klemperer, T.A. Marquart, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 49.
- [23] V.W. Day, W.G. Klemperer, D.J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2991.
- [24] J.S. Murray, K.D. Sen (Eds.), *Molecular Electrostatic Potentials, Concepts and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [25] W.G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3544.
- [26] J.Y. Kempf, M.-M. Rohmer, J.-M. Poblet, C. Bo, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1136.
- [27] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [28] V.W. Day, W.G. Klemperer, C. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6030.
- [29] C.J. Besecker, V.W. Day, W.G. Klemperer, M.R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4125.
- [30] C.J. Besecker, W.G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7598.
- [31] V.W. Day, W.G. Klemperer, D.J. Main, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2345.
- [32] W.G. Klemperer, D.J. Main, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2355.
- [33] J.M. Maestre, J.P. Sarasa, C. Bo, J.M. Poblet, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3071.
- [34] M.-M. Rohmer, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6959.
- [35] M.J. Wenninger, *Polyhedron Models*, Cambridge University Press, Cambridge, 1971.
- [36] B.B. Karet, Z. Sun, D.D. Heinrich, J.K. McCusker, K. Folting, W.E. Streib, J.C. Huffmann, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6450.
- [37] M.-M. Rohmer, J. Devémy, R. Wiest, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 13007.
- [38] P.S. Bagus, K. Herrmann, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4378.
- [39] P.S. Bagus, K. Herrmann, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1966.
- [40] N. Casañ-Pastor, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10384.
- [41] N. Casañ-Pastor, P. Gomez-Romero, G.B. Jameson, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5658.
- [42] J.N. Barrows, G.B. Jameson, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1771.
- [43] D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, D. Sölter, P. Adler, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1926.
- [44] Q. Chen, C.L. Hill, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2403.
- [45] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [46] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [47] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [48] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [49] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8882.
- [50] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [51] M. O'Keeffe, A. Navrotsky, *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York, 1981.
- [52] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 926.
- [53] Q. Chen, J. Zubietta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2663.
- [54] D. Riou, F. Taulelle, G. Férey, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6392.
- [55] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1192.
- [56] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 588.
- [57] A. Müller, *J. Mol. Struct.* 325 (1994) 13.
- [58] N.E. Ghermani, N. Bouhaida, C. Lecomte, ELECTROS: computer program to calculate electrostatic properties from high-resolution X-ray diffraction. Internal Report URA CNRS 809, Université de Nancy 1, 1992.
- [59] A. Müller, K. Hovemeier, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 779.
- [60] A. Müller, S. Dillinger, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Plass, A. Stammler, R. Haushalter, *Z. Naturforsch. B*, 52 (1997) 1301.

Apéndices

4.1. Configuración electrónica y términos espectrales en los aniones $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$

4.2. Distorsión Jahn-Teller en el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$

4.3. Reducción consecutiva del sistema

$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, donde $n=+3, +2, \dots, 7-$

4.4. Determinación del estado *Broken Symmetry* del singulete de capa abierta en el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$

4.5. Efecto del campo cristalino

4.1. Configuración electrónica y términos espectrales en los aniones $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$

La estructura electrónica de un anión totalmente oxidado como $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es sencilla y puede ser descrita razonablemente bien mediante un método monodeterminantal como son los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. No obstante, aniones con iones paramagnéticos presentan configuraciones con diversos estados asociados que únicamente pueden ser representados por medio de una combinación de determinantes de Slater. Por ejemplo, la configuración fundamental para el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ con simetría T_d es del tipo $e^3t_2^3$ para la que hay 21 términos espectrales asociados. La energía de estos estados no se puede obtener directamente de un cálculo DFT, pero recientemente se han propuesto estrategias para que los métodos DFT puedan también utilizarse para estados multipletes y, en general, a estados excitados. En el capítulo 5 se utilizará la técnica propuesta por Ziegler, Rauk y Baerends, y desarrollada posteriormente por Daul para el estudio del espectro electrónico del anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. En este apéndice nos limitaremos a comparar energías UDFT (unrestricted DFT) con energías de estados multipletes, determinadas con la ayuda del programa STAGEN. Para una descripción más detallada del proceso de cálculo de un término espectral ver capítulo 5.

La energía UDFT para una configuración electrónica representa un cierto promedio de las energías de sus estados asociados. Tal como se ha mencionado, la configuración fundamental del anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ con un ión Co^{III} en un entorno tetraédrico es de alto espín ($S=2$) con una ocupación $e^3t_2^3$. La configuración alternativa de bajo espín $e^4t_2^2$ ($S=1$) aparece a 0.51 eV por encima de la de alto espín. Obviamente nos podemos preguntar, si esta diferencia de energía calculada a nivel UDFT proporciona una idea, aunque sea aproximada, de la diferencia entre los estados de alto y bajo espín de la molécula. Una primera respuesta la ofrecen los datos experimentales, que sugieren un estado fundamental quintuplete para el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. Desde un punto de vista teórico no se puede todavía abordar el estudio de estos compuestos mediante cálculos de interacción de configuraciones, por lo que el método de la combinación de determinantes es una alternativa computacionalmente viable.

La tabla 4.1. contiene la energía de los 21 términos espectrales relacionados con la configuración $e^3t_2^3$. Dos conclusiones emergen de los datos de esta tabla: 1) El quintuplete de simetría E es el término de menor energía en total acuerdo con la proposición experimental y 2) que en un rango de energía pequeño

hay un número elevado de estados. Para la configuración de bajo espín también se obtiene que el estado de mayor multiplicidad, en este caso un 3T_1 , es el estado fundamental. Un estudio similar para diversas configuraciones de los aniones con carga 6- y 7- sugieren un comportamiento parecido. De especial interés son los valores de la tabla mencionada, que indican, que para todas las configuraciones analizadas, las energías UDFT proporcionan valores razonablemente comparables a las diferencias entre los términos espectrales fundamentales.

¿Se puede extender la conclusión anterior a cualquier anión, sean quienes sean los iones presentes en su interior y de la posición que ocupen? En otras palabras, podemos afirmar a partir de los valores de la tabla 4.1 que el método UDFT da una buena descripción de los polioxometalatos independientemente de los iones involucrados. No tenemos aún una respuesta clara a esta pregunta pero todo parece sugerir que cuando la estructura de Keggin – o la de aniones derivados de éste – contenga iones con afinidad electrónica parecida, aparece una fuerte competición entre los orbitales de los diferentes iones por los electrones de los iones metálicos y, por consiguiente, la descripción UDFT puede que no sea suficiente. En este caso, habrá sin duda, que recurrir a métodos multiconfiguracionales.

Finalmente, queremos resaltar los resultados obtenidos para el anión con carga 7-, para el que se han determinado energías asociadas a las siguientes situaciones de reducción del anión $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ con carga 6-:

- $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ 1e; ion cobalto con estado de oxidación II y 1 electrón adicional deslocalizado entre los doce átomos de wolframio.
- $\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}$; se reduce el ion cobalto.
- $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}$ 1e; similar al caso 1, pero con el electrón azul en un orbital de energía superior.
- $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}$ 2e; ion cobalto con estado de oxidación III y 2 electrones deslocalizados entre los doce wolframios.

Las energías calculadas claramente indican que la formación de la especie $\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}$ es energéticamente muy desfavorable y que en una estructura tipo Keggin, un ion cobalto (II) en la posición central difícilmente se podrá reducir a cobalto (I), especialmente si tenemos en consideración que los molibdatos son más fácil de reducir que los wolframatos y que en consecuencia se obtendría un comportamiento parecido para el compuesto $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_{12}$.

Polioxometalato	Configuración	UDFT (eV)	Términos espectrales (eV)
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	$e^3 t_2^3$	0.0	0.0 (^5E), 0.98 (^3E), 1.04 ($^4\text{A}_2$), 1.12 (^3E), 1.19 ($^3\text{A}_1$),, 2.48 ($^1\text{T}_1$)
	$e^4 t_2^2$	0.51	0.30 ($^3\text{T}_1$), 0.89 ($^1\text{T}_2$), 1.07 (^1E), 1.94 ($^1\text{A}_1$)
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	$e^4 t_2^3$	0.0	0.0 ($^4\text{A}_2$), 1.38 ($^2\text{T}_1$), 1.49 (^2E), 2.38 ($^2\text{T}_2$)
	$e^3 t_2^4$	1.01	0.88 ($^4\text{T}_2$), 1.36 (^2E), 1.70 ($^4\text{T}_1$), 1.80 ($^2\text{A}_1$), 1.88 ($^2\text{T}_1$),, 3.46 (^2E)
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	$e^4 t_2^3 e^1_{(w)}$ $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1e$	0.0	0.0 (^5E), 0.01 (^3E), 0.98 ($^3\text{A}_1$, $^3\text{A}_2$, ^3E), 0.99 ($^1\text{A}_1$, $^1\text{A}_2$, ^1E),, 1.87 ($^1\text{T}_1$)
	$e^4 t_2^4$ $\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}$	0.78	0.95 ($^3\text{T}_1$), 1.52 ($^1\text{T}_2$), 1.75 (^1E), 2.60 ($^1\text{A}_1$)
	$e^4 t_2^3 t_1^1_{(w)}$ $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12} 1e$	0.32	0.30
	$e^4 t_2^2 e^2_{(w)}$ $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12} 2e$	1.44	1.06 ($^5\text{T}_2$), 1.07 ($^3\text{T}_2$), 1.08 ($^1\text{T}_2$), 1.16 ($^3\text{T}_1$, $^3\text{T}_2$),, 2.94 ($^1\text{A}_1$)

Tabla 4.1. Diversas configuraciones electrónicas, energías *unrestrictedDFT* y términos espectrales en los aniones $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, y $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$.

4.2. Distorsión Jahn-Teller en el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$

En el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, tanto la configuración fundamental ($e^3t_2^3$) como la primera excitada ($e^4t_2^2$), pueden presentar distorsiones de tipo Jahn-Teller (J-T). La degeneración de los orbitales e y t_2 se puede romper mediante un simple alargamiento o achatamiento del tetraedro, tal como muestra la figura 4.2.

Para el cálculo de la energía de estabilización asociada a la distorsión J-T se ha seguido la estrategia sugerida por Daul¹ y colaboradores, basada en conseguir energías consistentes para varios puntos de la superficie potencial adiabática asociada con las distorsiones J-T del anión. Para llevarla a cabo, es necesario calcular para cada conformación D_{2d} el valor de mínima energía y compararla con la de la estructura nuclear en T_d , pero teniendo la función de onda simetría electrónica D_{2d} . Tal como remarcan Daul y colaboradores para el sistema VCl_4 , no tiene sentido comparar directamente la energía de la configuración a_1^1 o b_1^1 calculada en simetría D_{2d} con la e^1 calculada en la simetría T_d . Por otra parte, dadas las pequeñas diferencias de energía que se dan en estas deformaciones, el parámetro que controla la precisión de las integrales fue aumentado a 6.0 (estándar=4.5) y la precisión en la convergencia se requirió más estricta.

Los cálculos así efectuados dan para la forma tetraédrica alargada $b_1^2a_1^1$ ($b_2^1 e^2$) una estabilización de 442 cm^{-1} , frente a los 474 que presenta el tetraedro achatado $a_1^2b_1^1$ ($b_2^1 e^2$). Las desviaciones de los ángulos tetraédricos α y β , en ambos casos, no superan los 3° , y la variación en la longitud de la distancia $\text{Co-O}_{\text{tetra}}$ los 0.004 Å, describiéndose en la figura 4.2.

¹ Bruyndonckx, R.; Daul, C.; Manoharan, P. T., Deiss, E. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4251.

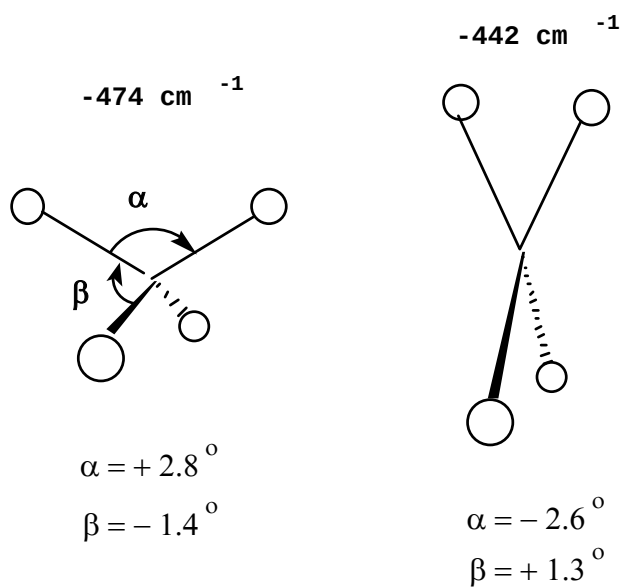


Figura 4.2. Formas achatadas y alargadas en la distorsión Jahn-Teller del tetraedro $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ en el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.

Las pequeñas distorsiones geométricas y energéticas de nuestros resultados están en concordancia con las recientes determinaciones de rayos X y señales espectroscópicas de RMN, que confirman que la distorsión Jahn-Teller es mínima. La distorsión y el estudio de Jahn-Teller para la configuración excitada $e^4t_2^2$ también se llevó a cabo, no superando en estabilidad global a la de la configuración fundamental.

4.3. Reducción consecutiva del sistema $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, donde $n=+3, +2, \dots, 7-$

Para llevar a cabo la reducción sistemática del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, se efectuó una secuencia en varias etapas:

- A partir del anión totalmente oxidado $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ de simetría T_d se añadieron dos unidades $(\text{VO})^{3+}$ a las distancias experimentales, efectuándose un cálculo puntual para el sistema global de carga 3+ (sin electrones d).
- Se efectuaron cálculos puntuales *restricted*, añadiendo sucesivamente 0, 1, 2,...hasta 10 electrones, dando origen a una primera curva similar a la Fig.4 art.4.2, localizándose el mínimo entre las cargas 2- y 3-. Hay que mencionar que en un principio los orbitales $22b_1$ y $22a_2$ fundamentalmente centrados en los átomos de vanadio son más estables que los $36a_1$ y $57e$ básicamente localizados sobre molibdenos. Una representación energética de los orbitales del ión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3+}$ puede verse en la Fig. 11a de la publicación nº 4 (Coordín. Chem. Rev).
- Cada configuración se optimiza y se observa una inversión entre los orbitales más bajos de molibdeno y vanadio.
- Determinación de la configuración de menor energía para cada ion a nivel UDFT.

<u>Configuración</u>	<u>Energía/eV</u>	<u>relativa/eV</u>
$(36a_1)^2 (57e)^0 (22b_1)^2 (22a_2)^2 (*)$	-469.99	2.06
$(36a_1)^2 (57e)^4$	-471.91	0.14
$(36a_1)^2 (57e)^2 (22b_1)^2$ triplete	-471.46	0.59
$(36a_1)^2 (57e)^3 (22b_1)^1$ triplete	-472.05	0.00

(*) configuración inicial a partir de la estructura optimizada para el cluster totalmente oxidado

y para el cluster 5- otras tres nuevas posibilidades, situándose el mínimo a 0.52 eV más estable de su posible competidor:

<u>Configuración</u>	<u>Energía/eV</u>	<u>relativa/eV</u>
$(36a_1)^2 (57e)^2 (22b_1)^2 (22a_2)^2$ triplete (*)	-461.43	1.41
$(36a_1)^2 (57e)^4 (22b_1)^1 (22a_2)^1$ triplete	-462.84	0.0
$(36a_1)^2 (57e)^4 (22b_1)^2$	-462.32	0.52
$(36a_1)^2 (57e)^4 (22b_1)^0 (22a_2)^2$	-461.69	1.15

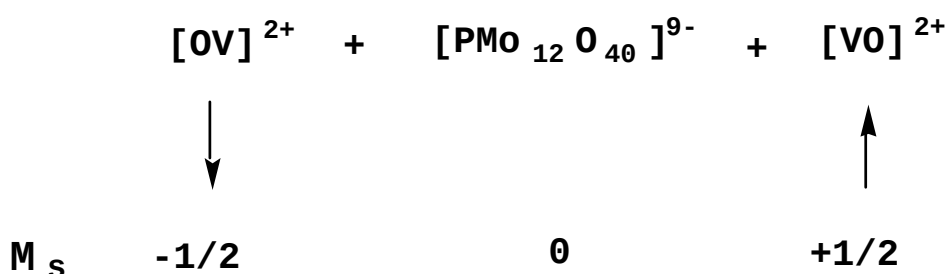
(*) configuración inicial

Los resultados de la reducción sucesiva están presentados en la Fig.4 art.4.2, donde constatamos que el mínimo se mantiene entre la carga 2- y 3-. Es interesante hacer notar que el primer descenso de 3+ a carga 0 es muy fuerte dada la alta tendencia de un catión a aceptar un electrón y a partir del cluster con carga cero aparece un valle de amplia concavidad, que sugiere que el sistema sigue admitiendo electrones, sin variar significativamente su energía. Es razonable que no se llegue a reproducir el mínimo en la carga 5-, ya que no se ha tenido en cuenta la estabilización adicional que produce el campo cristalino.

Otra conclusión interesante es que en el anión 5- se confirma la predicción efectuada por Hill, hallando que los ocho electrones se han repartido de forma que dos van a orbitales d de los vanadios y los otros seis ocupan orbitales deslocalizados entre los molibdenos.

4.4. Determinación del estado *Broken Symmetry* del singulete de capa abierta en el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$

La configuración fundamental del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ es de capa abierta con los orbitales $22b_1$ y $22a_2$ prácticamente degenerados. El estado triplete asociado a esta configuración se calculó directamente mediante el procedimiento *unrestricted*. La energía aproximada del singulete de capa abierta se obtuvo utilizando la aproximación de *Broken-Symmetry* (BS). En el caso concreto del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$, la función de onda con un electrón α localizado sobre un vanadio y un electrón β localizado sobre el otro vanadio se determinó mediante un cálculo por fragmentos. La molécula se consideró como la superposición de los tres fragmentos:



El proceso requiere la determinación de densidades electrónicas para los fragmentos $[\text{VO}]^{2+}$ con espines α y β , y para la estructura de Keggin con seis electrones sobre los centros metálicos con $M_s=0$. Posteriormente a partir de las densidades de los tres fragmentos se determina la energía del estado BS que se encontró a 379 cm^{-1} por encima del triplete, efectuándose los cálculos en la geometría del triplete.

Una comprobación de las polarizaciones correctas podemos obtenerla al verificar la naturaleza de los orbitales moleculares. Por ejemplo, para el O.M. $43a_2$, que es el HOMO doblemente ocupado, la composición para el espín α es $[77.43\% (\text{VO}) \text{ fragmento } (+1/2) + 7.5\% \text{ anión } [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}]$, mientras que para el espín β es $[77.43\% (\text{VO}) \text{ fragmento } (-1/2) + 7.5\% \text{ anión } [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}]$. Realizando los cálculos en la geometría optimizada del estado pseudosingulete el procedimiento es idéntico, resultando que esta diferencia de energía se reduce a 269 cm^{-1} . Estos resultados sugieren un acoplamiento ferromagnético de los dos electrones.

4.5. Efecto del campo cristalino

Ya hemos mencionado que un polioxoanión es únicamente estable en presencia de un campo externo que lo estabilice. En estado sólido los contraiones ejercen sobre el anión un campo eléctrico que estabiliza la energía de todos los electrones del sistema lo cual se traduce, como veremos, en una drástica reducción de la energía de los orbitales moleculares del cluster. Se siguieron dos procedimientos para simular este efecto.

El primero fue propuesto por Benard y colaboradores, y usado en el estudio de las distribuciones del potencial electrostático en polioxoaniones². Comentado ampliamente en el capítulo de basicidad, sólo me referiré en este apartado al procedimiento seguido para el cálculo del potencial electrostático en el centro del polioxoanión. A partir de la estructura cristalina proporcionada por la base de datos CSD se procede de la forma siguiente:

1) Se escoge un sistema que contenga nuestra molécula a estudiar. En nuestro caso la celda unitaria contenía parcialmente dos aniones $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ y diez cationes $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^{3+}$, contabilizando en total 344 átomos.

2) Se calculan las coordenadas de todos los átomos a partir de las coordenadas de la celda unitaria, utilizando para ello los vectores desplazamiento propios de la sustancia. El programa escrito a tal efecto genera las coordenadas, sumando a los átomos iniciales los vectores de desplazamiento en las tres direcciones del espacio.

3) Una vez generadas las coordenadas de todos los átomos, se asigna a cada átomo una carga, menos a los del anión central. Los valores de las cargas se obtienen mediante el análisis de la población de Mulliken, del anión y del catión por separado que están presentes en la sustancia. Para tener un sistema global neutro, el sumatorio de todas las cargas del entorno ha de ser igual y de signo contrario al anión central objeto de estudio.

4) Asignadas las cargas, se calcula el potencial mediante la expresión:

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{d_j}$$

En este caso, la celda unidad contiene dos aniones, por lo que hubo que calcular el potencial generado sobre cada uno. Se fueron reproduciendo los entornos sucesivos hasta conseguir la constancia en el potencial generado por el conjunto de cargas en el anión. El potencial calculado en el centro de los dos aniones en sucesivas capas se recopila en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Secuencia de la reproducción de los entornos sucesivos de la celda unitaria del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$.

	3x3x3	5x5x5	7x7x7	9x9x9	11x11x11	13x13x13
anión 1	0.5063	0.5122	0.5137	0.5144	0.5147	0.5149
anión 2	0.3867	0.3912				0.3932

Visto los dos resultados se optó como primera prueba el más bajo de 0.393 u.a. A partir de estos valores, creando una esfera de 96 cargas puntuales de radio 20 Å alrededor del anión, de forma que reproduzca este potencial en su centro, logramos realizar la curva con el mínimo para la carga de 6-. Es importante mencionar que las energías de los orbitales decrecen fuertemente, pero los intervalos entre ellas son los mismos que en el sistema aislado.

El segundo procedimiento toma como base de trabajo la propia geometría experimental. Con el cluster distorsionado se efectúa previamente un cálculo puntual triplete unrestricted, evidentemente sin simetría, resultando una B.E. de -451.14 eV, con un incremento energético de 11.7 eV, atribuidos a la energía necesaria para deformar el anión. Es notable mencionar que las energías relativas entre los orbitales se han mantenido prácticamente constantes, siendo 0.57 eV la diferencia HOMO-LUMO, comparada con 0.50 en el simétrico D_{2d} .

Como segundo paso se introduce un campo eléctrico creado por catorce cargas puntuales de valor +5/14, localizadas en el centro de masa de los contraiones más próximos. Mantenemos la

² Bladeau, J. P.; Rhomer, M-M.; Bénard, M.; Ghermani, N. E. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie II Fascicule C Chimie*, **1998**, 1(5-6), 319.

electroneutralidad del sistema, pero el campo creado no es isotrópico. Así para el P 0.351 u.a., valores medios de 0.35 para los Mo y V, 0.34 para los O_{term} de los Mo y 0.35 para los O_{term} de los V.

Al efectuar el cálculo puntual sobre el triplete 5-, teniendo en cuenta el campo eléctrico, el sistema se estabiliza en 47.06 eV (B.E.= -498.21 eV), pudiéndose ver en la figura 4.5.1 la estabilización de los orbitales sin simetría, valores entre paréntesis, y la constancia en la diferencia HOMO-LUMO de 0.58 eV.

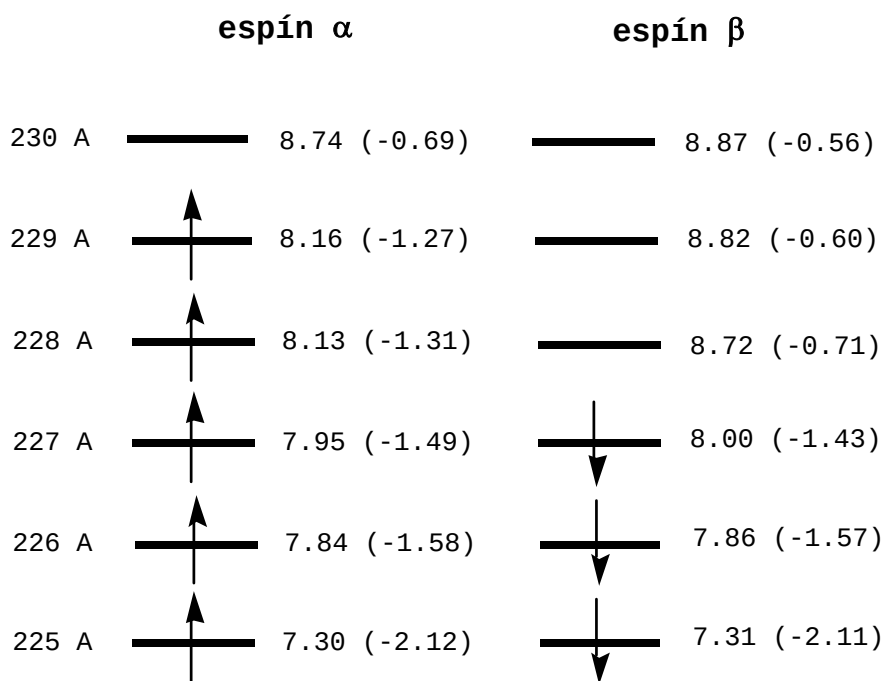


Figura 4.5.1. Estabilización de los orbitales del anión $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ al someterlo a un campo eléctrico creado por catorce cargas puntuales, situadas en el centro de masa de los contraiones más cercanos.

Los resultados de los cálculos para el triplete 5-, dobles 4- y 6-, reflejan la especie observada experimental del anión 5-. El mínimo se encuentra a 2.85 y a 0.56 eV, esquematizándose en la figura 4.5.2.

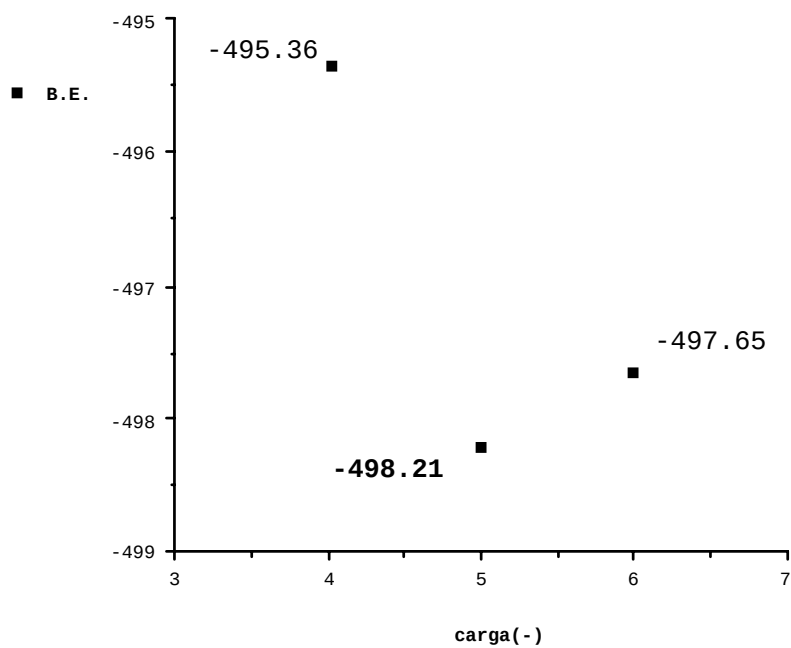


Figura 4.5.2. Cálculos energéticos para el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, sometido a un campo eléctrico creado por catorce cargas puntuales situadas en el centro de masa de los contraiones.

Tal resultado puede ser evidentemente casual, pero podemos estar en vías de una buena aproximación a la resolución de la introducción del campo cristalino y aproximarnos a la descripción del sistema real.

Capítulo 5

Espectro electrónico del anión α -Keggin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$

5.1. Introducción

Este último capítulo se ha dedicado a describir el estudio teórico del espectro electrónico de absorción del polioxometalato $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ con estructura α -Keggin. En la espectroscopia, al realizar transiciones electrónicas desde un estado fundamental a un posible estado excitado, se requiere caracterizar un estado concreto o varios de una posible configuración de un sistema iónico o molecular. En consecuencia, podemos tener una evaluación indirecta de la cualidad de nuestra función de onda, es decir, disponemos de un test al confrontar nuestro sistema teórico con la realidad experimental de los datos espectroscópicos. La participación y contribución de los orbitales moleculares a la hora de confeccionar un término o estado será fundamental en el resultado de la energía del estado en cuestión.

La elección del polioxometalato de α -Keggin de Co^{II} , $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, fue debida a la enorme bibliografía existente en torno a este complejo. Como ya hemos mencionado en el capítulo 4, Weinstock¹ nos informa que el sistema $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-} / [\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ha generado, tan sólo en la teoría de Marcus de la transferencia electrónica, más de 50 publicaciones. Así mismo, el complejo del ion Co^{II} ($3d^7$, $S=3/2$) resulta también interesante, ya que datos de resonancia de espín electrónico de complejos de alto espín son relativamente pocos, comparados con los complejos de bajo espín. Desde el punto de vista histórico, merece la pena mencionar la controversia que supuso la determinación de la coordinación del ion central de Co. En 1957 Shimura y colaboradores² en base a datos espectroscópicos, concluyeron que los iones Co^{2+} y Co^{3+} están coordinados tetraédricamente en los complejos tungstocobaltatos, frente a otros investigadores que pronosticaban una coordinación octaédrica.

Mostraremos en este capítulo que la teoría del funcional de la densidad puede ser también un instrumento valioso para resolver y asignar las transiciones del espectro experimental de una molécula compleja. Desde el punto de vista teórico, éste es el primer intento de usar los métodos DFT para interpretar el espectro electrónico de un anión α -Keggin. Para ello nos basamos en el método sumativo y utilizamos como herramienta fundamental la estrategia desarrollada por Daul.

5.2. El método sumativo

Trabajos previos de Messmer y Salahub³ y más tarde, en 1977, Ziegler y colaboradores⁴ muestran como los estados multipletes de espín pueden resolverse por el método sumativo, que está basado en el hecho de que la energía de un multiplete puede ser a menudo expresada como una suma ponderada de las energías de simples determinantes. Las ponderaciones son obtenidas por consideraciones simétricas. Hay que mencionar no obstante, que este método es general y extensivo a cualquier metodología, aplicándolo en nuestro trabajo con DFT.

Así, para una configuración determinada, todas las energías de sus posibles determinantes no redundantes deben de ser halladas a partir de un único conjunto de orbitales. Este se consigue realizando un cálculo de espín *restricted* sobre un estado artificial, en el que los orbitales individuales de una representación ocupada parcialmente están igualmente ocupados, con números fraccionarios si es necesario. Este estado artificial se le denomina AOC, configuración ocupada promedio. Estos orbitales se hacen autoconsistentes, y son usados más tarde, sin dejarlos relajar (mediante una sola iteración), en la obtención de las energías de los determinantes, mediante cálculos *unrestricted* con ocupaciones α y β apropiadas. Debe hacerse notar que la energía del AOC no es un promedio de las energías de los estados de una configuración dada.

Más tarde, Daul⁵ efectúa una extensión sistemática de dicho método desarrollando un conjunto de programas que explotan la simetría. En el apéndice 5.1 se muestra la aplicación del formalismo de los simples determinantes en un ejemplo singulete-triplete.

Esta técnica fue utilizada por Dickson y Ziegler,⁶ con metodología DFT, en el estudio del espectro electrónico del MnO_4^- , con resultados excelentes al compararlos con las bandas experimentales. En nuestro trabajo, a diferencia del propuesto por Ziegler y colaboradores, *la distorsión producida por el efecto Jahn-Teller juega un papel fundamental*. También realizaron alguna aproximación entre términos para no calcularlos; en concreto los términos $^1\text{T}_2$ fueron aproximados a $^3\text{T}_2$.

Como ejemplos concretos, Daul aplica esta estrategia⁷ a complejos de metales de transición de Ru^{2+} y Cr^{3+} , tanto en su estado fundamental como en sus estados excitados y a diferentes compuestos tetraoxo de metales de transición.⁸ Rosa y colaboradores⁹ lo emplean en un cluster de compuestos organometálicos $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

5.3 Espectro de absorción electrónica de polioxometalatos

En los polioxoaniones de Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$, **sin electrones azules**, aparece una característica intensa banda de absorción en el ultravioleta próximo en el intervalo 200-350 nm, y tradicionalmente ha sido asignada a las transiciones de transferencia de carga de los oxígenos a los orbitales vacíos de los metales de la caja.¹⁰ La posición de esta banda es independiente del heteroátomo central, y en concreto en los tungstatos oxidados está centrada aproximadamente en 260 nm (38000 cm^{-1}),¹¹ según puede apreciarse en la figura 5.1. En otros trabajos,¹² con $[Al^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$ y $[Zn^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$, se ha confirmado que la transición de la transferencia de carga dentro de la red del $W_{12}O_{36}$, es independiente de si el átomo central X es un metal de transición o no. Esta banda a su vez, es la terminal de una de absorción aún mayor con un máximo en 50000 cm^{-1} .

Para ver esta película, debe
disponer de QuickTime™ y de
un descompresor Photo - JPEG.

Figura 5.1. Espectro UV de sales de tetrabutilamonio de heteropolianiones $MW_{12}O_{40}$ en solución de acetonitrilo, $M= Cu^{II}, Fe^{II}, Co^{II}$ y H_2 (figura extraída de la referencia 20, pg. 2985).

Experimentalmente se observa que en los polioxometalatos **reducidos azules** la banda anterior disminuye y al mismo tiempo aparecen nuevas bandas en el visible y en el infrarrojo cercano (figuras 5.2 y 5.3). Estas nuevas bandas se atribuyen a una transferencia de carga entre valencias, observándose que la intensidad de las nuevas es proporcional al número de electrones añadidos. Los experimentalistas¹⁰ introducen un simple modelo en el que los electrones en la reducción entran en el mismo conjunto de orbitales vacíos metálicos. Así por ejemplo, en los polioxometalatos de Keggin $[XW^VW_{11}O_{40}]^{n-}$ y $[XW_2^VW_{10}O_{40}]^{n-}$, que son los azules $XW_{12}1e$ y $XW_{12}2e$, se observan tres bandas de absorción que también son independientes del heteroátomo central X. Del infrarrojo al visible, encontramos el máximo de la primera banda en 8-10 kK (1250-1000 nm), la segunda en 13-16 kK (769-625 nm) y la tercera en 20 kK (500 nm), como podemos ver en la figura 5.3.

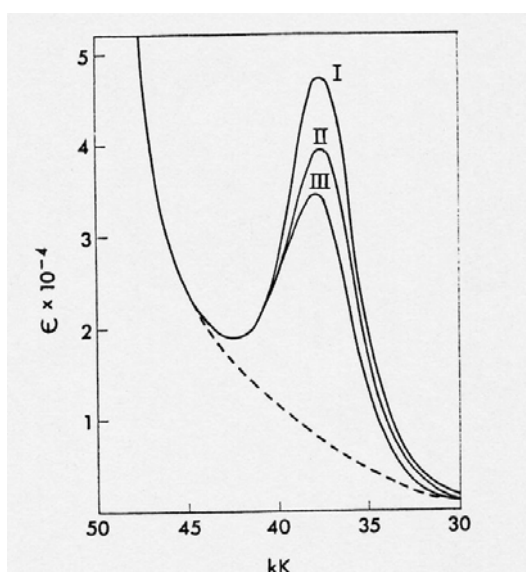


Figura 5.2. Variación en intensidad de la banda 38000 cm^{-1} del $[PW_{10}O_{40}]^{3-}$ bajo reducción, (I, anión oxidado; II, 1 electrón azul; III, 2 electrones azules) (figura extraída de la referencia 11a, pg. 663).

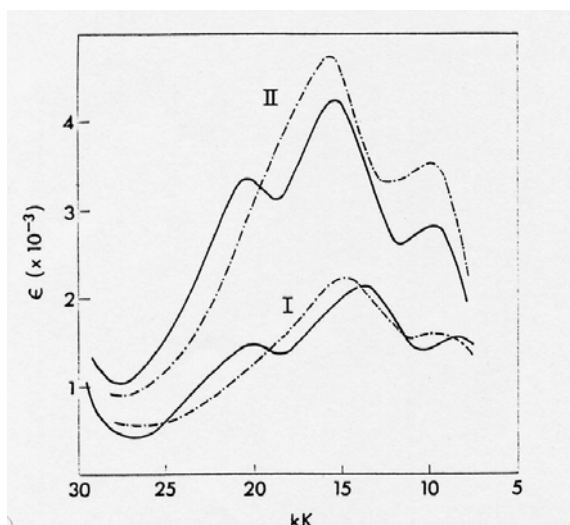


Figura 5.3. Espectro de absorción de heteropolioxometalatos azules en la región visible-IR: I, 1 electrón azul; II, 2 electrones azules en PW_{12} (—) y en $Co^{II}W_{12}$ (---)(figura extraída de la referencia 11a, pg. 663).

Estas bandas en la posterior reducción con otro electrón aumentan en intensidad, pero apenas sus centros se desplazan en 1-2 kK. La primera es atribuida a la transferencia de carga inter-valencia, ya que aparece en todos los polioxoaniones homonucleares $W^V \rightarrow W^{VI}$, $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$ y $V^{IV} \rightarrow V^V$. La segunda es la más característica del espectro y en su asignación hay varias alternativas. Se han propuesto transiciones entre átomos metálicos “intra y extra”,¹³ según estén conectados los grupos MO_6 por una arista o por un vértice; otros autores¹⁴ se basan en la estricta simetría C_{4v} que poseen los átomos metálicos en los polioxometalatos $[M_6O_{19}]^{n-}$, frente a los de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$ y estructuras $[W_{10}O_{30}]^{n-}$ (estos últimos presentan las dos primeras bandas, mientras que la estructura de Lindqvist no presenta la segunda), y una tercera propuesta,¹⁵ para asignar la segunda banda, se basa en asignar un grupo cromóforo al conjunto triangular de tres octaedros MO_6 unidos por un vértice común presentes en la estructura de Keggin.

La tercera banda no es observada en todos los polioxometalatos azules y algunas veces está enmascarada por la segunda. Se argumenta¹⁶ que no es producida por una transición entre valencias, ya que no está afectada su intensidad por el grado de reducción del polioxometalato.

El grado de protonación de los aniones afecta al espectro, así como la estructura del polioxometalato en la intensidad de las bandas, y en general el espectro llega a ser más intenso en la secuencia: $[M_6O_{19}]^{n-} < \alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-} < \beta-[XM_{12}O_{40}]^{n-} < \alpha,\beta-[X_2M_{18}O_{62}]^{n-} < [W_{10}O_{32}]^{5-}$.

5.4. Espectro electrónico de absorción del polioxometalato $\alpha-[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ de Keggin

Se propone a continuación la secuencia cronológica del estudio por diversos investigadores del espectro del polioxometalato de Keggin de Co^{II} :

1956.- Los heteropolianiones conteniendo $Co(II)$ o $Co(III)$ son investigados por Baker y Mc. Cutcheon.¹⁷

1957.- Schimura y Tsuchida¹⁸ establecen mediante estudios espectroscópicos que el metal se encuentra en el centro de un tetraedro, y describen por primera vez el espectro de absorción de los complejos $[Co^{II}(O^{2-})_4]$ y $[Co^{III}(O^{2-})_4]$. Establecen la serie espectroquímica para los ligandos tetracoordinados de los complejos de $Co(II)$: O^{2-} (heteropoliwolframatos), NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- . Asignan al heteropolianión estudiado la fórmula $[Co^{II}O_4W_{12}O_{38}]^{10-}$ o $[Co^{II}O_4W_{12}O_{36}]^{6-}$, en contraposición a Baker que plantea una estructura octaédrica $[Co^{II}O_6W_{12}O_{36}]^{10-}$.

1967.- Wood y Remeika¹⁹ publican el espectro óptico de absorción de los tetraédricos Co^{3+} y Co^{2+} en cristales de alta pureza de Y_3FeO_{12} , $Y_3Al_5O_{12}$ y $Y_3Ga_5O_{12}$, *garnets*. En concreto, para el tetraédrico Co^{2+} asignan las transiciones y bandas siguientes:

$${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2 \quad 4600 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1 (F) \quad 7300 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1 (P) \quad 16500 \text{ cm}^{-1}$$

1981.- Nomiya, Miwa, Kobayashi y Aiso²⁰ aportan datos espectroscópicos en disolución acuosa de los polioxometalatos $MW_{12}O_{40}$ ($M = Cu^{II}, Fe^{III}, Co^{II}$). En particular, para el Co^{II} asignan las transiciones y bandas siguientes:

$${}^4A_2 (F) \longrightarrow {}^4T_1 (F) \quad 7.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 (F) \longrightarrow {}^4T_1 (P) \quad 16 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

y debido a que la banda cercana al IR exhibe una estructura muy fina, *proponen un efecto Jahn-Teller en el estado excitado*.

1985.- Kojima y Matsuda²¹ presentan el espectro de absorción de Co(III) y Co(II) en cristales simples de los compuestos con estructura de Keggin $K_5[Co^{III}W_{12}O_{40}].nH_2O$ y $K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}].mH_2O$, medidos a 77 K. También lo observan en solución acuosa e interpretan el espectro en base a la teoría del campo cristalino.

El espectro del polioxometalato de Co(II), visualizado en la figura 5.4, presenta cuatro bandas centradas aproximadamente en 5000 (débil), 7900, 16000 y 26000 cm^{-1} . Además, también existen bandas muy fuertes a 38000 y 50000 cm^{-1} .

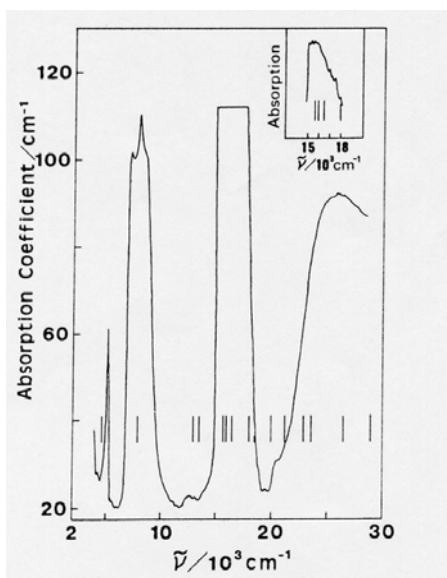


Figura 5.4. Espectro de un cristal simple de $K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}].mH_2O$ a 77 K (figura extraída de la referencia 21, pg. 824).

Estos autores resuelven el espectro asignando a la primera banda débil los picos producidos vibracionalmente por el agua. También matizan que la transición prohibida $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4F)$, calculada a 4600, allí está enmascarada. La segunda es atribuida a la transición $\rightarrow ^4T_1(^4F)$. En la tercera se asignan diversas transiciones prohibidas por el espín ($\rightarrow ^2A_2, ^2E$, etc.) y la bielectrónica $\rightarrow ^4T_1(^4P)$ (calculada a 15730). La cuarta a 26000 son transferencia de carga entre los átomos de oxígeno y el ion central Co(II). Además, para las transferencias de carga dentro de la caja $W_{12}O_{40}$ proponen 38000, 45450 y 50000 cm^{-1} .

1987.- Kojima y colaboradores²² observan el espectro del campo ligando de los complejos de $K_3H_2[Co^{III}W_{12}O_{40}].16H_2O$ y $K_4H_2[(Co^{II}, Zn^{II})W_{12}O_{40}].nH_2O$ en cristales simples, a varias temperaturas por

encima de 1.4 K y asignan la simetría D_2 . Del análisis del espectro RSE concluyen que el tetraedro $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ de simetría D_2 está aplanado y ligeramente desviado del eje de simetría. Concretamente, en el complejo $\text{Co}(\text{II})$ para la transición ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{F})$ en simetría T_d , que al descender a simetría D_2 origina las bandas ${}^4\text{B}_1 \rightarrow {}^4\text{A}$, (${}^4\text{B}_2$, ${}^4\text{B}_3$), proponen 7258 y el intervalo 8165-8800 cm^{-1} . Para la transición en T_d ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{P})$, no pueden separar las componentes en D_2 y asignan el intervalo de bandas 15200-18041 cm^{-1} .

5.5. El complejo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$

Para poder obtener un test fiable y consistente del trabajo que se proponía realizar, se llevó a cabo previamente el estudio del espectro electrónico del anión tetracloruro de $\text{Co}(\text{II})$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$. Este complejo posee idéntica simetría T_d que la del polioxometalato, el ion central se encuentra en el mismo estado de oxidación, y por la gran cantidad de trabajos teóricos y determinaciones experimentales que se han llevado a cabo con él.

Los complejos tetraédricos de $\text{Co}(\text{II})$ han sido objeto de numerosos estudios desde hace aproximadamente cuarenta años. No obstante, los trabajos experimentales efectuados por Hipps y Mazur²³ fueron fundamentales en la asignación de las bandas obtenidas por espectroscopia Raman, infrarrojo y efecto túnel a las transiciones electrónicas de los complejos de cobalto (II). Sus conclusiones más importantes podemos resumirlas en:

- las primeras dos transiciones electrónicas en el tetracloruro de cobalto (II) tetraetilamonio han sido observadas por espectroscopia de efecto túnel.
- la transición de menor energía ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, prohibida por dipolo eléctrico, es la más intensa observada en el espectro de efecto túnel y se extiende desde 2000 hasta 4100 cm^{-1} (banda centrada en 3000 cm^{-1}).
- la transición permitida por dipolo eléctrico ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ es observada en ambos tipos de espectros túnel y FT-IR, y se localiza en la región de 4450 hasta 7000 cm^{-1} (banda centrada en 5550 cm^{-1}).

Antes, también otros autores habían caracterizado el espectro de absorción del complejo. En la abundante recopilación recogida por Lever,²⁴ cita para la transición del estado fundamental al $^4T_1(F)$ la banda 4780-5100 cm^{-1} o 5400-5490 en sal de Bu_4N . Así mismo, 14300 cm^{-1} hasta el estado electrónico $^4T_1(P)$. También especifica en el espectro de absorción de transferencia de carga, el valor de 42735 cm^{-1} para el término 4T_1 (asignación $t_1 \rightarrow 4t_2$).

Así mismo, las reseñas bibliográficas de Hipps y Mazur^(23b) reúnen los numerosos grupos y trabajos que han abordado hasta 1987 el estudio del tema, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Posteriormente, otros trabajos y métodos teóricos han sido utilizados en el estudio de los complejos de $[\text{Co Cl}_4]^{2-}$.²⁵

5.6. Objetivos concretos

Los pasos seguidos en la aproximación a la resolución del espectro del polioxometalato de Keggin $\alpha\text{-[Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, podemos resumirlos en los siguientes;

- 1) Identificar el término fundamental del polioxometalato $\alpha\text{-[Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.
- 2) Transiciones monoelectrónicas en el polioxometalato. Tipo d-d en el ion Co^{II} y de transferencia de carga. Análogamente para el ion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$.
- 3) Transición bielectrónica ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ en el polioxometalato.

5.6.1. Término fundamental del polioxometalato $\alpha\text{-[Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$

El estudio del término fundamental de la configuración más estable, $e^4t_2^3$, ha sido expuesta en el capítulo 4 apéndice 4.1, resultando un ${}^4\text{A}_2$, de entre los cuatro posibles términos: ${}^4\text{A}_2$, ${}^2\text{T}_1$, ${}^2\text{E}$ y ${}^2\text{T}_2$ (ver Tabla 4.1). Este resultado ha sido contrastado con la evidencia experimental de Acerete y colaboradores,²⁶ que ya asignan este término por estudios de espectroscopia de RMN en disolución. Anteriormente, por estudios espectroscópicos Kojima y colaboradores^{21 y 22} también asignaron el término ${}^4\text{A}$. De esta forma, la energía de este término fundamental nos servirá de referencia para calcular las diferencias energéticas entre las transiciones electrónicas que se llevarán a cabo.

5.6.2. Transiciones monoelectrónicas en el polioxometalato

Hemos comentado anteriormente, en el capítulo 4, la gran estabilidad que proporciona la estructura de Keggin a la existencia de diversos iones con altos estados de oxidación, y además a coordinaciones inusuales con iones como Co^{III} o Cu^{III} . El heteroátomo central X en el complejo $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ puede verse como un ion sometido a un campo de simetría tetraédrica, considerando a la caja $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ como un ligando cuatridentado,²⁰ pudiendo reformularse como $[\text{XO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$. En la figura 5.5 se visualiza la reordenación de los orbitales del ion Co^{II} , al verse sometidos al campo tetraédrico de la caja $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$.

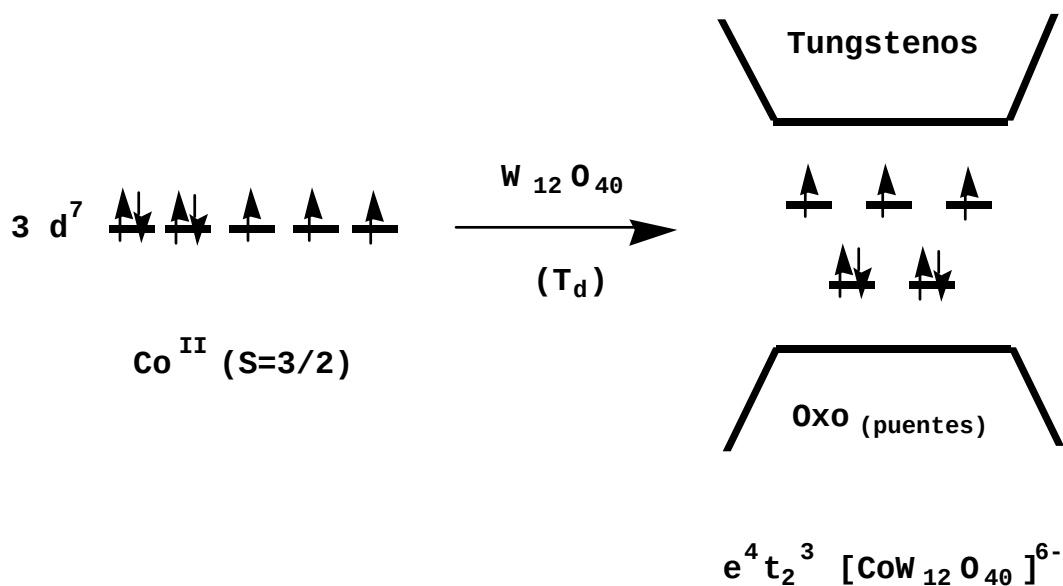


Figura 5.5. Reordenación de los orbitales del ion Co^{II} , al verse sometidos al campo tetraédrico de la caja $W_{12}O_{40}$.

Si este ion central es un metal de transición, podemos encontrarnos diversos tipos de transiciones espectroscópicas. Primero, transiciones monoelectrónicas y bielectrónicas tipo d-d dentro de los orbitales del propio ion central. Dentro de estas transiciones, el grado de pureza en participación metálica de la naturaleza de los orbitales moleculares del complejo, concretamente el HOMO y el LUMO, nos simplificará el tratamiento desde una visión teórica clásica, como el modelo del campo cristalino o del campo ligando, de un ion sometido a un campo externo, en este caso tetraédrico. Segundo, transiciones de transferencia de carga del ion metálico central X a los ligandos (TC1), de los ligandos al ion central (TC2), y entre los propios iones de los ligandos (TC3), según podemos ver en la figura 5.6.

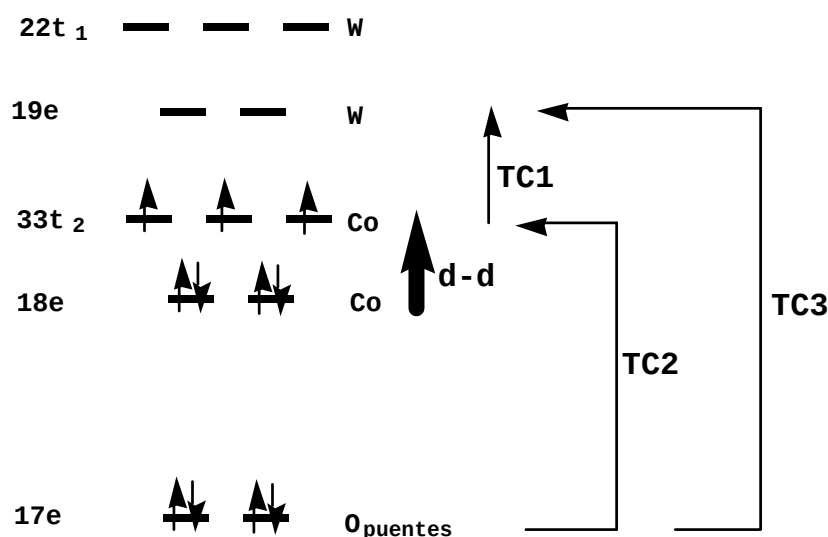


Figura 5.6. Transiciones d-d, y diversas transiciones de carga en el polioxometalato $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

En este estudio nos limitaremos a aquellas transiciones que intervenga el ion central de cobalto y que sean permitidas, tanto espacialmente como cuadrupletes, ya que el término fundamental es 4A_2 .

Para esquematizar las configuraciones utilizadas en las transiciones, podemos hacer servir una notación resumida que incluya tan sólo los orbitales afectados. De esta forma, para la transición monoeléctronica d-d en el ión central Co^{II} su abreviatura sería $e^3t_2^4$, las transferencias de carga del ión central Co^{II} a los ligandos tungstenos vendrían representadas por $e^4t_2^2 e^1(w)$ y para la de los ligandos oxo al ion central por $e^3(O) e^4t_2^4(\text{Co})$.

5.6.2.1. Transiciones tipo d-d en el ion Co^{II} y de transferencia de carga

El estudio de la transición monoeléctronica d-d en el ion Co^{II} requiere calcular los términos de la configuración excitada $e^3t_2^4$, sometida a la simetría T_d . De estos cálculos obtendremos los términos cuádrupletes $^4T_2(F)$ y $^4T_1(F)$. En el apéndice 5.2 se desarrolla el cálculo realizado para la obtención de un término en particular de una configuración dada. En base a los resultados, propondremos el descenso de simetría por efecto Jahn-Teller, tal como ya preveen diversos autores^{20 y 22} para el complejo del polioxometalato.

Tal tratamiento se ha realizado en los complejos $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$, resultando sus cálculos totalmente paralelos, y mostrando buenos resultados en sintonía con los experimentales, sugiriendo que la distorsión Jahn-Teller es de gran importancia en los estados excitados, tal como se aprecia en la figura 5.7, donde para el anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ se esquematizan las configuraciones y términos posibles en T_d (4T_2 y 4T_1), y el descenso en simetría a D_{2d} , con las consiguientes nuevas configuraciones y términos: 4B_2 , 4E , 4A_2 y 4E .

Las transferencias de carga en las que interviene el ion central Co^{II} , también han sido objeto de estudio. Primera, del ion central a los tungstenos, denominada TC1 en la figura 5.6, y esquematizada su configuración por $e^4 t_2^2 e^1(w)$, nos aportará los términos 4T_2 y 4T_1 , y el posterior descenso de simetría a D_{2d} , por efecto Jahn-Teller, cuatro nuevas configuraciones y cuatro nuevos términos cuádrupletes (4B_2 , 4A_2 , 4E , 4E). Mención aparte, merece destacar la aparición de esta banda de transferencia de carga del ion central Co^{II} a los tungstenos, solapándose con la banda de la transición d-d del cobalto. Segunda, la transferencia de carga de los ligandos oxo al ion central, denominada TC2 en la figura 5.6, y esquematizada su configuración por $e^3(O) e^4 t_2^2(\text{Co})$, se realizará de la misma forma su estudio en simetría T_d y posterior relajación a D_{2d} .

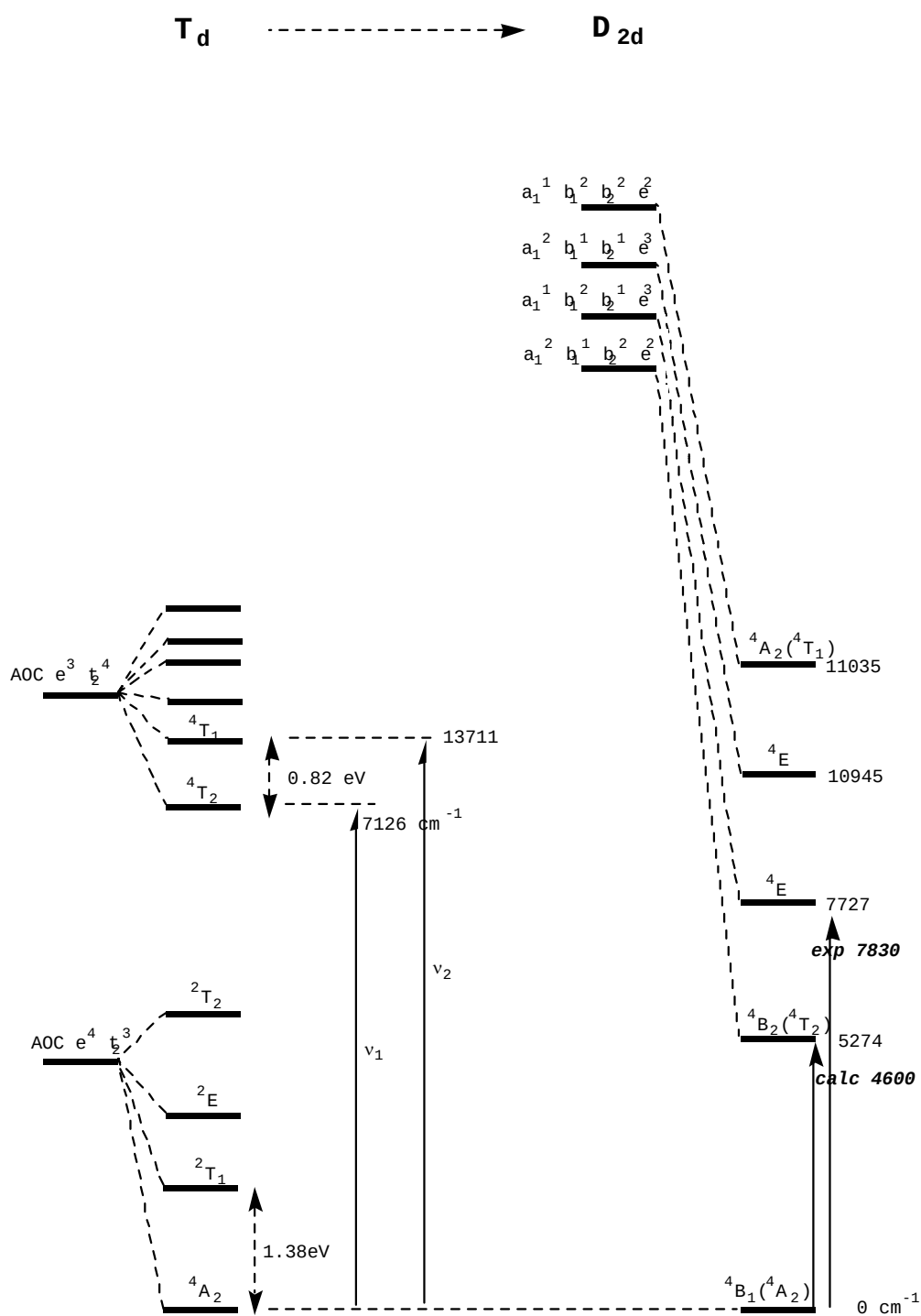


Figura 5.7. Configuraciones y términos posibles en T_d y el descenso en simetría a D_{2d} , en el anión $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$.

5.6.3. Transición bielectrónica $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ en el polioxometalato

La resolución de la transición bielectrónica d-d en el ion central Co^{II} nos implicará intentar resolver la separación de la mezcla de términos de una misma simetría. La configuración $e^3t_2^4$, comentada anteriormente en la transición monolectrónica d-d, nos generaba los términos $^4T_1(F)$ y $^4T_2(F)$, mientras que la bielectrónica $e^2t_2^5$ nos planteará un único término cuadruplete $^4T_1(P)$.

El más severo inconveniente de la DFT es probablemente el hecho de no describir correctamente la correlación electrónica, y el caso de los dos cuadrupletes $^4T_1(F)$ y $^4T_1(P)$ es un típico ejemplo en que no podemos estudiarlo únicamente con determinantes. Es decir, estarán mezclados o contaminados entre sí. Así, cálculos iniciales de los cuadrupletes $^4T_1(P)$ de la configuración $e^2t_2^5$, en ambos complejos, dieron resultados aparentemente contradictorios, ya que sus valores energéticos eran inferiores a los cuadrupletes $^4T_1(F)$ de la configuración $e^3t_2^4$.

H. Johansen y N. Andersen²⁷ ya resolvieron este problema a nivel MC SCF/CI en el complejo $[CoCl_4]^{2-}$, encontrando una fuerte mezcla entre ambos 4T_1 . Concretamente, para el más bajo energéticamente la participación del $e^2t_2^5$ fue del 70.3% y para el más alto del 27.4%, y hallaron los siguientes números de ocupación, $e^{2.27}t_2^{4.69}$ y $e^{2.70}t_2^{4.26}$.

En nuestro caso, la resolución de este problema se puede abordar a partir de la teoría del campo ligando²⁸ para un complejo tetraédrico d^7 . En los complejos tetraédricos el campo cristalino es menos importante que la repulsión interelectrónica:

$$\sum V_i < \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

En el apéndice 5.3 se desarrolla esta cuestión con mayor amplitud. A partir de la energía de separación (Δ) entre los orbitales e y t_2 y de los parámetros de Racah, podemos resolver directamente las energías de las transiciones $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ y $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$.

Hay que matizar que esta aproximación será más correcta, cuanto más metálicos sean los multipletes tratados, pudiéndose observar en la figura 2 de la publicación 5 que los orbitales tratados t_2 y e , fundamentalmente son en su mayor parte del cobalto en ambos complejos. Con este tratamiento, podremos observar la inversión energética de los términos cuadrupletes en ambos complejos.

Como dato de actualidad, este mes acaba de salir publicado un artículo de Anthon y colaboradores²⁹, donde evalúan computacionalmente los parámetros del modelo teórico del Campo Ligando por DFT; en concreto resuelven Δ y B en los complejos tetraédricos de VCl_4^- y VBr_4^- (sistemas d^2), y los comparan con los valores obtenidos de los espectros experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Weinstock, I. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 113.
- ² (a) Shimura, Y.; Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 502. (b) Baker, L. C. W.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, p. 35.
- ³ Messmer, D.; Salahub, D. *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 779.
- ⁴ Ziegler, T.; Rauk, A. and Baerends, E. J. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 43, 261.
- ⁵ Daul, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, 52, 867.
- ⁶ Dickson, R. M.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 681.
- ⁷ Daul, C.; Güdel, H.-U. and Weber, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4023; Daul, C.; Baerends, E. J. and Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3538; Bellafruh, K.; Daul, C.; Güdel, H.-U.; Gilardoni, F. and Weber, J. *Theor. Chim. Acta* **1995**, 91, 215; Gilardoni, F.; Weber, J.; Bellafruh, K.; Daul, C. and Güdel, H.-U. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7624.
- ⁸ Stückl, A. C.; Daul, C. and Güdel, H.-U. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 12, 4606.
- ⁹ Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J. and Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3425.
- ¹⁰ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, 1983. pg. 109. (Los experimentalistas sugieren una asignación en términos de un cromóforo W=O en estos aniones, producido por la transferencia de carga del átomo de oxígeno externo a su correspondiente tungsteno en el grupo WO₆.)
- ¹¹ (a) Varga, G. M., Jr.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 662. (b) (para [PW₁₂O₄₀]³⁻ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻: Glemser, O.; Holznagel, W.; Holtje, W.; Schwartzmann, E. *Naturforsch.* 20b, **1965**, 725. Brown, D. H. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1683.) (c) (para [Fe^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻ y [Co^{III}W₁₂O₄₀]⁶⁻: Simmons, V. E. Ph. D. Thesis, Boston University, 1963.)
- ¹² Nomiya, K.; Miwa, M.; *Polyhedron*, **1983**, 2, 955.
- ¹³ (a) Fruchart, J. M.; Hervé, G.; Launay, J. P.; Massart, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 1627. (b) Mossoba, M. M., Ph. D. Thesis, Georgetown University, 1980, Diss. Abs. 1980, 41B, 3441.
- ¹⁴ Che, M.; Fournier, M.; Launay, J. P., *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1954.
- ¹⁵ Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3194.
- ¹⁶ Garner, C. D.; Hill, L.; Howlader, N. C.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E.; Routledge, V. I., Proc. 2nd Internat. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, Oxford, 1976, p. 13.
- ¹⁷ Baker, L.C.W.; Mc Cutcheon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4503.

-
- ¹⁸ Shimura, Y.; Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 502.
- ¹⁹ Wood, D.L.; Remeika, J. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3595.
- ²⁰ Nomiya, K.; Miwa, M.; Kobayashi, R.; Aiso, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2983.
- ²¹ Kojima, K.; Matsuda, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 821.
- ²² Kojima, K.; Matsuda, J.; Kojima, N.; Ban, T.; Tsujikawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 3213.
- ²³ (a) Hipps, K. W.; Mazur, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3861. (b) Hipps, K. W.; Mazur, U. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5218.
- ²⁴ Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- ²⁵ Chandler, G. S.; Phillips, R. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 573. Johansen, H.; Andersen, N. K. *Mol. Phys.* **1986**, 58, 5, 965. Brown, C. A.; Duer, M. J.; Gerloch, M.; McMeeking, R. F. *Mol. Phys.* **1988**, 64, 5, 793. Soudackov, A.V.; Tchougreeff, A.L.; Misurkin, I.A. *Theor. Chem. Acta* **1992**, 83, 389. Schmidtke, H-H.; Nover, J. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 231. Cassam-Chenaï, P.; Wolff, S. K.; Chandler, G. S.; Figgis, B. N. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 60, 667. Nover, J.; Schmidtke, H-H. *Chem. Phys.* **1999**, 241, 179.
- ²⁶ Acerete, R.; Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6049.
- ²⁷ Johansen, H.; Andersen, N., *Molecular Physics* **1986**, 58, 5, 965.
- ²⁸ Ballhausen, C. J., in *Introduction to ligand Field Theory* McGraw-Hill, London, 1965. Griffith, J. S., in *The Theory of Transition Metal Ions*, University Press, Cambridge, 1961.
- ²⁹ Anthon, C.; Bendix, J.; Schäffer, C. E. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4088.

**A DFT Study of the Electronic Spectrum
of the α -Keggin Anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$**

**Joan Miquel Maestre, Xavier Lopez, Carles Bo, Josep M. Poblet, and
Claude Daul**

Departament de Química Física i Inorgànica and Institut d'Estudis Avançats,
Universitat Rovira i Virgili 43005 Tarragona, Spain, and Institut de Chimie
Inorganique et Analytique de Fribourg, Perolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland

Inorganic Chemistry®

2002 Volume 41, Number 7, Pages 1883-1888

A DFT Study of the Electronic Spectrum of the α -Keggin Anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$

Joan Miquel Maestre, Xavier Lopez, Carles Bo, and Josep-M. Poblet*

Departament de Química Física i Inorgànica and Institut d'Estudis Avançats,
Universitat Rovira i Virgili 43005 Tarragona, Spain

Claude Daul

Institute de Chimie Inorganique et Analytique, Université de Fribourg, Perolles,
CH-1700 Fribourg, Switzerland

Received October 15, 2001

Multiplet splittings for several excited configurations of $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ were calculated using DFT methods. In agreement with the experimental interpretation of the spectrum the calculations found that the first strong band corresponds to Co d–d transitions, but it is worth noting that superposed to these transitions there are charge transfer transitions from cobalt to tungsten. The calculations also showed the importance of Jahn–Teller distortions in the excited states. With the exception of the consequences derived from a smaller splitting of d cobalt orbitals the d–d spectrum of $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ is similar to that of the more complex Keggin anion. Finally, the energy of the bielectronic transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ was estimated via an approximate procedure based on ligand field theory.

Introduction

The spectacular progress of computational transition-metal chemistry in the past decade is largely due to density functional theory (DFT) based methods.¹ These methods, however, have not been applied so extensively to excited states. In the mid-1970s, Messmer and Salahub and Ziegler et al. showed how multiplet splittings can be derived from single-determinant energies.² The idea is that, in symmetric molecules with degenerate orbitals, the particular multiplets arising from an open-shell configuration cannot, in general, be expressed by a single determinant and therefore density functional calculations do not directly give multiplet energies. It is possible, however, to formulate the energy of a particular state as the weighted sum of single-determinant energies. Following this line of thought Daul developed a system of programs that exploits symmetry to simplify the relationship between the multiplet and single-determinant energies.³ This method, which has been used with good results for atomic

and molecular systems,^{4–5} has been explained in detail and illustrated with several simple examples.³ Dickson and Ziegler used this method to make a complete theoretical interpretation of the electronic spectrum of the permanganate ion $[\text{MnO}_4]^-$.⁵ Our group is presently involved in the theoretical study of the electronic and magnetic properties of polyoxoanions,^{6–7} and here we report a study of the electronic spectrum of the α -Keggin anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (Figure 1). For the sake of comparison, we have also carried out some calculations on the simpler ion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ due to the high number of experimental data on this anion.^{8–9} There are also some theoretical studies that will allow comparison of our results.^{10–11}

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: poblet@quimica.urv.es.

- (1) Davidson, E. R., Ed. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 351–818 (special issue on Computational Transition Metal Chemistry).
- (2) Messmer D.; Salahub D. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 779. Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, J. E. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261.
- (3) Daul, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 867.

- (4) Lannoo, M.; Baraff, G. A.; Schlüter, M. *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 943. Daul, C.; Güdel, J. Weber, H.-U. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4023. Daul, C.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3538. Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3425. Gilardoni, F.; Weber, J.; Bellafrourh, K.; Daul, C.; Güdel, H.-U. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7624.
- (5) Dickson, R.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 681.
- (6) Maestre, J. M.; Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casañ-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749.
- (7) (a) Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3444. (b) Maestre, J. M.; Sarasa, J. P.; Bo, C.; Poblet, J.-M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3071. (c) Lopez, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9571.

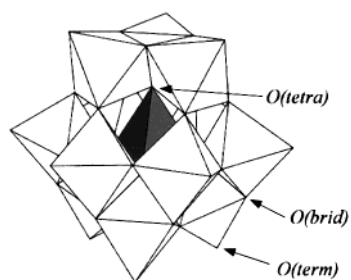


Figure 1. Polyhedral representation of an α -Keggin anion.

The spectrum of the α -Keggin anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ in solution has been measured by several groups.^{12–14} Matsuda and co-workers have also reported the solid-state spectrum of $\text{K}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The main features of the $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ spectrum are two strong bands originating near 7100 and 15000 cm^{-1} , a broad band centered at about 26000 cm^{-1} , and very strong bands around 38000 and 50000 cm^{-1} . It is well-known that the charge transfer bands in nonreduced Keggin anions appear in the near ultraviolet region (200–350 nm),¹⁵ and that these bands may be assigned to electronic

excitations from doubly occupied oxo orbitals to unoccupied d orbitals of the $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ cage. In a previous paper⁶ we demonstrated that the energy gap between these two sets of orbitals is independent of the central ion type. Therefore, we believe that the two bands in the region between 38000 and 50000 cm^{-1} can be unambiguously assigned to charge transfer ligand $\rightarrow$ tungsten transitions.

Computational Details

All energies were computed by means of a DFT formalism that included gradient corrections for exchange and correlation. The formalism is based upon the local spin density approximation characterized by the electron gas exchange ($X\alpha$ with $\alpha = 2/3$) together with Vosko–Wilk–Nusair¹⁶ parametrization for correlation. Becke's nonlocal corrections to the exchange energy¹⁷ and Perdew's nonlocal corrections to the correlation energy¹⁸ were added. These calculations were carried out with the ADF program (version 2.3),¹⁹ using triple- ζ + polarization Slater basis sets to describe the valence electrons of O and Cl. For metal atoms, a frozen core composed of the 1s to 2sp shells for cobalt and 1s to 4spdf for tungsten was described by means of single Slater functions. ns and np electrons were described by double- ζ Slater functions, nd and (n + 1)s by triple- ζ functions, and (n + 1)p by a single orbital. These basis sets correspond to basis IV in the ADF standard basis library.^{20–21} Quasirelativistic corrections were used with the Pauli formalism and corrected core potentials. The quasirelativistic frozen core shells were generated using the auxiliary program DIRAC.¹⁹ The integration parameter in the molecular calculations, which determine the precision of the numerical integrals, was set to 6.0, quite a high value.

The multiplet energies were computed with the aid of the STAGEN program for determining the symmetry coefficients for wave functions and energies. All the determinantal energies were determined from a single set of orbitals, obtained by performing a spin-restricted calculation. The orbitals of a partially occupied configuration were equally occupied, with fractional occupations if necessary. This artificial state is referred as an *average occupied configuration*, or AOC.

All the calculations reported here considered only the ions without the crystal environment. This approximation is reasonable for the purpose of the present study since in a previous paper we showed that the crystal field is crucial for getting reasonable orbital energies, but the crystal environment does not necessarily modify either the ordering or the relative orbital energies of the cluster.⁷ Therefore, the relative energies of the different states reported here should not be altered if isotropic fields are included. For systems

- (8) Wiesner, J. R.; Srivastava, R. C.; Kennard, C. H.; DiVara, K.; Lingafelter, E. C. *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 565. Stucky, G. D.; Folkers, J. B.; Kistenmacher, T. J. *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 1064. Dunsmuir, J. T.; Lane, A. P. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2781. Gerloch, M.; Lewis, J.; Rickards, R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 980. Clark, R. J.; Dunn, T. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1198. Sabatini, A.; Sacconi, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 17. Dunsmuir, J. T.; Lane, A. P. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 404. Edwards, H. G. M.; Woodward, L. A.; Gall, M. J.; Ware, M. J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1970**, 26A, 287. Bird, B. D.; Cooke, E. A.; Day, P.; Orchard, A. F. *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **1974**, 276, 277. Hamer, N. K. *Mol. Phys.* **1963**, 6, 257. Gale, R.; Godfrey, R. E.; Mason, S. F. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 38, 441. Cotton, F. A.; Goodgame, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1777. Cotton, F. A.; Goodgame, D. M.; Goodgame, M.; Sacco, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4157. Cotton, F. A.; Goodgame, D. M.; Goodgame, M.; Sacco, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4690. Holm, R. H.; Cotton, F. A. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 788. Ferguson, J. J. *Chem. Phys.* **1960**, 32, 528. Stephens, D. R.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 429. Ferguson, J. J. *Chem. Phys.* **1963**, 39, 116. Harada, M.; Sakatsume, S.; Tsujikawa, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, 35, 1234. Harada, M.; Tsujikawa, I. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1974**, 37, 1353. Harada, M.; Tsujikawa, I. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1974**, 37, 1359. Gale, R.; Godfrey, R. E.; Mason, S. F. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 38, 446. Tsujikawa, I.; Harada, M. *Rev. Roum. Chim.* **1977**, 22, 1305. Jha, N. K.; Saxena, A. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 22, L21. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier, Amsterdam, 1984. Schmidtke, H.-H.; Nover, J. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 231. Nover, J.; Schmidtke, H.-H. *Chem. Phys.* **1999**, 241, 179.
- (9) Hipps, K. W.; Mazur, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3861. Hipps, K. W.; Mazur, U. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5218.
- (10) Gerloch, M.; Lewis, J.; Rickards, R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 980. Bird, B. D.; Cooke, E. A.; Day, P.; Orchard, A. F. *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **1974**, 276, 277. Ballhausen, C. J.; Jorgensen, C. K. *Acta Chem. Scand.* **1955**, 9, 397. Orgel, L. E. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1004. Ballhausen, C. J.; Liehr, A. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1958**, 2, 342. Hamer, N. K. *Mol. Phys.* **1963**, 6, 257. Liehr, A. D. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 1314. Gale, R.; Godfrey, R. E.; Mason, S. F. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 38, 441. Chandler, G. S.; Phillips, R. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 573. Brown, C. A.; Duer, M. J.; Gerloch, M.; McMeeking, R. F. *Mol. Phys.* **1988**, 64, 793. Soudackov, A. V.; Tchougreeff, A. L.; Misurkin, Y. A. *Theor. Chim. Acta* **1992**, 83, 389. Cassam-Chenaï, P.; Wolff, S. K.; Chandler, G. S.; Figgis, B. N. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 60, 667.
- (11) Johansen, H.; Andersen, N. *Mol. Phys.* **1986**, 58, 965.
- (12) (a) Shimura, Y.; Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 502. (b) Simmons, V. E. Ph.D. Thesis, Boston University, 1963. Rollins, O. W. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3114. (c) Nomiya, K.; Kobayashi, R.; Miwa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2983.
- (13) Kojima, K.; Matsuda, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 821.
- (14) Kojima, K.; Matsuda, J.; Kojima, N.; Ban, T.; Tsujikawa, I.; Kyoto, K.; Kyoto, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 3213.
- (15) See, for example: Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983; p 109.
- (16) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- (17) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524; *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098.
- (18) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, B33, 8882; **1986**, B34, 7406.
- (19) *ADF 2.3 User's Guide*; Chemistry Department, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 1997. Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. Fonseca Guerra, C.; Visser, O.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. In *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95*; Clementi, E., Corongiu, G., Eds.; STEF: Cagliari, Italy, 1995; p 305.
- (20) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *At. Nucl. Data Tables* **1982**, 26, 483. Vernooijs, P.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Slater type basis functions for the whole periodic system*; Internal Report, Free University of Amsterdam: Amsterdam, The Netherlands, 1981.
- (21) Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2886.

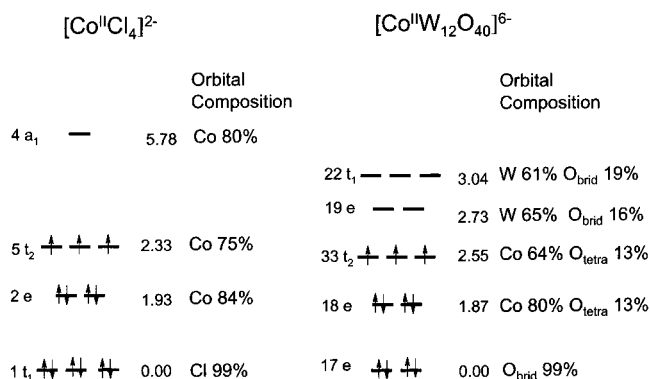
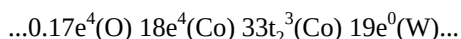


Figure 2. Orbital energies computed at restricted level for $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ and for $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$.

with short contacts between the anion and the counterions or the solvent, some of the conclusions reported here might not be directly applicable.

Results and Discussion

Ground-State Electronic Structure. A Keggin structure consists of an assembly of MO_6 octahedrons with a central tetrahedron, XO_4 , in which X is a main group element (P^{V} , Si^{IV} , etc.) or a transition-metal ion (Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III} , etc.). Therefore, the $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ anion can also be viewed as a $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ cage that encapsulates a d^7 ion. Since the cobalt atom has a tetrahedral coordination, the five d cobalt orbitals split into two sets of e and t_2 symmetries in the α isomer. These two orbitals appear between the band of doubly occupied orbitals, which are formally delocalized over the oxo ligands, and the band of vacant orbitals, which are delocalized over the d shells of tungstens. The energy gap between these two bands is independent of the central ion (~ 2.8 eV in tungstates⁶). Figure 2 shows the relative energies of some frontier orbitals as well as their symmetries and percentage compositions (based on Mulliken population analysis). The 18e and 33t₂ cobalt orbitals are shifted toward the tungsten band. Hence, while there is only 0.18 eV between 19e(W) and 33t₂(Co) orbitals, orbital 18e is 1.8 eV higher in energy than orbital 17e(O). According to the orbital diagram in Figure 2 the ground configuration in $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ is



For the sake of simplicity we will use $18e^4 33t_2^3$ or $e^4 t_2^3$ to identify the ground configuration. Acerete et al.²² described the ground electronic state of α - $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ as a $^4\text{A}_2$, which corresponds to a $\text{Co}(\text{II}) d^7$ system with three unpaired electrons. Indeed, there are four electronic states associated with this configuration: the $^4\text{A}_2$ quadruplet, which is the ground state, and the ^2E , $^2\text{T}_1$, and $^2\text{T}_2$ doublets, whose energies are relatively important with respect to the quadruplet, +1.49, +1.38, and +2.38 eV, respectively. We will limit the present study to the analysis of the electronic transitions allowed by the spin symmetry, and therefore for

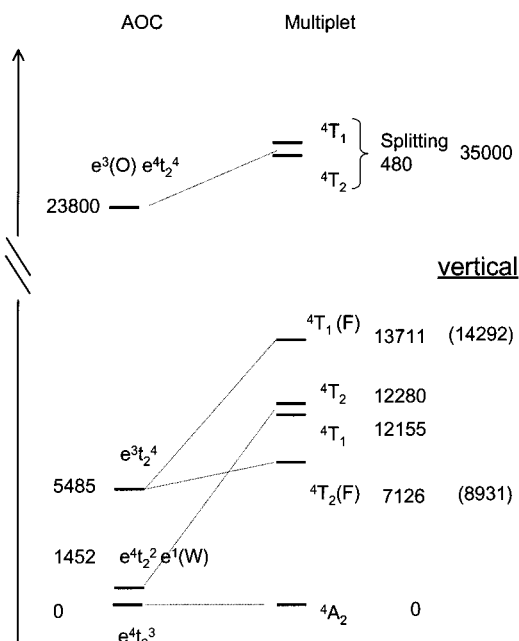


Figure 3. Multiplet energies (in cm^{-1}) for several configurations computed for optimal geometries in each configuration for $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. All of the calculations were carried out with T_d symmetry. Vertical transition energies are also included for some states.

the excited configurations only the energies of the corresponding quadruplet states will be calculated.

The Co d–d Transitions. Associated with the excited configuration $e^3 t_2^4$ there are two quadruplets of symmetries T_1 and T_2 at 13700 and 7100 cm^{-1} , respectively (Figure 3). These energies seem excessively high in comparison to the assignments made by Matsuda and co-workers, who proposed an excitation energy of 7830 cm^{-1} for the orbital-allowed transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ and of 4600 cm^{-1} for the forbidden transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$. Nomiya and co-workers^{12c} reported spectroscopic measures in nonaqueous solution for several Keggin anions and proposed, in particular, an excitation energy for the $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ transition energy that was also in the region of 7800 cm^{-1} . They also alluded to the importance of Jahn–Teller distortions in the low-lying excited states. In order to quantify the role of the Jahn–Teller distortions in the spectrum of $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ a series of calculations were carried out under the constraints of the D_{2d} symmetry group. The $e^3 t_2^4$ configuration in the T_d symmetry splits in four configurations under D_{2d} .

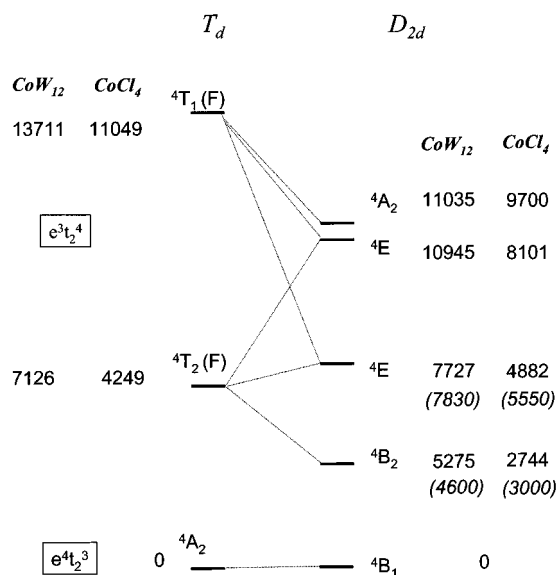
In this symmetry, the lowest excited state is the quadruplet of symmetry B_2 which has an energy of 5300 cm^{-1} (Figure 4). This energy is in excellent agreement with the value of 4600 cm^{-1} predicted by Kojima and Matsuda for the forbidden transition. The next excited states, accessible through allowed transitions from the ground state $^4\text{B}_1$, range between 7700 and 11000 cm^{-1} , which is in good agreement with the presence of an intense, broad band in the near-infrared region (7000 and 9000 cm^{-1}) in the electronic spectrum measured by Matsuda and co-workers.

Table 1 shows selected geometrical parameters for T_d and D_{2d} geometries. Note that the geometry optimizations were carried out in the AOC configurations and the geometry obtained was used to evaluate the multiplet energies. Table

(22) Acerete, R.; Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6049.

Table 1. Selected Geometrical Parameters for $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ and $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ Obtained from AOC Calculations^a

	T_d		D_{2d}				exptl
	$e^4t_2^3$	$e^3t_2^4$	$a_1^1b_1^2b_2^2e^2$	$a_1^2b_1^1b_2^1e^3$	$a_1^1b_1^2b_2^1e^3$	$a_1^2b_1^1b_2^2e^2$	
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$							
Co–Cl	2.316	2.345	2.337	2.343	2.346	2.343	2.263
Cl–Co–Cl	109.47	109.47	98.89–115.01	124.45–102.54	113.36–107.56	100.15–114.33	107.22–110.61
$[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$							
Co–O _{tetra}	1.866	1.882	1.857	1.861	1.878	1.877	1.895
O _{tetra} –Co–O _{tetra}	109.47	109.47	105.24–111.63	112.01–108.21	109.60–109.41	109.04–109.69	107.8–111.2
W–W	3.764–3.332	3.761–3.327	3.774–3.339	3.765–3.327	3.763–3.326	3.765–3.329	3.704av–3.267av
			3.759–3.321	3.778–3.336	.766–3.329	3.760–3.323	
O _{tetra} –W	2.226	2.213	2.206	2.243	2.217	2.215	2.13–2.18
			2.288	2.200		2.220	
W–O _{term}	1.788	1.787	1.787	1.783	1.786	1.785	1.68–1.73
			1.781	1.787		1.786	

^a Distances in angstroms and angles in degrees.**Figure 4.** Multiplet splitting for the excited configuration $e^3t_2^4$ in the D_{2d} symmetry. The values in parentheses correspond to the experimental transition energies.

1 shows that under T_d symmetry the electronic transition increased the Co–O_{tetra} bond distance by 0.016 Å. The most remarkable variation that the Jahn–Teller distortion produces is found in the O_{tetra}–Co–O_{tetra} angle, which varies from -4.3° to 2.5° . The higher the distortion, the less stable the state is. On the other hand, the Jahn–Teller distortion does not modify the Co–O_{tetra} bond distances: in the four configurations studied, the Co–O_{tetra} is only modified as much as 0.012 Å. The W–W distances and W–O_{term} bonds also remain practically constant.

In the simpler cobalt(II) tetrachloride complex the cobalt ion is also under the effect of a tetrahedral field generated by the four ligands. In this case, however, the splitting of the e and t_2 orbitals is smaller because the field generated by the chlorine ligands is weaker. Hence, the energy gap between the two sets of d cobalt orbitals is 0.28 eV smaller than in the Keggin anion. This difference in the splitting can be easily rationalized if we consider that chloride ligands support lower negative charges and that the negative charges are further from the positive ion (see Table 1). As a matter of fact, the excitation energy for transferring one electron from the e to t_2 orbital was found at lower energies. The

multiplets 4T_2 and 4T_1 , associated with the excited $e^3t_2^4$ configuration, were computed to be at 4249 and 11049 cm^{-1} , respectively (Figure 4). These transitions are shifted $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ toward the infrared region with respect to the spectrum predicted for the Keggin anion. The localization of the $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ d–d band in $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ in solution and in the gas phase has been known since the 1960s and appears in the region between 4400 and 6000 cm^{-1} . More recently, in 1987, Hipps and Mazur carried out inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) studies which enabled the electron forbidden $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ transition (between 2000 and 4000 cm^{-1} and centered at 3000 cm^{-1}) to be assigned. Hipps and Mazur characterized the allowed electric dipole $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ transition in both tunneling and FT-IR spectra, the band being centered at 5550 cm^{-1} between the 4450 and 7000 cm^{-1} regions.⁹ A comparison of the experimental and theoretical studies for d–d transitions in $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ led to the conclusion that the theoretical calculations predict quite well the shift toward lower energies in relation to the Keggin anion but that the first allowed $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ band is computed at excessively large energies (11000 cm^{-1} at the theoretical level compared to the measured values of $\sim 5500 \text{ cm}^{-1}$). This tendency had already been observed for the Keggin anion when the calculations were carried out in the T_d symmetry. For the $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ transition the discrepancy between the DFT calculations and the experimental measure is visibly smaller ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$).

As in $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, a series of calculations were made under the restrictions of the D_{2d} symmetry group to analyze the Jahn–Teller effects on the excited $e^3t_2^4$ configuration of $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. The results are completely in line with those found for the Keggin anion. In the D_{2d} symmetry the lowest multiplet arising from the excited configuration is the quadruplet 4B_2 , which is now computed at 2744 cm^{-1} above the ground state, a value that is in excellent agreement with the excitation energy reported by IETS (3000 cm^{-1}). The next state is a quadruplet of E symmetry with an energy of 4882 cm^{-1} . This energy is also concordant with the spectroscopic measures for the first allowed d–d transition. The next two quadruplets are at 8100 and 9700 cm^{-1} . All these energies are given in Figure 4, and the geometrical parameters are presented in Table 1. It is worth mentioning that under T_d symmetry the electronic transition increases the

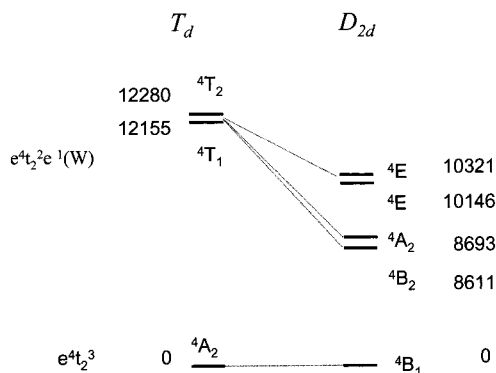


Figure 5. Multiplet splitting for the excited configuration $e^4t_2^2e^1(W)$ in the D_{2d} symmetry for $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

Co–Cl distance by 0.029 Å and that the Jahn–Teller distortion produces the same effects observed in the Keggin anion. The Co–Cl distances are not modified by more than 0.03 Å, and the Cl–Co–Cl angle is the parameter that varies most (from -10.6° to 15°). The distortion observed in $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ is larger than in the Keggin anion because each tetrahedral oxygen is bonded to three W's inside the Keggin anion and therefore has less freedom.

The Charge Transfer Transitions. Although the AOC energies suggest that the excitation energies from d cobalt orbitals to unoccupied orbitals delocalized over the d shell of tungstens are very low, the calculations for multiplets in the T_d geometry yield energies of ~ 1.5 eV (~ 12000 cm^{-1}) for the two quadruplets arising from configuration $18e^4(\text{Co}) 33t_2^2(\text{Co}) 19e^1(\text{W})$ or $e^4t_2^2e^1(W)$ in the short formulation (see Figures 3 and 5). If the geometry is allowed to relax under the D_{2d} group, the excitation energy at ~ 1.5 eV splits into two signals at 8600 and 10000 cm^{-1} . According to these calculations, the band between 7000 and 9000 cm^{-1} in the experimental spectrum¹³ could be associated with the superposition of Co d–d excitations and Co $\rightarrow$ W charge transfer transitions. It is worth noting that this possibility has never been mentioned previously. All Co–O_{tetra} bond distances are reduced (0.06 Å) upon excitation and D_{2d} geometry relaxation, whereas W–W interatomic distances are only slightly changed and W–O_{term} bonds are practically unmodified. The largest variation is found for the O_{tetra}–Co–O_{tetra} angle ($+5.2^\circ$ and -2.6°). The decrease in symmetry from T_d to D_{2d} is favored, in all cases, by the angular distortion and by the elongation of two pseudo-octahedral WO_6 .

One last series of calculations was carried out to analyze charge transfer excitations from oxo ligands to d cobalt orbitals. The O $\rightarrow$ Co set of transitions includes several distinct excitations that may formally be associated with electronic excitations from terminal, bridging, or tetrahedral oxygens. The origin of this band may be estimated from the energy transition between the highest oxo orbital, 17e, which is formally delocalized over the valence shell of bridging oxygens. This transition is estimated to be approximately at 35000 cm^{-1} (Figure 3). Under D_{2d} symmetry, the energy of these transitions drops to 31000 cm^{-1} . This energy is higher than the experimental predictions, which suggested that the O $\rightarrow$ Co transition starts at 26000 cm^{-1} .¹³

Approximate Treatment of Quadruplet States 4T_1 . A major shortcoming of multiplet treatment in the DFT framework is the lack of coupling between states of the same symmetry, such as $^4T_1(F)$ and $^4T_1(P)$. These states, arising from configurations $e^3t_2^4$ and $e^2t_2^5$, respectively, are mixed. Johansen and Andersen¹¹ previously studied this problem at the MCSCF/CI level in the $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ system and found a considerable mixing of the two quadruplet states. The contribution of the $e^2t_2^5$ configuration to the lowest state was found to be 70.3% whereas the same configuration contributes 27.4% to the other state. The occupation numbers were $e^{2.27}t_2^{4.69}$ and $e^{2.70}t_2^{4.26}$, respectively.

We computed the energy of the quadruplet states for $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ as well as for $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. In both anions, the bielectronic excitation $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ was found at lower energy than the monoexcitation $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$. In the Keggin anion, the $^4T_1(P)$ appears at 12530 cm^{-1} above the ground state whereas the energy of the $^4T_1(F)$ is 13711 cm^{-1} . For $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, the corresponding energies of $^4T_1(P)$ and $^4T_1(F)$ are 7564 and 11049 cm^{-1} , respectively.

An approximate solution to this problem can be obtained by using ligand field theory to evaluate the necessary integrals.²³ We should mention that oxo ligands generate a weak field on the d^7 ion, and this means that the crystal field is lower than electron–electron repulsion. This situation arises when the crystal field is not strong enough to neglect electron–electron interactions and, consequently, states of the same symmetry will interact strongly. Defining Δ as the energy gap between orbitals e and t_2 and the Racah parameters as A, B, and C and referring the multiplet energies to the energy of the ground state 4A_2 , the matrix elements of the interaction matrix can be written as

4T_1	$e^3t_2^4(^3T_1)$	$e^2(^3A_2)t_2^5$
$e^3t_2^4(^3T_1)$	$\Delta + 12B$	6B
$e^2(^3A_2)t_2^5$	6B	$2\Delta + 3B$

Diagonalizing this matrix we directly get the energy for the transitions $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ and $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$. According to the discussion in ref 23a, the multiplet energies calculated from the energies of the nonredundant single determinants in DFT can be set equal to the corresponding diagonal matrix elements above. Thus, a rough estimate of the two unknown parameters Δ and B can be easily obtained from the already computed DFT multiplet energies:

$$\Delta = E\{e^3t_2^4(^3T_1); ^4T_2\}$$

$$12B = E\{e^3t_2^4(^3T_1); ^4T_1\} - E\{e^3t_2^4(^3T_1); ^4T_2\}$$

The more the ligand field theory is appropriate, the more accurate is this approximate procedure. One major assumption of ligand field theory is that it only considers the metal atom and it does not take into account ligand effects. Thus, a major requirement for applying the above approximations

(23) (a) Ballhausen, C. J. *Introduction to ligand Field Theory*; McGraw-Hill: London, 1962. (b) Griffith, J. S. *The Theory of Transition Metal Ions*; University Press: Cambridge, 1961.

Table 2. State Energies, Crystal Field Parameters Δ and $12B$, and Crystal Field Transition Energies^a

	[CoW ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	[CoCl ₄] ²⁻
$ t_2^4(^3T_1)e^3;^4T_1\rangle$	13711	11049
$ t_2^4(^3T_1)e^3;^4T_2\rangle$	7126	4249
$ t_2^3e^4;^4A_2\rangle$	0	0
Δ	7126	4249
$12B$	6585	6800
$E(^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P))$	18274	14050
$E(^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F))$	11335	7197

^a All values in cm⁻¹.

is that the multiplets should have a pure metal character. The reader can observe in Figure 2 how the molecular orbitals involved, e and t_2 , are quite localized on the cobalt center, the localization being somewhat higher in the [CoCl₄]²⁻ anion. The estimate for the electrostatic off-diagonal element $\langle e^3t_2(^3T_1);^4T_1|G|e^2(^3A_2)t_2^5;^4T_1\rangle = 6B$, where G is the electron–electron repulsion operator, is therefore acceptable.

Applying the procedure outlined above, we obtained the energies for $^4T_1(P)$ and $^4T_1(F)$ that are shown in Table 2. It is worth mentioning that the doubly excited state, $^4T_1(P)$, appears now higher in energy than the singly excited state $^4T_1(F)$, that is, we reproduce the correct order as obtained by MCSCF calculations.¹¹ For the Keggin anion, the transition to the $^4T_1(P)$ is found at 18274 cm⁻¹. The experimental signal, on the other hand, was found at 15730 cm⁻¹. For [CoCl₄]²⁻, the computed value of 14050 cm⁻¹ compares quite well with the experimental signal at 14300 cm⁻¹. The results obtained for the [CoCl₄]²⁻ system were in better agreement with the experimental results because of the greater metal character of the molecular orbitals. The putative Jahn–Teller distortion in the $e^2t_2^5$ configuration is not expected to change these results significantly, since it only affects the t_2 orbital. The transition to the $^4T_1(F)$ state is found at 11335 cm⁻¹ for the Keggin anion and at 7197 cm⁻¹ for the [CoCl₄]²⁻ anion.

Summary and Conclusions. Here, we report the first attempt to use DFT calculations to interpret the electronic spectrum of [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻, a molecule with a rather complicated electronic structure. The calculations were carried out using the Δ SCF method proposed by Ziegler et al., a method that has been used to study several systems and which has provided good results. The study has been limited to transitions in which d orbitals of the Co atom take part. In complete agreement with the interpretation made on the basis of crystal field theory, the lowest excitation transition was found to correspond to the dipole forbidden $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ transition. In agreement with experimental assignments, the calculations suggest that the first strong band

(7000–9000 cm⁻¹) may be ascribed to Co d–d transitions, but it is worth noting that superposed to these transitions there are charge transfer transitions between d Co $\rightarrow$ W orbitals. The relatively low energy of these transitions is related to the small energy gap between the d Co orbital of symmetry t_2 and the unoccupied band of the d W orbitals. The calculations have also shown the importance of Jahn–Teller distortions in the excited configurations studied. Calculations were also carried out on the related [CoCl₄]²⁻ ion. With the exception of the consequences derived from a smaller splitting of d Co orbitals because of the weaker field generated by the Cl⁻ ligands, no significant differences were observed between the d–d spectra of [CoCl₄]²⁻ and of the more complex Keggin anion. The energies computed for the lowest electric dipole forbidden and electric dipole allowed transitions of 2700 and 4900 cm⁻¹ agree very well with the bands between 2000 and 4100 cm⁻¹ and between 4450 and 7000 cm⁻¹. This important coincidence comes about when Jahn–Teller distortions are considered for the excited states. There is less coincidence for the O $\rightarrow$ Co charge transfer band assigned to the band that originates at 26000 cm⁻¹ and which, according to our calculations, is shifted 5000 cm⁻¹ toward the UV region. This result, together with the low energies found for the excited configurations corresponding to the promotion of one electron from orbitals 33t₂(Co) to 19e(W), suggests that d Co orbitals are excessively shifted toward the d W band. And finally, the energy of the bielectronic transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ was estimated using an approximate procedure based on ligand field theory.

We should finally comment that in the present work we have been capable of reporting a semiquantitative analysis of the electronic spectrum of [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻; nevertheless, we want to remark that the nice agreement between experimental and theoretical data should be viewed cautiously, since this agreement may be due to a cancellation of errors. We have explained, for example, that the Δ SCF method itself is unable to correctly describe states of the same symmetry, like the $^4T_1(F)$ and $^4T_1(P)$, because of the coupling between these two Co states. But, we must take into account that these two states may also mix with charge transfer states of the same symmetry and that similar couplings may occur in the quadruplets of symmetry T₂ or symmetry E in the D_{2d} structures.

Acknowledgment. All calculations have been carried out on workstations purchased with funds provided by the DGICYT of the Government of Spain and by the CIRIT of Generalitat of Catalunya (Grants PB98-0916-C02-02 and SGR99-0182).

IC0110676

Apéndices

5.1. Cálculo de la separación singulete-triplete en un sistema no degenerado, mediante un método monodeterminantal

5.2. Obtención de los términos de la configuración fundamental $e^4 t_2^3$. Estrategia de Daul

5.3. Términos cuádrupletes tetraédricos d^7 en la aproximación del campo ligando

5.1. Cálculo de la separación singlete-triplete en un sistema no degenerado, mediante un método monodeterminantal

a) Separación singlete-triplete

Consideremos las excitaciones de un orbital no degenerado doblemente ocupado $|a\rangle$ a uno vacío no degenerado $|b\rangle$, de tal forma que obtendremos cuatro funciones de onda multipletes (Ψ_i) construidas a partir de determinantes de Slater (Φ_i)

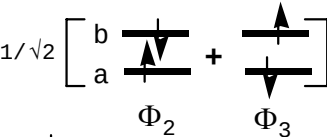
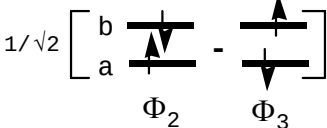
$\Psi_0 = ^2\bar{a}^1A; m_s = 0\rangle \Phi_0$		singlete	
$\Psi_1 = ^1\bar{a}^1^3B; m_s = +1\rangle \Phi_1$			
$\Psi_2 = ^1\bar{a}^1^3B; m_s = 0\rangle (\Phi_2 + \Phi_3)/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2} \left[\begin{array}{c} b \\ a \end{array} \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} + \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right]$ 		triplete
$\Psi_3 = ^1\bar{a}^1^3B; m_s = -1\rangle \Phi_4$			
$\Psi_4 = ^1\bar{a}^1^1B; m_s = 0\rangle (\Phi_2 - \Phi_3)/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2} \left[\begin{array}{c} b \\ a \end{array} \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} - \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right]$ 	singlete	
$\Psi_5 = ^2\bar{a}^1A; m_s = 0\rangle \Phi_5$		singlete	

Figura 5.1.1. Términos singletes y triplete que provienen de las configuraciones a^2 , a^1b^1 y b^2 .

de espín-orbitales, siendo expuestas en la figura 5.1.1.

Con cálculos DFT o HF podemos obtener directamente las energías asociadas a los monodeterminantes, e interpretarlas como los baricentros de los estados generados por las correspondientes configuraciones. Las energías de los simples determinantes¹ vendrán dadas por las expresiones expuestas en la tabla 5.1.1:

Tabla 5.1.1. Energías de los determinantes de Slater (Φ_i).

$$\begin{aligned}
 E(\Phi_0) &= E_0(a^2) + \langle \bar{a}a^- | G | \bar{a}a^- \rangle = E_0(a^2) + J_{aa} \\
 E(\Phi_1) &= E_0(ab) + \langle \bar{a}b^+ | G | \bar{a}b^+ \rangle = E_0(ab) + J_{ab} - K_{ab} \\
 E(\Phi_2) &= E_0(ab) + \langle \bar{a}b^- | G | \bar{a}b^- \rangle = E_0(ab) + J_{ab} \\
 E(\Phi_3) &= E_0(ab) + \langle \bar{a}b^+ | G | \bar{a}b^+ \rangle = E_0(ab) + J_{ab} \\
 E(\Phi_4) &= E_0(ab) + \langle \bar{a}b^- | G | \bar{a}b^- \rangle = E_0(ab) + J_{ab} - K_{ab} \\
 E(\Phi_5) &= E_0(b^2) + \langle \bar{b}b^- | G | \bar{b}b^- \rangle = E_0(b^2) + J_{bb}
 \end{aligned}$$

donde $E_0(a^2, a^1b^1$ o $b^2)$ representa la parte constante de la configuración, es decir su baricentro, y esta incluida la energía que proviene del hamiltoniano que considera tan sólo la energía cinética de cada electrón y la repulsión núcleo-electrón. J_{ij} y K_{ij} son respectivamente las integrales de Coulomb y de intercambio que provienen del operador repulsión electrón-electrón ($1/r_{ij}$).

Por una simple inspección puede verse que son suficientes cuatro monodeterminantes y los valores de J_{ij} y K_{ij} se pueden obtener por:

$$J_{aa} = E(\Phi_0) - E_0(a^2)$$

$$J_{ab} = E(\Phi_2) - E_0(ab)$$

$$K_{ab} = E(\Phi_1) - E_0(ab)$$

$$J_{bb} = E(\Phi_5) - E_0(b^2)$$

¹ Szabo, A.; Ostlund, N.S. Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. 1982. Macmillan Publishing Co. New York. (ver pg. 89).

Ahora expresaremos las energías de los términos, $E(\Psi_i)$, como combinaciones lineales² de los elementos matriciales de las matrices electrostáticas, resultando:

$$E(a^2; {}^1A) = E(a^2) + a_a = E(\Phi_0)$$

$$E(ab; {}^3B) = E(ab) + a_b - K_{ab} = E(\Phi_1)$$

$$E(ab; {}^1B) = E(ab) + a_b + K_{ab} = 2 E(\Phi_0) - E(\Phi_1)$$

$$E(b^2; {}^1A) = E(b^2) + b_b = E(\Phi_5)$$

b) Interacción entre términos de la misma simetría

Una vez obtenidas las energías del término singulete 1B y triplete 3B de la configuración a^1b^1 , podemos plantearnos que por tener la misma simetría (singulete 1A) los términos de las configuraciones a^2 y b^2 interaccionan, y el elemento matricial fuera de la diagonal de la matriz de interacción electrostática viene dado por:

$$\langle a^2 {}^1A | G | b^2 {}^1A \rangle = K_{ab}$$

Por otra parte, la integral de intercambio K_{ab} podemos expresarla en función de la separación energética triplete-singulete de la configuración a^1b^1 , o por la expresión anterior en función de las relaciones entre las energías de los determinantes:

$$K_{ab} = \frac{E({}^3B) - E({}^1B)}{2} = E(\Phi_2) - E(\Phi_1)$$

² Gerloch, M. Orbitals, Terms and States.1986. John Wiley& Sons, New York (ver pg.96-98).

Construiremos la matriz electrostática y el determinante secular que nos dará el desdoblamiento producido por la interacción de los dos singletes:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cc}
 & \begin{array}{cc} a^2 \ ^1A & b^2 \ ^1A \end{array} \\
 \begin{array}{c} a^2 \ ^1A \\ b^2 \ ^1A \end{array} & \left| \begin{array}{cc} J_{aa} & K_{ab} \\ K_{ab} & J_{bb} \end{array} \right|
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{cc} J_{aa} - E & K_{ab} \\ K_{ab} & J_{bb} - E \end{array} \right| = 0
 \end{array}$$

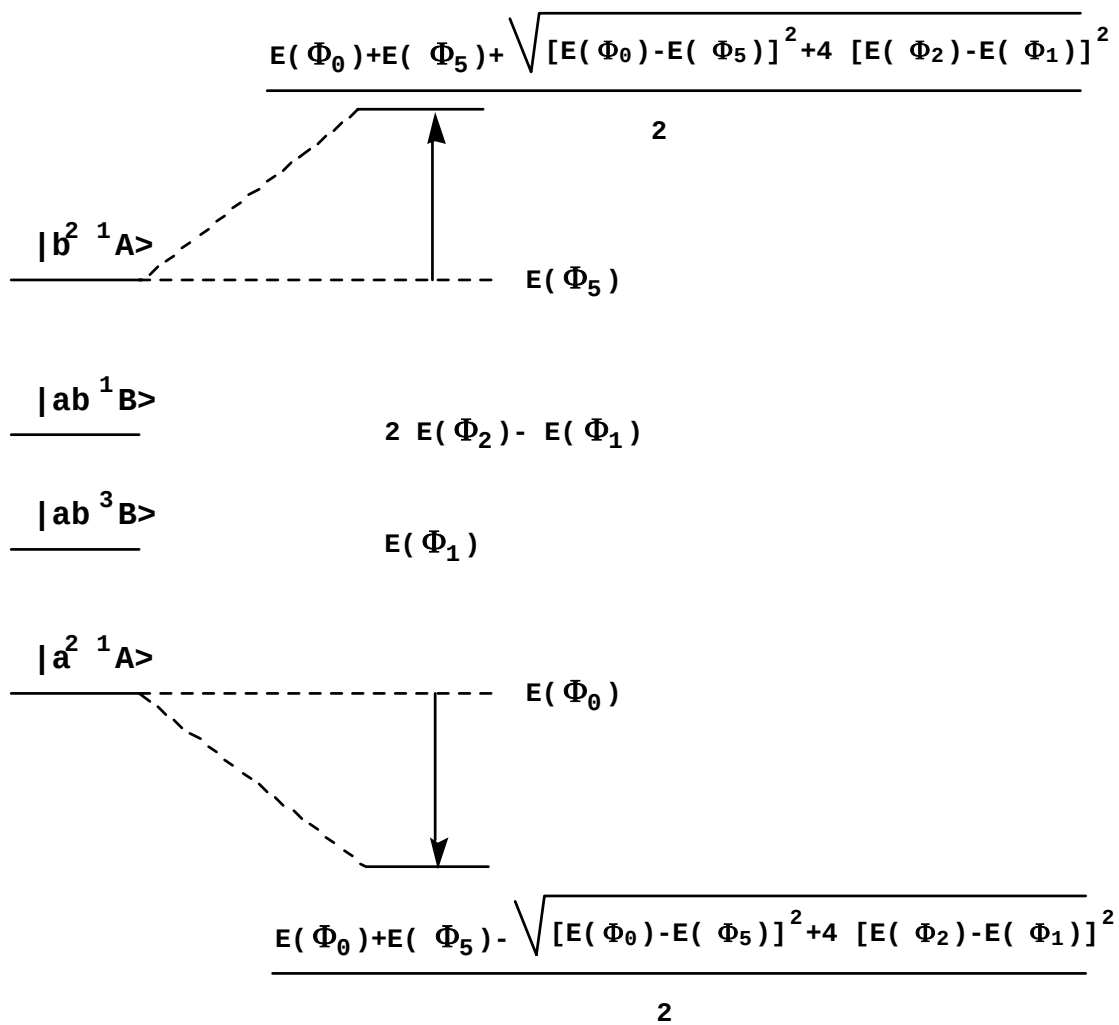
Si deseamos obtener el desdoblamiento de las energías respecto a los baricentros $E(a^2)$ y $E(b^2)$, substituiremos E por $[E+E(a^2)]$ y $[E+E(b^2)]$ respectivamente en el determinante anterior:

$$\left| \begin{array}{cc} J_{aa} + E(\bar{a}^2) - E'' & K_{ab} \\ K_{ab} & J_{bb} + E(\bar{b}^2) - E' \end{array} \right| = 0$$

$$\left| \begin{array}{cc} E(\Phi_0) - E'' & K_{ab} \\ K_{ab} & E(\Phi_5) - E' \end{array} \right| = 0$$

$$E''^2 - [E(\Phi_0) + E(\Phi_5)] E'' + [E(\Phi_0) E(\Phi_5) - K_{ab}^2] = 0$$

Y finalmente resolviendo, se han podido obtener las energías de los términos singletes y triplete de las configuraciones propuestas en función de combinaciones lineales de Slater.

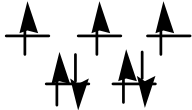
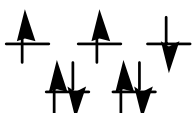


5.2. Obtención de los términos espectrales de la configuración fundamental $e^4 t_2^3$.

Estrategia de Daul

Para resolver el término fundamental del ion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ con simetría tetraédrica y dotado de la configuración electrónica capa abierta $e^4 t_2^3$, se procedió a calcular el estado artificial AOC “configuración ocupada promedio”, mediante un cálculo de optimización de la geometría a nivel espín *restricted*.

Esta configuración propuesta nos va a generar cuatro términos 2T_2 , 2T_1 , 4A_2 y 2E , y sus energías vienen dadas por las combinaciones lineales de los tres monodeterminantes expuestos a continuación:

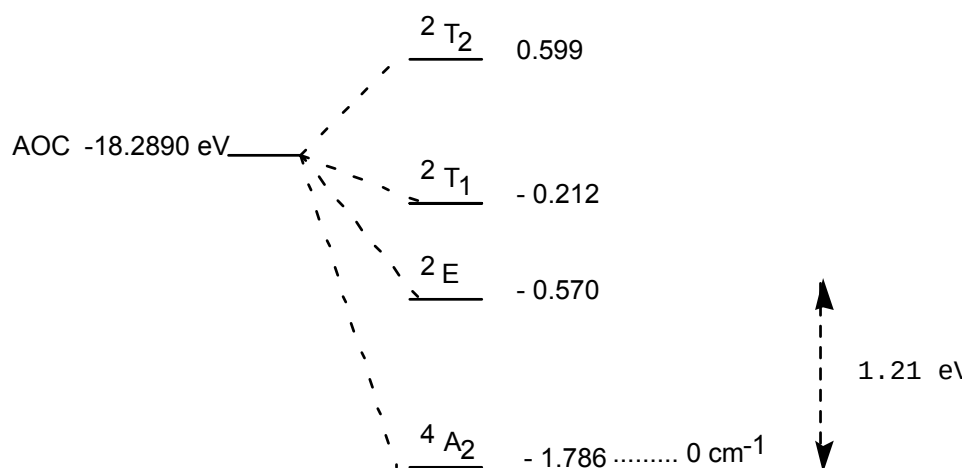
<u>denominación</u>		BE/eV	
A+A-B+		0.19336	Φ_1
A+B+C+		-1.78610	Φ_2
A+B+C-		-0.97566	Φ_3

La obtención de las energías de estos monodeterminantes se efectúa a partir de una sola iteración SCF con un cálculo a nivel *unrestricted*. Para poder especificar estrictamente la ocupación de cada componente y el espín adecuado, fue necesario descender en simetría hasta D_{2d} ,³ y las energías de los términos de la configuración fundamental se resuelven a partir de las operaciones algebraicas siguientes, proporcionadas por el programa STAGEN:

³ El programa STAGEN nos genera los monodeterminantes en simetría T_d , por lo tanto cada una de las componentes de los orbitales en esta simetría lleva asociada una cierta cantidad de electrones (0, 1 o 2), con su espín α o β . El descenso en simetría hasta D_{2d} no es suficiente, ya que las componentes del orbital e en D_{2d} ($t_2 \rightarrow e+b_2$) no estarán especificadas.

$$\begin{aligned}
 E(^2T_2) &= E(\Phi_1) - 0.5 E(\Phi_2) + 0.5 E(\Phi_3) \\
 E(^2T_1) &= E(\Phi_1) + 0.5 E(\Phi_2) - 0.5 E(\Phi_3) \\
 E(^4A_2) &= E(\Phi_2) \\
 E(^2E) &= -0.5 E(\Phi_2) + 1.5 E(\Phi_3)
 \end{aligned}$$

resultando los valores presentados en el esquema:



El término 4A_2 es el término fundamental de la configuración $e^4 t_2^3$, estando bien separado del resto a 1.21 eV del más próximo. Este nivel energético se tomará como valor de referencia (0 cm⁻¹) en las transiciones electrónicas.

5.3. Términos cuádrupletes tetraédricos d^7 en la aproximación del campo ligando

La teoría del campo cristalino, desarrollada por van Vleck y colaboradores en los años treinta, se basa en la hipótesis de considerar el comportamiento del ion metálico bajo la acción del campo electrostático creado por el entorno de los ligandos, tal como ocurre en los distintos iones de una red cristalina. En 1935, también van Vleck inició el tratamiento de los complejos mediante una aproximación basada en la teoría de orbitales moleculares para explicar el enlace entre el metal y los ligandos. Consolidaron esta teoría los trabajos de Ballhausen, Liehr y Gray, denominándose *teoría del campo ligando*. El modelo electrostático da resultados poco satisfactorios, mientras que la teoría del campo ligando se ha revelado eficaz en la interpretación de los espectros d-d.

En este apartado desarrollaremos los términos derivados de una configuración d^n para un ion libre, y en particular el desdoblamiento en términos y niveles para una configuración d^7 , y después para esta misma se interpreta el desdoblamiento de las energías de las configuraciones y de los términos cuádrupletes en particular en presencia de un campo tetraédrico, según la teoría del campo ligando.

a) Para un **ion libre** los términos derivados de las posibles ubicaciones de los electrones en una configuración d^n , difieren en sus repulsiones electrónicas. Las diferencias entre sus energías son debidas a los distintos valores que adquiere el operador repulsión electrón-electrón, $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$, en el hamiltoniano general:

$$\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_i(r_i) l_i s_i$$

donde en la expresión anterior vienen representados la energía cinética de los electrones, la atracción núcleo-electrón, la repulsión electrón-electrón y el acoplamiento espín-órbita.

Así para la configuración d^7 , los términos posibles en el ion libre son:⁴

DOBLETES
P D D F G H

CUADRUPLETES
P F

⁴ Griffith, J. S., in *The Theory of Transition Metal Ions*, 1971. University Press, Cambridge.

En la figura 5.3.1. podemos observar, al aplicar sucesivamente el operador Hamiltoniano, el desdoblamiento en términos y niveles de la configuración d^7 .

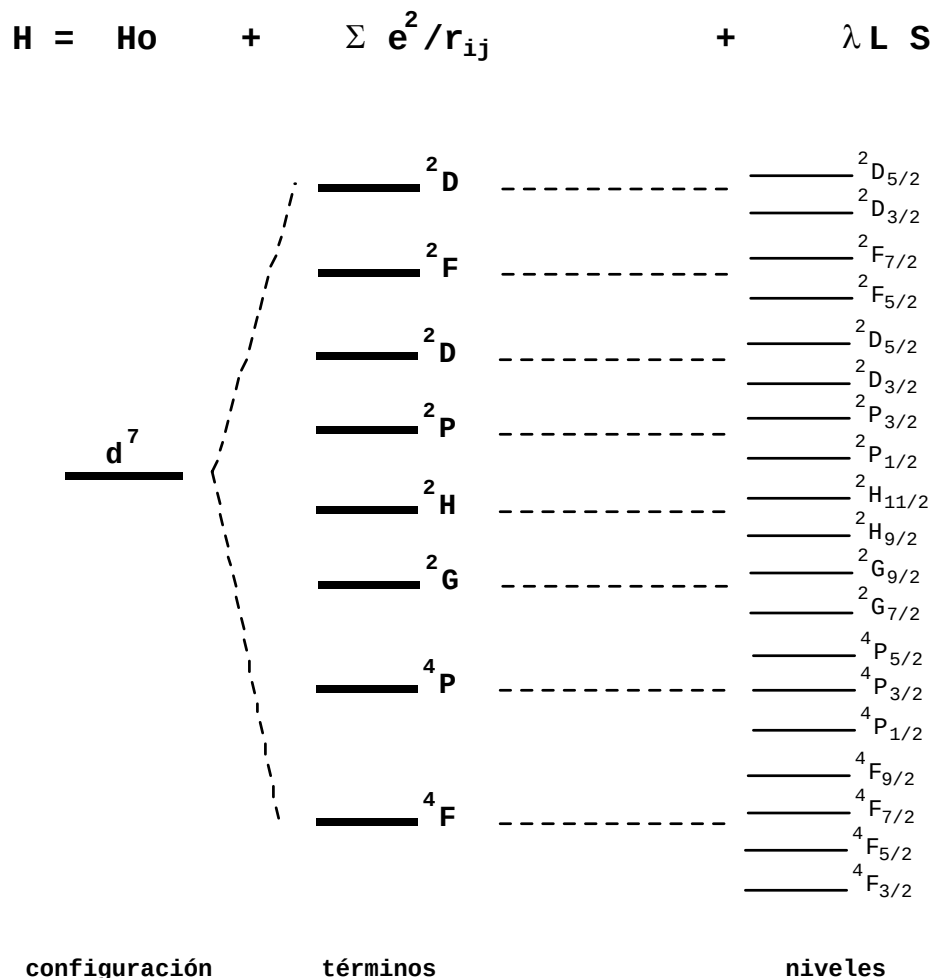


Figura 5.3.1. Desdoblamiento en los términos y niveles que surgen de la configuración d^7 , basándonos en el acoplamiento de Russell-Saunders, al aplicar sucesivamente los operadores.

Las energías de los términos pueden ser descritas en función de los parámetros F_k de Slater-Condon o como función de los parámetros A, B y C de Racah. Estos últimos son más empleados por los químicos, y en particular las energías de los términos cuádrupletes vienen dadas por: $^4F = 3A - 15B$, y la del $^4P = 3A$. Debe indicarse que en el contexto de la teoría del campo ligando, no hay la pretensión

de calcular teóricamente los valores de los parámetros A, B y C. Esta teoría se usa sólo en forma semiempírica, conservando el significado asociado a tales parámetros, pero calculándolos experimentalmente mediante el análisis del espectro.

b) Cuando el ion libre forme un **complejo**, sus energías son calculadas por el siguiente Hamiltoniano modificado :

$$\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_i(r_i) l_i s_i + \sum V_i$$

donde en la expresión anterior, el término V_i es la energía potencial en el campo cristalino, es decir, la energía de interacción entre los electrones y el campo del cristal. La contribución de V_i a la energía total varía de metal a metal, y se pueden considerar tres casos:

$$a) \quad \sum V_i < \sum \xi_i(r_i) l_i s_i$$

significando que el campo cristalino es menos importante que el acoplamiento espín-órbita. Esta situación ocurre en muchos complejos de las tierras raras.

$$b) \quad \sum \xi_i(r_i) l_i s_i < \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} < \sum V_i$$

Aquí, el acoplamiento espín-órbita es menos importante que la repulsión interelectrónica, la cuál a su vez, es menos importante que el campo del cristal. Esta es la situación que prevalece en los complejos covalentes de **espín bajo**, denominándose **campo fuerte**.

$$c) \quad \sum \xi_i(r_i) l_i s_i < \sum V_i < \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

En este caso el campo cristalino es menos importante que la repulsión interelectrónica. Los complejos de metales de transición de **alto espín** ocupan esta categoría, y a esta situación se denomina **campo débil**. Esta surge cuando el campo cristalino no es lo suficiente fuerte para despreciar la correlación electrónica (repulsión interelectrónica).

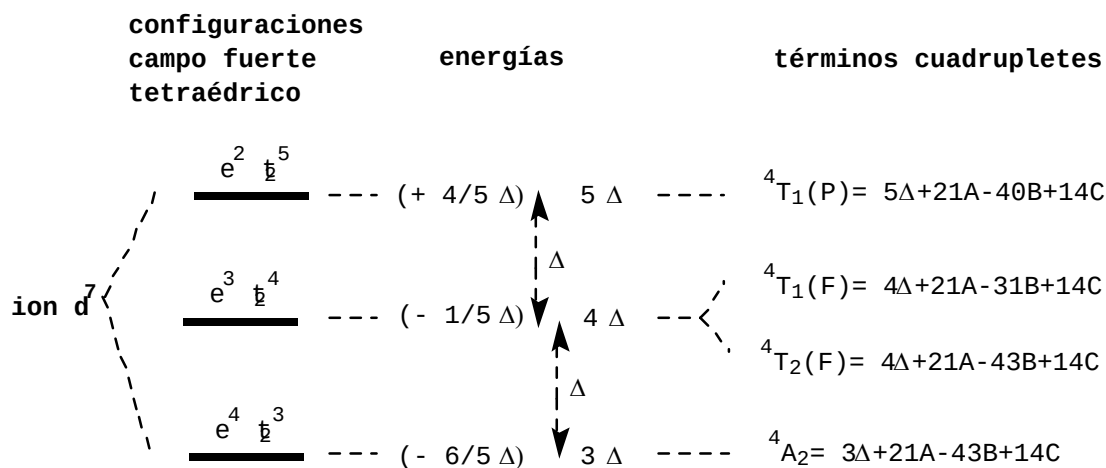
Ambos límites del campo débil y fuerte no son realidades físicas, y en general los complejos se hallarán entre lo que se denomina región del campo intermedio. En esta región los términos de la

misma simetría se mezclarán. Para calcular los niveles energéticos en la región **intermedia del campo**, son posibles dos aproximaciones:

(i) la aproximación del campo débil, donde la repulsión electrónica se considera primero, y los niveles de energía del campo intermedio se deducen perturbando los términos del ion libre con el campo del cristal, y

(ii) la aproximación del campo fuerte, donde las configuraciones en el campo del cristal (con números de ocupación enteros) son la primera etapa, y entonces se calcula la repulsión electrónica dentro de cada configuración.

Basándose en la aproximación del **campo fuerte**, para un ion d^7 en un campo tetraédrico, es posible calcular⁵ las energías de los términos de varias configuraciones en función de los parámetros A, B y C de Racah y de la separación (Δ) entre los orbitales t_2 y e . De esta forma, al aplicar en la primera etapa el operador $\sum V_i$, obtendremos las energías de las diversas configuraciones del ion d^7 en un campo tetraédrico, y en una segunda etapa al introducir el operador electrostático $1/r_{ij}$, el desdoblamiento de los términos a estudiar. En la figura 5.3.2 se esquematiza el desglose de las energías de las configuraciones en presencia de un campo fuerte, y los términos cuádrupletes obtenidos a partir de las matrices electrostáticas ($\langle \text{término X} | 1/r_{ij} | \text{término Y} \rangle$).



⁵ Referencia 1, pgs. 235, 237 y 411.

Figura 5.3.2. Desdoblamiento de las energías de las configuraciones y de los términos cuadruetes, en presencia de un campo fuerte.

Esta matriz electrostática, expuesta en la figura 5.3.3., puede reescribirse tomando el término fundamental 4A_2 como el origen de las energías.

$$\begin{array}{c} e^3 t_2^4 ({}^4T_1) \quad e^2 t_2^5 ({}^4T_1) \\ e^3 t_2^4 ({}^4T_1) \left| \begin{array}{cc} 4\Delta+21A-31B+14C & 6B \\ 6B & 5\Delta+21A-40B+14C \end{array} \right| \\ e^2 t_2^5 ({}^4T_1) \end{array}$$

$$|e^3 t_2^4 ({}^4T_2) \rangle = 4\Delta+21A-43B+14C$$

$$|e^4 t_2^3 ({}^4A_2) \rangle = 3\Delta+21A-43B+14C$$

reformulación:

$$\left| \begin{array}{cc} \Delta+12B & 6B \\ 6B & 2\Delta+3B \end{array} \right|$$

$$|e^3 t_2^4 ({}^4T_2) \rangle = \Delta$$

$$|e^4 t_2^3 ({}^4A_2) \rangle = 0$$

Figura 5.3.3 Matriz electrostática de los términos 4T_1 .

Los términos con la misma simetría se mezclarán en el **campo intermedio**, en una extensión que depende del elemento fuera de la diagonal del determinante secular, que viene dado por la expresión:

$$\langle e^2 t_2^5; {}^4T_1 | 1/r_{ij} | e^3 t_2^4; {}^4T_1 \rangle = 6B$$

y las energías de los términos 4T_1 vienen dadas por las raíces del determinante:

$$\begin{vmatrix} \Delta + 12B - E' & 6B \\ 6B & 2\Delta + 3B - E' \end{vmatrix} = 0$$

Finalmente, las raíces del determinante son las energías correspondientes a las transiciones $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ y $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ y los parámetros Δ y B fácilmente pueden obtenerse con las energías de los multipletes DFT.

$$\Delta = \text{Energía } [^4T_2(F)] - \text{Energía } [^4A_2]$$

$$12B = \text{Energía } [^4T_1(F)] - \text{Energía } [^4T_2(F)]$$

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Basicidad en polioxometalatos de Lindqvist

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

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



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



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

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

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

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

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

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

Polioxometalatos α -Keggin

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Espectroscopia electrónica del anión α -Keggin



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

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

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

Perspectivas

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

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

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

Capítulo 3

Estudio de la basicidad relativa de los oxígenos externos de polioxometalatos

3.1. Introducción

En este capítulo se aborda el estudio de la basicidad de los oxígenos en las estructuras más sencillas de los polioxometalatos, denominadas hexametalatos de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, en concreto en un derivado con mezcla de metales $[M_xM'_{6-x}O_{19}]^{n-}$, en el que podemos encontrar varios tipos de oxígenos puente y terminales.

La estructura de Lindquist $[M_6O_{19}]^{n-}$ se caracteriza por un cluster de simetría octaédrica con un átomo de oxígeno central, y en la que cada metal adopta una estructura pseudooctaédrica MO_6 ; otra forma de definirlo sería el resultado de la fusión de seis metales octaédricos MO_6 , dando como resultado un cluster de simetría octaédrica con un átomo de oxígeno en su centro, enlazado a los centros metálicos (figura 3.1).

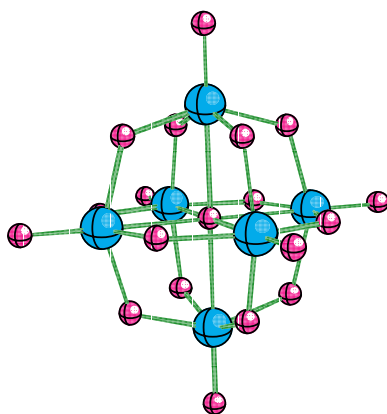


Figura 3.1. Estructura de los hexametalatos de Lindquist $[M_6O_{19}]^{n-}$.

Cuatro isopolianiones tienen la estructura M_6O_{19} : $[Nb_6O_{19}]^{8-}$,¹ $[Ta_6O_{19}]^{8-}$,² $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ³ y $[W_6O_{19}]^{2-}$.⁴ Además de estos isopolianiones múltiples, han sido caracterizados aniones mixtos de fórmula empírica $[M_xM'_{6-x}O_{19}]^{n-}$: $[V_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ $x=1,2,3$,⁵ $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ $x=1-4$,⁶ $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ ⁷ y $[Mo_xW_{6-x}O_{19}]^{2-}$ $x=1-5$.⁸

El grupo de Kemplerer⁹ investiga experimentalmente la reactividad de los niobiowolframatos $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$, en particular los iones $[\text{M}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, donde M puede ser Nb o V. En la figura 3.2 podemos ver una representación y la estructura de los isómeros μ_6 -oxo-dodeca- μ -oxo-hexa-oxo(5,6-diniobio)- $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$. El isómero *cis*- $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ es μ_6 -oxo- μ -oxo-hexa-oxo(5,6-diniobio)-, en el que el oxígeno ONb₂ es el más básico, y con experimentos ¹⁷O NMR se ha confirmado como el más apto para la protonación.

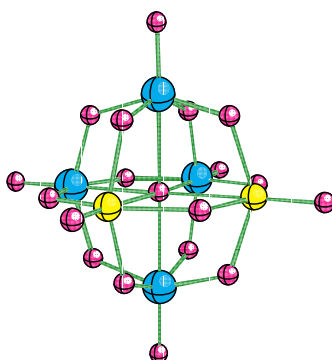


Figura 3.2. Estructura de los polioxometalatos cis-[M₂W₄O₁₉]ⁿ⁻.

El estudio "ab initio" de la protonación de los aniones [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻ y [V₂W₄O₁₉]⁴⁻ permitirá comparar la basicidad relativa de los oxígenos puente OV₂, ONb₂ y OW₂, y la de éstos con los terminales OV, ONb y OW. En este estudio, en primer lugar se determinó la estabilidad relativa de las formas cis y trans. Posteriormente se construyó una escala de basicidades de los oxígenos externos, mediante la determinación energética, basándose en el cálculo de la energía relativa de la protonación del anión correspondiente. Estos datos se complementaron con los potenciales electrostáticos PEM, con el análisis de la densidad de carga por integración Bader y en algunos casos puntuales con la laplaciana de la densidad de carga.

Con anterioridad Bénard, Poblet¹⁰ y colaboradores estudiaron con detalle la basicidad del ion decavanadato [V₁₀O₂₈]⁶⁻. Este ion puede considerarse como resultado de la fusión de dos estructuras de Lindqvist, teniendo en común dos átomos de vanadio y cuatro de oxígeno (figura 3.3).

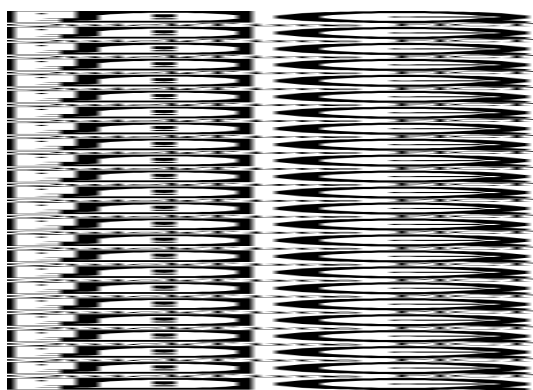


Figura 3.3. Estructura del anión [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (puede verse la representación poliédrica en la fig. 2.5).

Podemos encontrar siete clases distintas de oxígeno, representadas en la figura por A, B, C, D, E, F y G. Es interesante mencionar que la clase de oxígeno B posee una posición no equivalente en la estructura simple de Lindqvist. En concreto es un oxígeno triplemente enlazado a tres átomos de vanadio. Para comparar presentamos en la figura 3.4 la estructura de Lindqvist del ion [M₆O₁₉]ⁿ⁻ con los átomos de oxígeno identificados con análoga denominación en sus posiciones. La posición A' obtiene su réplica, F' y G' quedan reducidas a O terminal, C', D' y E' son O puente y en particular la posición B' desaparece. Kemplerer¹¹ estudia las protonaciones de los decavanadatos y por espectros de ¹⁷O NMR observa el lugar idóneo en la posición B citada, afectándose también algo el lugar C.

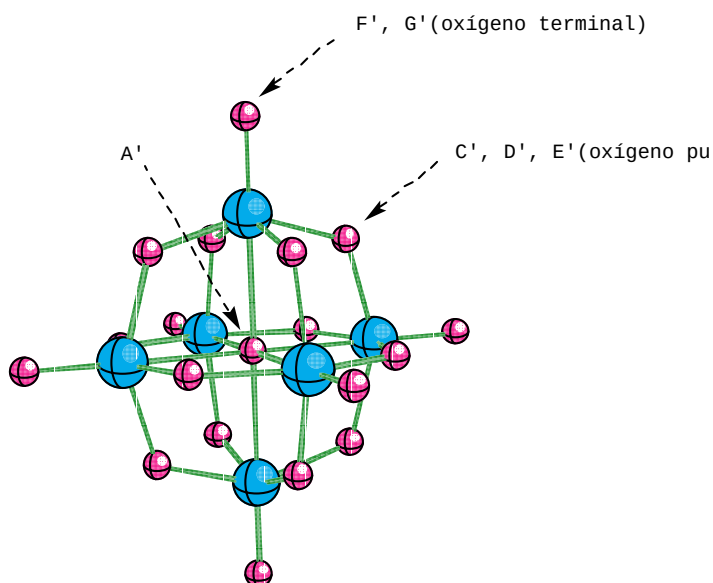


Figura 3.4. Estructura del ion $[M_6O_{19}]^{n-}$ con los átomos de oxígeno identificados con análoga denominación en sus posiciones a la del anión $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

El objetivo de la colaboración mencionada anteriormente fue caracterizar la basicidad relativa de las seis clases de oxígenos externos presentes en el anión, y poder determinar los centros de protonación preferidos. El estudio se basó en el análisis topológico del potencial electrostático y la determinación de la concentración de carga por medio de la función laplaciana de la densidad en las proximidades de los oxígenos, a partir de una función de onda calculada a nivel Hartree-Fock. Fundamentalmente, los resultados mostraron que la basicidad relativa de los oxígenos en el anión estaba directamente relacionada con el tipo de oxígeno (triplemente enlazado, doblemente u oxígeno terminal), obteniendo la siguiente escala de basicidades relativas:

$$OV_3 \text{ (triplemente enlazado)} > OV_2 \text{ (doblemente enlazado)} > OV \text{ (terminal)}$$

La distribución de PEM fue calculada en las proximidades de los veintiseis átomos de oxígeno externos del ion, resultando una topología compleja caracterizada por veinte mínimos locales. Todos los átomos de oxígeno (ver tabla 3.1), excepto los denominados E y F, podían asociarse con un mínimo específico localizado en su esfera de van der Waals.

Tabla 3.1. Mínimos de PEM en los oxígenos del polioxoanión $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Tipo	Potencial electrostático	$-\nabla^2\rho$
------	--------------------------	-----------------

	(hartree)	(Kcal mol ⁻¹) ^{a)}	(u.a.)
O _B	-0.7201	0.0	3.09
O _C	-0.7040	10.1	2.83
O _D	-0.6829	23.3	2.84
O _G	-0.6315	55.6	2.61

a) Valores relativos al oxígeno más básico O_B.

El menor mínimo de PEM se obtuvo en las proximidades del O_B, que se encuentra enlazado a tres vanadios. El segundo mínimo se localizó en el O_C (enlazado a dos). Este orden confirma la interpretación propuesta por Klemperer y Shum basándose en los espectros RMN con ¹⁷O. Así mismo, las orientaciones de estos mínimos con respecto a sus átomos vecinos eran similares en unos pocos grados a la de los hidrógenos, localizados uno en B y dos en C en el anión [H₃V₁₀O₂₈]³⁻.

El análisis de la laplaciana de la densidad de carga en la proximidad de los oxígenos sirvió para ver que estaba correlacionada con los mínimos de los potenciales electrostáticos cuando existían, y correspondían a los puntos críticos (3,-3) de la laplaciana. El mayor máximo en $-\nabla^2\rho$ y el menor mínimo PEM estaban ambos asociados al oxígeno O_B, caracterizando a éste como el lugar más atractivo para los protones o pequeños grupos catiónicos.

En lo referente a las cargas, se encontraron alejadas del modelo puramente iónico V⁵⁺O²⁻; para los oxígenos su valor se incrementaba con el número de átomos metálicos conectados, y para las tres clases de vanadios se obtuvo un valor promedio de +2.4 e. Como contrapartida no se pudo comparar las basicidades del mismo tipo de oxígeno.

En nuestro trabajo, con el estudio de los polioxoaniones [M₂W₄O₁₉]⁴⁻ se podrán comparar basicidades de oxígenos distintos dentro de una misma clase (oxígenos puente y oxígenos terminales), que probablemente tendrán basicidades parecidas. Por ello, además del análisis indirecto a través de los potenciales electrostáticos, se determinarán las energías relativas de las diferentes formas protonadas [HM₂W₄O₁₉]³⁻.

3.2. Detalles computacionales

Método

En este capítulo las geometrías y energías fueron determinadas a nivel de cálculo Hartree-Fock, por medio del programa TURBOMOLE.¹²

Ya que los átomos son formalmente d^0 , asignando el estado de valencia V, VI y -II al Nb, W y O respectivamente, los efectos de la correlación electrónica no tendrán mucha importancia y la aproximación H-F podrá considerarse apropiada.

Este mismo nivel de cálculo fue utilizado en la determinación de la basicidad relativa de los oxígenos en el ion decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, artículo comentado anteriormente. Posteriormente Benard y colaboradores estudian de idéntica forma¹³ los complejos de inclusión $R-CN\mathbb{S}[V_{12}O_{32}]^{4-}$.

En los cálculos se utilizaron dos tipos de bases:

Un conjunto de bases I, utilizadas para optimizar las geometrías, en las que para los electrones inertes de los átomos metálicos V, Nb y W se hicieron servir potenciales efectivos de core de Hay y Wadt.¹⁴ Los trece electrones de valencia del V y Nb fueron descritos por el conjunto de gaussianas (8s, 5p, 5d) y (8s, 6p, 4d) respectivamente, contraídas en la forma (3s, 3p, 2d). Los catorce electrones de valencia del W con el conjunto (8s, 6p, 3d) contraídas a (3s, 3p, 2d). Para los átomos O e H bases tipo doble- ζ Huzinaga,¹⁵ concretamente (8s, 4p//4s, 2p) para el oxígeno y (4s//2s) para el átomo de hidrógeno.

El número total de electrones resultantes fueron 238 para los polioxometalatos $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ y $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$. Las funciones gaussianas primitivas fueron 656 y 662 respectivamente, contraídas a 334. El conjunto de vectores u orbitales moleculares fue de 322.

Cálculos puntuales simples sobre las geometrías optimizadas con el conjunto I fueron llevadas a cabo utilizando el conjunto de bases II, donde todos los átomos tienen la misma base excepto el oxígeno, formalmente O^{2-} , en el que su capa de valencia se completó con una base difusa Hyla-Kryspin y colaboradores¹⁶ (12s, 7p//6s, 4p) añadiéndole dos funciones de polarización d con exponentes 1.2 y 0.4.

Este nuevo conjunto de bases II, nos generará 664 orbitales moleculares para ambos aniones, dotándose de 1073 y 1137 funciones gaussianas primitivas contraídas a 714.

Bases similares han sido utilizadas por Benard^{10, 13 y 17} y colaboradores en el estudio de los polioxometalatos $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ y $[V_{18}O_{42}]^{12-}$.

Potencial electrostático PEM

Un método indirecto de estudiar la actividad nucleófila de los oxígenos de un polioxometalato, es decir su basicidad, es poder calcular la distribución de los potenciales electrostáticos en las inmediaciones del cluster. Desde otro punto de vista, con esta herramienta podemos concluir en que puntos o zonas se verá favorecido el ataque de un protón o de un grupo catiónico, condicionado por la atracción electrostática de los oxígenos externos del anión, y posteriormente evaluar la distorsión ocasionada por la fijación del protón en la estructura del polioxometalato.

EL PEM en un punto dado r de los alrededores moleculares, se define como la energía adquirida por la carga positiva localizada en dicho punto y bajo el campo generado por la molécula:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.1)$$

donde Z_A representa la carga nuclear del átomo A, y $\rho(r')$ corresponde a la densidad electrónica molecular.

A partir de la función de onda Hartree-Fock obtenida, se genera una función de R^3 para poder estudiar el PEM. La topología de la distribución del PEM en la región accesible de la molécula, nos dará información privilegiada concerniente a la aproximación de un reactivo electrófilo, dipolar o algunas veces nucleófilo. Las caras externas de un polioxometalato generan un gran número de mínimos, generalmente asociados con un oxígeno específico, o con una zona de varios de la misma clase.

El PEM ha sido usado como un índice de reactividad a lo largo de numerosos campos de la química, tales como reactividad molecular,¹⁸ en particular en el estudio de interacciones no covalentes,¹⁹ interacciones biológicas,²⁰ fenómenos de solvatación²¹ y estudios de densidades electrónicas.²² Trabajos pioneros y relevantes fueron realizados por Politzer y colaboradores.²³ Luque y colaboradores,²⁴ demostraron que la correlación electrónica tiene un efecto importante en la distribución del potencial electrostático en moléculas cerca del núcleo, pero el potencial electrostático calculado a partir de la función de onda SCF es correcto a partir de la esfera de van der Waals, y las características del mínimo de PEM hallado con la función SCF sufre tan sólo un pequeño cambio cuando se consideran los efectos de la correlación. La influencia de la calidad de la base, a la hora de modular el PEM, es más relevante que el efecto de la correlación electrónica.

Benard y colaboradores²⁵ utilizan el PEM como instrumento fundamental en el estudio de polioxometalatos, ion tipo decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, complejos de inclusión y de encapsulación $RCN\text{S}[V_{12}O_{32}]^{4-}$ y estabilización de sistemas electrónicamente inversos $[V_{18}O_{42}]^{12-}$.

En esta tesis se ha utilizado para el cálculo de la distribución de potenciales electrostáticos una adaptación del programa original de Tomasi y Cimiraglia. El único requisito para la determinación de los potenciales electrostáticos es el conocimiento de la función de onda, que se expresa mediante los orbitales moleculares y su ocupación electrónica. El procedimiento que se sigue consiste en:

- construcción de una red de puntos, según el plano que se desea estudiar.
- obtención del valor del potencial en cada uno de los puntos de la red.
- localización de un mínimo de potencial, desde un punto de partida, por un procedimiento de gradiente.
- representación gráfica.

Debido al tamaño de los polioxometalatos, se llevó a cabo la redimensión del programa, dotándole de 750 capas (inicial 250), 2250 gaussianas (750) y 900 orbitales atómicos (300).

Análisis topológico de la densidad electrónica e integración

a) Topología de la función densidad

Bader y colaboradores²⁶ presentan en 1979 una teoría de la estructura molecular denominada topología cuántica. Proponen una definición rigurosa de átomo y enlace químico a partir de la función de onda multielectrónica. Su formalismo permite definir los conceptos de átomo en una molécula, enlace químico, estructura molecular, estabilidad molecular y cambio estructural, y además describe diferentes tipos de enlace y diferentes interacciones atómicas comparables con las ideas de la química descriptiva. Dichos conceptos se han desarrollado en tratados más extensos.²⁷

Puntos fundamentales de esta teoría son que los conceptos como átomo o enlace molecular se pueden definir a partir de las propiedades topológicas de la función densidad monoelectrónica $\rho(r)$, y que las propiedades topológicas de $\rho(r)$ determinan también la definición de las propiedades medias mecanocuánticas de los átomos en las moléculas, es decir, las características topológicas de $\rho(r)$ tienen sentido físico.

Un átomo se identifica como una región particular del espacio real determinada por las propiedades topológicas de la distribución de carga. Los átomos así definidos poseen un conjunto único de propiedades, basándose en el principio variacional de la mecánica cuántica.²⁸ La teoría muestra que el valor promedio de cada propiedad mecánica, a la que se le asocia un operador expresado en función de las coordenadas y, o momentos, del sistema total puede ser expresado como la suma de las correspondientes contribuciones atómicas.

Más tarde en 1981 y 1982, Bader y colaboradores²⁹ presentan en dos artículos sucesivos la metodología y el algoritmo empleados en el cálculo de las propiedades promedio de los átomos en las moléculas. A continuación esquematizamos su definición topológica de un átomo:

Se denomina $\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, X)$ la función de onda del estado fundamental de un sistema molecular no relativista e independiente del tiempo. El sistema posee n electrones caracterizados por los vectores posición $\chi_i(x_i, y_i, z_i)$ y N núcleos descritos por las coordenadas $X(X_1, X_2, \dots, X_N)$.

Se define la función distribución de carga electrónica por la expresión:

$$\rho(\chi, X) = n \int ds_1 \dots ds_n \int dx_1 dx_2 \dots dx_n \psi^* \psi \quad (3.2)$$

donde s_i especifica el estado del espín del electrón i , y ψ es antisimétrica respecto a la permutación de las coordenadas electrónicas. Esta función $\rho(\chi, X)$ presenta las características de ser real, no negativa, y describe la densidad de probabilidad de encontrar cualquier electrón en el punto $x \in R^3$ y los núcleos en la configuración $X \in R^{3N}$.

Al fijar una configuración nuclear X , la función distribución de carga electrónica $\rho(\chi, X)$ puede ser analizada por su vector gradiente $\nabla \rho$. Estas trayectorias generadas por este vector se denominan caminos o "paths":

$$\text{si } x_m \in R^3 \quad g(x_m) = \left\{ x(s) \in R^3, \frac{dx(s)}{ds} = \nabla \rho(x(s), X); x(0) = x_m \right\} \quad (3.3)$$

Los autores demuestran que las propiedades topológicas fundamentales de ρ pueden resumirse en la especificación de sus puntos críticos, en los que $\nabla \rho = 0$. Tales puntos críticos pueden ser de dos formas:

- 1) un punto crítico, x_c , no degenerado o de rango tres, en el que la matriz del hesiano de ρ , $H(\rho) = H_{ij}(\rho)$ es de rango máximo:

$$\det[H(\rho)]_{x=x_c} \neq 0 \quad H_{ij}(\rho) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.4)$$

2) un punto crítico degenerado, donde $\det H(\rho)$ se disipa, ya que $H(\rho)$ es de rango menor que tres.

Los puntos críticos no degenerados podemos además caracterizarlos por su signo σ , definidos por el exceso de los valores propios positivos sobre los negativos de $H(\rho)_{x=x_c}$. Por consiguiente los puntos críticos no degenerados se caracterizan por $(3, \sigma)$, donde $\sigma = -3, -1, +1, +3$.

Las líneas de gradiente son soluciones de la ecuación $\frac{dx(s)}{ds} = \nabla \rho(x(s), X)$, y tienen los límites que corresponden a un origen y a un final. Estos límites resultan coincidir con los puntos críticos de ρ . De esta forma, los puntos críticos reflejan la organización espacial de las líneas de gradiente.

En el formulismo de Bader, un átomo es una región del espacio real que contiene un simple atractor nuclear y una superficie de flujo cero que lo rodea. Los puntos críticos de la distribución de la densidad de carga, puntos en los que $\nabla \rho = 0$, juegan un papel fundamental en la definición del enlace de un átomo. El máximo local de $\rho(x, X)$ ocurre en las posiciones de los núcleos $x_c = X_i, i=1, \dots, N$.

Los dominios son la partición en tres dimensiones del espacio de un sistema en regiones diferentes y surgen como resultado de identificar los núcleos con los atractores del campo $\nabla \rho$. De esta forma, cada dominio contiene uno y sólo un atractor. Por eso, un átomo, libre o enlazado, se define como la unión de un atractor con su dominio asociado. Este es un punto fundamental en la teoría de Bader, ya que permite realizar particiones únicas del espacio total en subespacios, y demuestra que el teorema del virial se cumple en los subespacios de la misma forma que se cumple en el espacio total.

Por otra parte, también el átomo puede ser definido en términos de sus enlaces. El dominio de un simple núcleo atractor en un átomo aislado cubre el espacio entero tridimensional R^3 . Para un átomo en una molécula el dominio atómico es un subespacio abierto de R^3 . Está separado de sus átomos vecinos por superficies interatómicas. La existencia de una superficie interatómica S_{AB} denota la presencia de un punto crítico $(3, -1)$: la superficie S_{AB} consta de todos los caminos de gradiente que terminan en el punto crítico $(3, -1)_\rho$. Las superficies interatómicas, así como las superficies halladas hasta el infinito son superficies S de R^3 que satisfacen la ecuación: $\nabla \rho(x) \bullet \vec{n}(x) = 0, \forall x \in S$ donde $\vec{n}$ es el vector normal unitario a la superficie.

Los puntos críticos $(3, +1)$ y $(3, +3)$ en densidad aparecen como consecuencia de las geometrías particulares del sistema y definen los elementos “anillos” y “cajas” de la estructura molecular.

Basándose en estos conceptos, Bader recupera el concepto de forma de un átomo en una molécula, y como cambia al cambiar el entorno molecular. Todo el estudio posterior del análisis de las propiedades de un átomo (densidad electrónica, momento dipolar, cuadrupolar, energía cinética,

energía potencial núcleo-electrón, energía potencial electrón-electrón, etc.), sumergido en una molécula estará basado en las particiones únicas. El valor promedio de una propiedad mecánica del sistema total será expresado por la suma de sus contribuciones atómicas.

b) Integración y cálculo de propiedades atómicas:

La población atómica promedio $N(\Omega)$, que es el número de electrones en el dominio de un átomo Ω , viene dada por la expresión:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(x) dx \quad (3.5)$$

donde, expresando la densidad en función de términos orbitales obtenemos

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad \rho(r) = \sum_i \lambda_i \phi_i(r) \phi_i(r) \quad (3.6)$$

siendo λ_i los números de ocupación y ϕ_i pueden ser espín-orbitales, orbitales espaciales u orbitales naturales.

La carga topológica o carga de Bader viene dada por la expresión:

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(r) d\tau \quad (3.7)$$

Para poder verificar la precisión del método de integración se puede calcular la energía cinética promedio, obtenida mediante las expresiones $K(x)$ o $G(x)$, que definen la densidad de energía cinética.

$$K(x) = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla \Gamma(x, x') \Big|_{x=x'} \quad (3.8)$$

$$G(x) = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla' \Gamma(x, x') \Big|_{x=x'} \quad (3.9)$$

donde $\Gamma(x, x')$ es la matriz densidad de primer orden:

$$\Gamma(x, x') = n \int ds_1 \dots ds_n \int dx_2 dx_3 \dots dx_n \psi^*(x, x_2, \dots, x_n) \psi(x', x_2, \dots, x_n) \quad (3.10)$$

Definiendo $L(x) = K(x) - G(x) = -\frac{1}{4}\nabla^2 \rho(x)$, y calculando la integral de la densidad $L(x)$ sobre el dominio atómico, debe de ser igual a cero, como una consecuencia directa de la condición de flujo cero en la frontera. Alternativamente, las expresiones utilizadas en términos de orbitales son:

$$G(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \left(\sum \lambda_i \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_i \right) d\tau \quad (3.11)$$

$$K(\Omega) = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \left(\sum \lambda_i \phi_i \nabla^2 \phi_i \right) d\tau \quad (3.12)$$

$$L(\Omega) = -\frac{1}{4} \int_{\Omega} \nabla^2 \rho d\tau \quad (3.13)$$

$L(\Omega)$ se denomina lagrangiano atómico, y su error, generalmente 10^{-4} a 10^{-6} au, es una medida de la precisión en la integración numérica.

En el apéndice 3 se describe la técnica aplicada en la caracterización de los puntos críticos necesarios para llevar a cabo el proceso de integración atómica en el anión $\text{cis-}[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, describiéndose en grado de complejidad.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Lindqvist, I. *Ark. Kemi.* **1952**, 5, 247.
- ² Lindqvist, I. Aronsson, B. *Ark. Kemi.* **1954**, 7, 49.
- ³ (a) Allcock, H. R.; Bisell, E. C.; Shawl, E. T. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2963. (b) Clegg, W.; Sheldrick, G. M.; Garner, C. D.; Walton, I. B. *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2906.
- ⁴ Fuchs, J.; Freiwald, W.; Hartl, H. *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1764. Ming-Quin, C.; Si-San, Z.; Yi-Dong, G. *J. Struct. Chem.* **1990**, 9, 26.
- ⁵ Flynn, C.M., Jr.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2524. Rosenheim, A.; Pieck, M. Z. *Anorg. Chem.* **1916**, 98, 230. Takezhanova, D. F.; *Dokl. Chem.* **1974**, 215, 250(1139).
- ⁶ Dabbabi, M.; Boyer, M. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 1011.
- ⁷ Klemperer, W. G.; Shum, W. J. *Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 60.
- ⁸ Courtin, P.; Lefebvre, J. *Bull. Soc. Chim. France* **1975**, 1983. Jeannin, Y.; Launay, J. P.; Sanchez, C.; Livage, J.; Fournier, M. *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 587. Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. A. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3194.
- ⁹ Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6030. Klemperer, W. G.; Shum, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4891.
- ¹⁰ Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Bénard, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1136.
- ¹¹ Klemperer, W. G., Shum, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3544.
- ¹² TURBOMOLE: un programa SCF del grupo de Química Cuántica de la Universidad de Karlsruhe bajo la dirección del Prof. R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- ¹³ Rohmer, M.-M.; Benard, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6959. Rohmer, M.-M.; Devémy, J.; Roland, W.; Benard, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13007.
- ¹⁴ Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- ¹⁵ Huzinaga, S: *Approximate Atomic Functions, Technical Report, University of Alberta: Canada*, 1971.
- ¹⁶ Hyla-Kryspin, Y.; Demuynck, J.; Strich, A.; Benard, M. J. *Chem. Phys.* **1981**, 75, 3954.
- ¹⁷ Rohmer, M.-M.; Benard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J. M.; Poblet, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1019.
- ¹⁸ (a) Scrocco, E.; Tomasi, J. *Top. Curr. Chem.* **1973**, 42, 95. (b) Politzer, P.; Daiker, K. C. *In The Force Constant in Chemistry*; Deb, B. M., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1981; p 294. (c) *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*; Politzer, P., Truhlar, D. G., Eds.; Plenum Press: New York, 1981. (d) Näray-Szabö, G.; Surján, P. R. *In Theoretical Chemistry of Biological Systems*; Näray-Szabö, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986; p 1.

- ¹⁹ (a) Kollman, P.; McKelvey, J.; Johansson, A.; Rothenberg, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 955. (b) Kollman, P.; Rothenberg, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1333. (c) Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4875. (d) Scrocco, E.; Tomasi, J. *Adv. Quantum Chem.* **1978**, 11, 115. (e) Näray-Szabö, G. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1981**, 51, 65. (f) Politzer, P.; Landry, S. J.; Warnheim, T. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4767. (g) Politzer, P.; Abrahamse, L.; Sjöberg, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 855.
- ²⁰ (a) Hayes, D. M.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3335. (b) Hayes, D. M.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7811. (c) Petrongolo, C. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, 108, 445. (d) Weiner, P. K.; Langridge, R.; Blaney, J. M.; Schaefer, R.; Kollman, P. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1982**, 79, 3754. (e) Komatsu, K.; Nakamura, H.; Nakagawa, S.; Umeyama, H. *Chem. Pharma. Bull.* **1984**, 32, 3313. (f) Näray-Szabö, G. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1986**, 138, 197. (g) Luque, F. J.; Illas, F.; Pouplana, R. *Mol. Pharmacol.* **1987**, 32, 557. (h) Näray-Szabö, G.; Nagy, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, 35, 215. (i) Orozco, M.; Canela, E. I.; Franco, R. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2630. (j) Orozco, M.; Canela, E. I.; Franco, R. *Eur. J. Biochem.* **1990**, 188, 155.
- ²¹ (a) Oliveira Neto, M. *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 617. (b) Oliveira Neto, M. *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 629. (c) Bonaccorsi, R.; Cimraglia, K.; Tomasi, J. *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 567. (d) Davis, M. E.; McCammon, J. A. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 509. (e) Langlet, J.; Claverie, P.; Caillet, J.; Pullman, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1617.
- ²² (a) Politzer, P. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 3027. (b) Gadre, S. R.; Bendale, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 515. (c) Arteca, G. A.; Jammal, U. B.; Mezey, P. G. *J. Comput. Chem.* **1988**, 9, 608.
- ²³ *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Politzer, P.; Truhlar, D. G. Eds; Plenum Press: New York, 1981. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3959. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6715.
- ²⁴ Luque, F. J.; Orozco, M.; Illas, F.; Rubio, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5203.
- ²⁵ Ref. 10; ref 13. Blaudeau, J. P.; Rohmer, M.-M.; Benard, M.; Ghermani, N. E. *Comptes-Rendus de l'academie des sciences. Serie II. Fascicule C-Chimie*, May-Jun. **1998**, 1(5-6), 319.
- ²⁶ Bader, R. F. W.; Anderson, S. G.; Duke, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1389. Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4316.
- ²⁷ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press. Oxford, 1990. "Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems". E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1992**, 91, 893.
- ²⁸ Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2871. Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T. *Adv. Quantum. Chem.* **1981**, 14.
- ²⁹ Biegler-König, F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y.; Bader, R. F. W.; Duke, A. J. *J. Phys. B*, **1981**, 14, 2739. Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T.-H. *J. Comp. Chem.* **1982**, 3, 317.

**Ab Initio Study of the Relative Basicity of
the External Oxygen Sites in $M_2W_4O_{19}^{4-}$ (M=
Nb and V)**

**Joan Miquel Maestre, Jose Pedro Sarasa, Carles Bo and Josep M.
Poblet**

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Pç.
Imperial Tàrraco 1, 43005-Tarragona, Spain, and Departamento de Química
Física y Química Orgánica, Universidad de Zaragoza, Ciudad Universitaria s/n,
50009-Zaragoza, Spain

Inorganic Chemistry®

1998 Volume 37, Number 12, Pages 3071-3077

Ab Initio Study of the Relative Basicity of the External Oxygen Sites in $M_2W_4O_{19}^{4-}$ ($M = Nb$ and V)

Juan Miguel Maestre,[†] Jose Pedro Sarasa,[‡] Carles Bo,[†] and Josep M. Poblet^{*,†}

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Pc. Imperial Tarraco 1, 43005-Tarragona, Spain, and Departamento de Química Física y Química Orgánica, Universidad de Zaragoza, Ciudad Universitaria s/n, 50009-Zaragoza, Spain

Received February 29, 1996

Geometry optimizations were carried out for the cis and trans forms of $Nb_2W_4O_{19}^{4-}$. The energy difference between the two conformations was found to be 2.3 kcal mol⁻¹, the structure in which the two Nb atoms are in the cis formation being the most stable. Several isomers of the $Nb_2W_4O_{19}H^{3-}$ anion were also studied for the cis form, suggesting that the oxygen bonded to two Nb atoms is the most basic center. The energetic determination of the oxygen basicities in hexametalates was compared with the indirect and less computationally demanding methodology based upon molecular electrostatic potential (ESP) distributions. The ESP distribution in $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$ suggests that a second proton should fix onto an OW_2 oxygen site and that the ONb terminal O's remain the most basic terminal centers. In $V_2W_4O_{19}^{4-}$, the unique OV_2 was identified as the most basic center. Although at variance with the niobotungstate anion, the most basic center does not support the highest net negative charge. The terminal OV oxygen sites were found to be the least basic terminal O's.

Introduction

Most of the current interest in polyoxometalates derives from the fact that they are relevant to catalysis, analytical chemistry, biology, medicine, and material science.^{1–4} Their properties are related to their high charges and the strong basicity of the oxygen surfaces. Four isopolyanions are known to have a hexametalate structure, M_6O_{19} : $Nb_6O_{19}^{8-}$,⁵ $Ta_6O_{19}^{8-}$,⁶ $Mo_6O_{19}^{2-}$,⁷ and $W_6O_{19}^{2-}$.⁸ All of these anions present a structure close to O_h symmetry except for Mo_6O_{19} in $[HN_3P_3(NMe_2)_6]_2Mo_6O_{19}$, in which the distortion is considerable.^{7a} Allcock et al. attributed this distortion to hydrogen bonds of the N–H···O type with the counterions.^{7a} A more recent characterization by Clegg et al. reports a H-bond-free, practically undistorted anion structure.^{7b} A series of niobotungstates $Nb_xW_{6-x}O_{19}^{(2+x)-}$ has also been isolated from aqueous solution.⁹ Klemperer's group has recently reported several studies on the reactivity of $Nb_2W_4O_{19}^{4-}$,^{10–13} 1, and concluded that the ONb_2 oxygen is

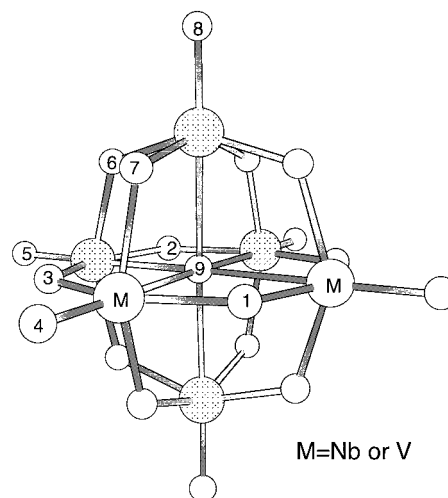


Figure 1. Structure of $M_2W_4O_{19}^{4-}$ ($M = Nb$ or V).

probably the most basic, nucleophilic oxygen site¹⁰ (see Figure 1 for a diagram of 1). From ¹⁷O NMR experiments,¹⁴ the unique OV_2 oxygen has been identified as the protonation site in the isoelectronic tungstovanadate $V_2W_4O_{19}^{4-}$ anion, 2.

In a previous paper, the relative basicity of the six distinct external oxygen sites of the decavanadate ion $V_{10}O_{28}^{6-}$ was studied by analyzing the topology of electrostatic potentials (ESP) and determining the charge concentrations near the oxygen sites. These distributions had been obtained from an

* Corresponding author.

[†] Universitat Rovira i Virgili.

[‡] Universidad de Zaragoza.

- (1) (a) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: New York, 1983. (b) Pope, M. T. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S. J., Ed.; Wiley: New York, 1991; Vol. 39, p 181. (c) Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- (2) Baker, L. C. W. In *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*; Kirschner, S., Ed.; Macmillan: New York, 1961, p 608.
- (3) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10384.
- (4) *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; Pope, M. T.; Muller, A., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1994.
- (5) Lindqvist, I. *Ark. Kemi* **1952**, 5, 247.
- (6) Lindqvist, I.; Aronsson, B. *Ark. Kemi* **1954**, 7, 49.
- (7) (a) Allcock, H. R.; Bisell, E. C.; Shawl, E. T. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2963. (b) Clegg, W.; Sheldrick, G. M.; Garner, C. D.; Walton, I. B. *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2906.
- (8) Fuchs, J.; Freiwald, W.; Hartl, H. *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1764. Ming-Quin, C.; Si-San, Z.; Yi-Dong, G. *J. Struct. Chem.* **1990**, 9, 26.
- (9) Dabbabi, M.; Boyer, M. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 1011.

- (10) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6030.
- (11) Beseker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4125.
- (12) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Main, D. J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2345. Klemperer, W. G.; Main, D. J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2355.
- (13) Beseker, C. J.; Klemperer, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7598.
- (14) Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4891.

Table 1. Bond Lengths for $W_6O_{19}^{2-}$ Anion^a

	W–O _t	W–O _b	W–O _c
computed	1.708	1.926	2.403
X-ray ^b	1.69	1.92	2.33

^a Values are in Å. O_t, terminal oxygens; O_b, bridging OM₂ oxygens; O_c, central, OM₆ oxygen. ^b Values averaged to O_h symmetry, ref 8.

ab initio SCF wave function.¹⁵ The investigations on the decavanadate anion showed that the basicity of the oxygen atoms in polyoxometalates is directly related to the oxygen type. The relative oxygen basicity order was found to be OV₃ (triple-bridging) oxygen > OV₂ (double-bridging) oxygen > OV (terminal) oxygen. However, the basicity difference between two oxygen atoms connected to the same number of metal centers is quite small, and therefore, their classification is more difficult. The main goal of the present study is to directly determine a basicity scale for double-bridging oxygens in M₂W₄O₁₉⁴⁻ for M = Nb (**1**) and V (**2**) by calculating the relative energy of the corresponding protonated anion. The relatively small M₆O₁₉ framework allows the geometries for M₂W₄O₁₉⁴⁻ and M₂W₄O₁₉H³⁻ to be computed. The electrostatic potentials and the Laplacian of the charge density distributions are also derived for anions **1** and **2** and analyzed in connection with the relative energies of the protonated anions.

Computational Details

The geometries and energies were determined at the Hartree–Fock level, using the TURBOMOLE program.¹⁶ Since the metal atoms are formally d⁰, correlation effects are not of the utmost importance, and the HF approach should be appropriate. The basis sets used for geometry optimizations (basis set I) are defined as follows: V, Nb, and W, a Hay and Wadt effective core potential¹⁷ models the potential of the inner electrons. The 13 valence electrons of V and Nb are described by a (8s, 5p, 5d) and (8s, 6p, 4d) basis set, respectively, contracted into [3s/3p/2d]. The 14 valence electrons of W are described by a (8s, 6p, 3d) basis set also contracted into [3s/3p/2d].¹⁷

O and H: Double-ζ Basis by Huzinaga.¹⁸ Single point calculations were carried out using basis set II in which the valence shell of the oxygen atoms, formally O²⁻, are represented with an extended basis set composed of 6s-type and 4p-type contracted Gaussians, and two polarization functions.¹⁹

Electrostatic potentials were computed for planar grids of points defined in planes containing several oxygen sites. Minima in the ESP distribution were located by gradient procedures. The topological properties of the charge density were determined using the AIMPAC package of programs.²⁰ Finally, the integrations of the charge density were carried out with ATOMIC-VECSURF,²¹ a modified version of the original PROAIM program.²⁰

To check if the geometries were well reproduced at the proposed level, we optimized the W₆O₁₉²⁻ anion structure in O_h symmetry with basis set I. From the bond distances given in Table 1, we can see that W–O_t (O_t: terminal oxygen) and W–O_b (O_b: bridging oxygen) computed bond distances are in good agreement with the X-ray parameters. The discrepancies are less than 0.02 Å. For the weaker interaction between the tungsten atoms and the central oxygen, the

calculated distance is 2.403 Å, 0.07 Å longer than the averaged W–O_c distances (O_c: central oxygen). An interpretation of the structure of the inclusion complexes R–CN ⊂ (V₁₂O₃₂)⁴⁻ from electrostatic potentials has also been carried out at the HF level by Benard and co-workers.²²

Polyoxometalate anions most often are highly charged species, which are only observed in solution or in solid phase. The presence of counterions in the vicinity of the anion raises the potential and stabilizes the cluster. Recently, a procedure has been developed by Benard and co-workers in order to model the crystal field in studies of polyoxometalates.²³ The procedure reproduces the electrostatic potential generated by the crystal by means of an isotropic field created by a charged sphere located at a large distance from the cluster. That model was used in the study of the interaction energy between the anionic host (HV₁₈O₄₂)⁸⁻ and the Cl⁻ guest anion and in the analysis of the redox properties of the highly reduced Keggin anion PMo₁₂O₄₀(VO)₂⁵⁻.²³ In both cases, the calculations showed that the inclusion of the crystal field dramatically decreases the energy of the frontier orbitals but does not alter the electronic structure of the free anion. Such a procedure, however, requires a good X-ray description of the crystal structure including an unambiguous characterization of the counterions. This prerequisite was not fulfilled in the present case because of disorder problems in the crystal structure. The authors think, however, that the inclusion of the counterion effects would not modify the main conclusions in the present work since they rely on the relative properties of the distinct oxygen sites in an anion.

Results and Discussion

Structure of Nb₂W₄O₁₉⁴⁻. The optimal structures and their relative energies for cis and trans configurations of Nb₂W₄O₁₉⁴⁻ were computed. The optimized trans structure with D_{4h} symmetry was found to be 1 kcal mol⁻¹ less stable than the cis isomer with C_{2v} symmetry. Single point calculations carried out with basis set II increased the energy gap in favor of the cis form to 2.3 kcal mol⁻¹. The main difference between the D_{4h} and C_{2v} structures is the presence of a permanent dipole moment in the isomer where the Nb atoms are cis. These relative energetic values are in agreement with IR and RAMAN studies, which suggest that the symmetry of Nb₂W₄O₁₉⁴⁻ is C_{2v}.²⁴ The C_{2v} geometry was also found to be the most stable form for the isoelectronic tungstovanadate anion **2**. The energy difference between the cis and trans forms is 3 kcal mol⁻¹ with basis set I.²⁵ Bond distances for **1** are collected in Table 2. No direct structural information is available for mixed isopolyanions such as **1** since X-ray characterization of these kinds of compounds is plagued with disorder problems.^{10–13} However, good approximations to the Nb–O bond lengths may be found from the related structures of Mn(Nb₆O₁₉)₂¹²⁻ or Nb₁₀O₂₈⁶⁻. The expected distances should be Nb–O (terminal) ~1.73–1.76, Nb–O (bridging) ~1.95–2.10, and Nb–O (central) ~2.4 Å.²⁶ From the values in Table 2 we can see that the computed Nb–O bond lengths are in the right range and that they do not differ significantly from the W–O bond distances.

Electrostatic Potential Distributions and Relative Protonation Energies. In Figure 2 the ESP distribution is displayed in the plane containing oxygens 1–5. Constant contour intervals (0.011 au) were selected for the plane diagram, the lowest value

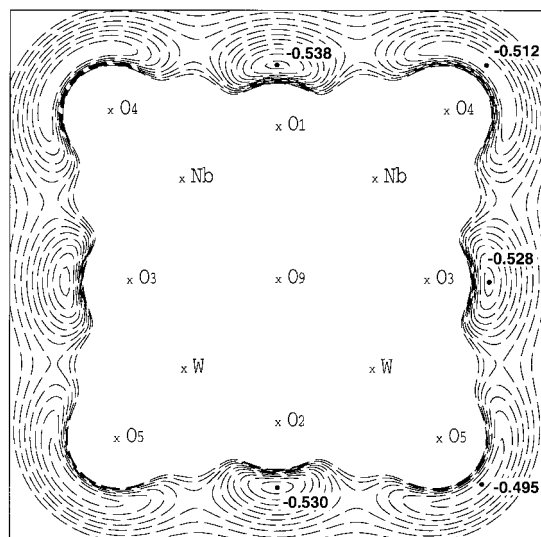
- (15) Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1136.
- (16) TURBOMOLE: a direct SCF program from the Quantum Chemistry Group of the University at Karlsruhe under the directorship of Prof. R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- (17) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (18) Huzinaga, S. *Approximate Atomic Functions*, Technical Report, University of Alberta: Canada, 1971.
- (19) Hyla-Kryspin, I.; Demuynck, J.; Strich, A.; Benard, M. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3954.
- (20) Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- (21) Cioslowski, J.; Nanayakara, A.; Challacombe, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 137. Cioslowski, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *194*, 73.

- (22) Rohmer, M.-M.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6959.
- (23) Blaudéau, J. P.; Rohmer, M.-M.; Rohmer, Benard, M.; Ghermani, N. E. *Bull. Chim. Soc. Fr.*, in press. Rohmer, M. M.; Bénard, M.; Blaudéau, J. P.; Maestre, J. M.; Poblet, J. M., submitted for publication. Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P., submitted for publication.
- (24) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Dabbabi, M. *Spectrochim. Acta* **1977**, *33A*, 143.
- (25) Using all electron basis sets, we found the energy gap between D_{4h} and C_{2v} isomers for V₂Mo₄O₁₉⁴⁻ to be 1 kcal mol⁻¹.
- (26) Reference 1a, pp 40–41.

Table 2. Bond Distances (in Å) Computed for $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ **1** and $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ **2**^{a,b}

M–O _t		M–O _b		M–O _c	
Nb ₂ W ₄ O ₁₉ ^{4–}					
Nb–O ₄	1.761	Nb–O ₁	1.959	Nb–O ₉	2.503
W ₁ –O ₅	1.729	Nb–O ₃	2.048	W ₁ –O ₉	2.322
W ₂ –O ₈	1.727	Nb–O ₇	2.027	W ₂ –O ₉	2.374
		W ₁ –O ₂	1.937		
		W ₁ –O ₃	1.866		
		W ₁ –O ₆	1.920		
		W ₂ –O ₆	1.949		
		W ₂ –O ₇	1.873		
V ₂ W ₄ O ₁₉ ^{4–}					
V–O ₄	1.566	V–O ₁	1.801	V–O ₉	2.428
W ₁ –O ₅	1.735	V–O ₃	1.918	W ₁ –O ₉	2.232
W ₂ –O ₈	1.732	V–O ₇	1.868	W ₂ –O ₉	2.331
		W ₁ –O ₂	1.952		
		W ₁ –O ₃	1.862		
		W ₁ –O ₆	1.929		
		W ₂ –O ₆	1.947		
		W ₂ –O ₇	1.872		

^a O_t, terminal oxygens; O_b, bridging OM₂ oxygens; O_c, central, OM₆ oxygen. ^b See Figure 1 for numeration.

**Figure 2.** Section of the electrostatic potential (ESP) for $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$: Nb_2W_2 plane containing one O₁, one O₂, two O₃, two O₄, and two O₅ oxygen sites; highest contour, -0.424 au; lowest contour, -0.538 au; contour interval, -0.011 au. The black dots denote the positions of the distinct ESP minima in this plane. The deepest minimum is located in the vicinity of the ONb₂ oxygen.

starting at -0.538 au. In the vicinity of each oxygen site, a minimum in the ESP distribution was detected. The deepest minimum appears facing O₁, the unique ONb₂ oxygen. The minima associated with O₂ (an OW₂ oxygen site) and O₃ (an ONbW oxygen site) are only 5.3 and 6.4 kcal mol⁻¹ higher, respectively, than that of the potential well connected with O₁. The minima associated with the terminal oxygen sites 4 and 5 are higher than that of O₁ by 16 and 27 kcal mol⁻¹, respectively. This behavior is widespread in polyoxoanions; minima connected with terminal oxygens are markedly higher than those associated with bridging oxygens. This tendency is also followed by the potential wells detected near O₆, O₇, and O₈. All the ESP minima found for the distinct oxygen sites are summarized in Table 3.

Using basis set I, we analyzed six $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ isomers, **3**, corresponding to the protonation sites of the distinct external oxygen atoms on the Nb_2W_2 plane and the protonation at O₈. One of the constraints was that all geometries computed for **3**

Table 3. Atomic Net Charges (Q), Relative Values of ESP Minima (in kcal mol⁻¹), and Relative Protonation Energies (E_r, in kcal mol⁻¹) computed for $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ **1** Using Basis Set I and II

atom ^a	type	Q ^b		ESP		E _r ^c
		I	II	I	II	
O ₁	ONb ₂	-1.33	-1.39	0.0 ^c	0.0 ^d	0.0
O ₂	OW ₂	-1.31	-1.38	5.3	2.4	3.1
O ₃	ONbW	-1.30	-1.37	6.4	3.4	3.8
O ₄	ONb	-1.17	-1.31	16.5	11.6	8.9
O ₅	OW	-1.12	-1.26	27.3	24.8	25.4
O ₆	OW ₂	-1.31	-1.37	7.6	2.6	
O ₇	ONbW	-1.31	-1.37	7.7	3.2	
O ₈	OW	-1.11	-1.26	28.5	26.6	24.7
O ₉	OM ₆	-1.59	-1.55			
metal						
Nb ₁		+3.12	+3.32			
W ₁		+3.46	+3.76			
W ₂		+3.46	+3.76			

^a See Figure 1 for oxygen atom numeration. ^b Determined from density integration of the atomic basin (Bader's method). ^c The absolute value is -0.5381 au. ^d The absolute value is -0.5144 au. ^e Basis set I.

had to retain a symmetry plane; therefore, for the additions at the O₃, O₄, and O₅ oxygen sites, the hydrogen atom was not allowed to bend out of the Nb_2W_2 plane. The two other possible conformations without symmetry elements were not calculated since the study of structures with C₁ symmetry (protonations at O₆ and O₇) demands an enormous computational effort. Moreover, it can be estimated that the basicities of O₆ and O₇ must be only marginally different from those of O₂ and O₃, respectively.

According to the experimental evidence the proton fixation occurs predominantly at the unique bridging ONb₂ oxygen. Consequently, the structure in which the hydrogen atom is bonded to O₁ is found to be the most stable isomer. This conformation was optimized with a C_s symmetry but also under the constraints of the C_{2v} point group. The relative energy of the C_s geometry with respect to the relative energy of the C_{2v} form is close to 0.5 kcal mol⁻¹, which means that the hydrogen-bonding energy is almost negligible. Some bond distances for **3** are given in Figure 3. The values in parentheses in Figure 3 represent the changes in the bond separation from the unprotonated precursor. The formation of the H–O bond leads to a considerable lengthening of the bond between the niobium atoms and the protonated oxygen (0.187 Å). The weakening of these bonds increases the interaction between the Nb atoms and all other bonded oxygens, shortening the bonding distances. Even though some W–O bond lengths in the Nb_2W_2 plane are altered by protonation, the overall distortion in the rest of the molecule is noticeably lower.

The relative energies of the H–O₂ and H–O₃ isomers (the hydrogen is bonded to O₂ and O₃, respectively) were computed to be 3.1 and 3.8 kcal mol⁻¹, respectively. In these two isomers the conformation lowest in energy has the hydrogen atom out of the Nb_2W_2 symmetry plane. The structures corresponding to the protonation of the terminal oxygen atoms 4 and 5 were also optimized. Their relative energies with respect to the most stable conformation (H–O₁) were computed to be 8.9 and 25.4 kcal mol⁻¹, respectively. Thus, the calculated relative energies, which are given in Table 3, fully confirm the estimations made by Klemperer,¹⁰ who proposed that the bridging oxygens are more basic than the terminal oxygens, the ONb₂ site being the most basic center. Moreover, our relative energetic data strongly suggest that in $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$, the ONb oxygens have basicities significantly greater than those of the terminal OW oxygens.

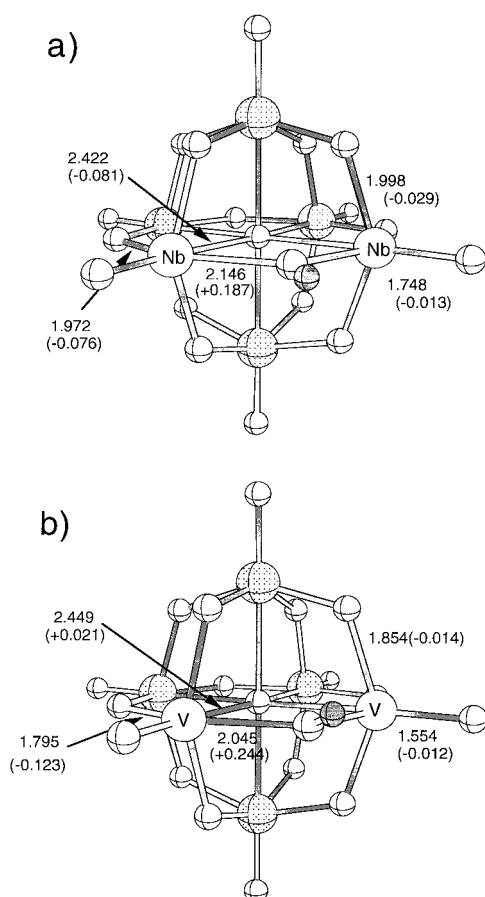


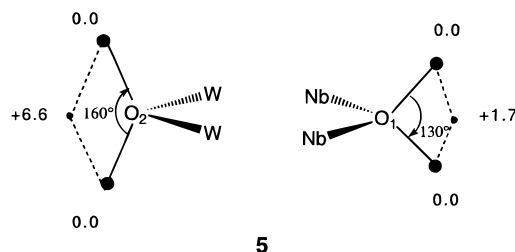
Figure 3. Optimized geometry for the most stable conformation of $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ (a) and $\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ (b). Selected bond distances are in Å. Major bond changes with respect to the unprotonated anions **1** and **2** are given in parentheses.

All the Cartesian coordinates computed for the six isomers of anion **3** are given as Supporting Information.

Let us now analyze the relative energies of the protonated ions in connection with the depth of the potential well facing the protonated oxygen site and with the atomic charge density of the protonated oxygen. The atomic population analysis proposed by Bader et al.²⁷ consists of defining the atomic domain as the three-dimensional basin limited by the surfaces of zero gradient-flux.³³ Using basis set I, we carried out charge integration on such domains for all atoms of anion **1**. The net charge obtained is -1.59 e for the oxygen atom located inside the cage and connected to six metal atoms. The hexametalate clusters $\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$ have been described as an $\text{M}_6\text{O}_{18}^{(n-2)-}$ framework with an O^{2-} species inside the cage.²⁸ The high electronic population of O_9 indicates that this description is quite appropriate. All the bridging oxygens exhibit considerable net charges (Table 3), the largest value being computed for the unique ONb_2 oxygen atom (-1.33 e). This behavior was also found for terminal oxygen sites. An ONb oxygen supports an electron population density higher than that for a terminal oxygen connected to a tungsten atom. This can be interpreted from the relative orbital energies of Nb and W atoms.¹⁷ The niobium atoms can transfer more charge density to the oxygen sites since their atomic orbitals are higher in energy than those of tungsten atoms. As a matter of fact, the Bader population analysis assigns net charges of $+3.12$ and $+3.46$ e to Nb and

W atoms, respectively. This means that, whereas niobium atoms transferred 62% of their valence electrons to oxygens, tungsten atoms transferred 57%. These charge-transfer values confirm the high ionic character of the metal–oxygen interaction in cluster **1**. Actually, the depth of the potential well facing an oxygen site increases with the negative net charge of the oxygen core (Table 3). Therefore, the *relative protonation energy of an oxygen site appears to be strongly correlated to the corresponding ESP minimum and to the Bader charge of the protonated oxygen atom*. This relationship indicates that the proton fixation in $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ is mainly driven by electrostatic forces.

The use of basis set II slightly increases the charge transfer from the metal atoms to the oxygen cores but does not modify the basicity scale of the distinct oxygen sites in anion **1**. The inclusion of diffuse orbitals and polarization functions in all oxygen centers, however, diminishes the basicity difference of the oxygens. With basis set II, the electron population difference between the most and least populated external oxygen atoms (O_1 and O_5 , respectively) is -0.13 e, whereas the corresponding value with basis set I is -0.21 e. The effect of polarization functions appears to be quite important in the ESP distribution around the oxygen sites. With the smaller basis set, the ESP distribution exhibits a minimum per oxygen. All these ESP minima become saddle points which connect two new minima when the extended basis set II is used. The ESP minima associated with O_1 , O_2 , and O_3 are now placed above and below the Nb_2W_2 symmetry plane. The ones associated with oxygens 6 and 7 are also out of the *pseudo*- NbW_3 planes. Drawing 5 displays the XOX angles ($X = \text{ESP}_{\min}$) and the relative energy values of the ESP saddle points with respect to the ESP local minima for the most basic oxygens (O_1 and O_2).



In the case of the ONb_2 oxygen, the XOX angle is 130° , and the energy difference between the minima and the saddle point is only 1.7 kcal mol⁻¹. These values suggest that if the reoptimization of the most stable isomer of $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ (the hydrogen atom is bonded to O_1) with basis set II were carried out, the most stable conformation for this isomer should belong to the C_s symmetry point group rather than to the C_{2v} minimum found with basis set I. Presently, this kind of calculation is still formidable and has not been carried out. In any case, we think that the energy difference between the C_s and C_{2v} conformations would not be very high. The values of the ESP stationary points found near O_2 (**5**) indicate that this oxygen presents a less spherical distribution of its charge density, the relative energy of the saddle point with respect to the local minima being $+6.6$ kcal mol⁻¹. Therefore, any protonation of this oxygen should take place out of the Nb_2W_2 plane. At variance with the minima corresponding to bridging oxygens, the two ESP minima connected with O_4 and O_5 remain on the Nb_2W_2 plane when calculations are carried out with basis set II. The minima associated with O_8 are located on the symmetry plane that contains this terminal oxygen. The energy difference between the ESP saddle point and the corresponding minima is about 5 kcal mol⁻¹ for all terminal oxygens.

(27) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990; Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1992**, *91*, 893.

(28) Anne Dolbecq, Ph. D., Paris XI, Orsay, 1995.

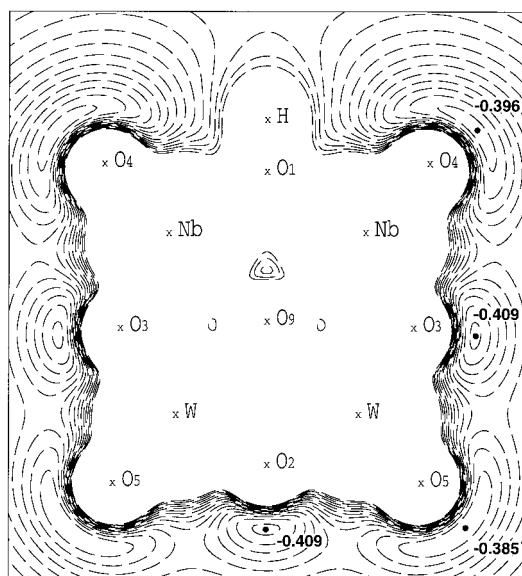


Figure 4. Section of the electrostatic potential (ESP) for $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$: Nb_2W_2 plane containing one O_1 , one O_2 , two O_3 , two O_4 , and two O_5 oxygen sites; highest contour, -0.182 au; lowest contour, -0.405 au; contour interval, -0.016 au. The black dots denote the positions of the distinct ESP minima in this plane.

ESP Distribution in $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$. The distribution of the electrostatic potential on the plane containing the hydrogen atom and sites O_1 and O_5 is shown in Figure 4. The comparison between Figures 2 and 4 shows that the proton fixation modifies the ESP distribution near the protonated oxygen site quite considerably, but modifies the ESP distribution very little in the proximity of the other oxygens. The absolute values, however, are lower than those of the unprotonated partner since the depth of the potential wells correlates with the anion charge. In less charged anions, the protonation effect is quite different. For instance, in the case of the divalent $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$, the fixation of a proton induces an important modification of the ESP distribution of the terminal and bridged oxygen sites nearest the bridged protonated oxygen.²⁹ In the niobotungstate anion, upon protonation, the minima associated with the unprotonated bridging oxygen sites exhibit similar depth, the energy difference being lower than $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Another interesting feature of Figure 4 is the presence of a quite deep minimum close to the oxygen site which is nearest to the protonated center. According to the ESP distribution, the terminal ONb site is still the most basic terminal oxygen after protonation. This minimum is less stable than the one associated with O_2 by $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Table 5).

The integrated net charges confirm that protonation induces a low electronic perturbation on the cluster. According to Bader's method, the population of the hydrogen atom is as high as 0.42 e . The corresponding depopulation of the M_6O_{19} framework mainly occurs in terminal O's, each terminal oxygen core losing approximately 0.05 e . The charges in Tables 3 and 5 show that the proton fixation does not modify the electron population of the protonated center.

The Tungstovanadate Anion $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$. From NMR studies, Klemperer and Shum¹⁴ have identified the unique OV₂ oxygen in $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$, an isoelectronic anion of the niobotungstate anion **1**, as the protonation site. We carried out HF calculations and geometry optimizations on $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$, **2**, and on five isomers of the protonated ion using basis set I. Selected

Table 4. Atomic Net Charges (Q), Relative Values of ESP Minima (in kcal mol^{-1}), and Relative Protonation Energies (E_r , in kcal mol^{-1}) Computed for $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ **2** Using Basis Set I and II

atom ^a	type	Q^b		ESP		E_r^e
		I	II	I	II	
O_1	OV ₂	-1.16	-1.22	0.0 ^c	0.0 ^d	0.0
O_2	OW ₂	-1.31	-1.38	-4.1	2.8	5.2
O_3	OVW	-1.24	-1.31	-0.8	1.4	5.1
O_4	OV	-0.89	-1.03	36.8	33.4	38.7
O_5	OW	-1.13	-1.28	19.4	27.7	30.1

^a See Figure 1 for oxygen atom numeration. ^b Determined from density integration of the atomic basin (Bader's method). ^c The absolute value is -0.5397 au . ^d The absolute value is -0.5829 au . ^e Basis set I.

Table 5. Atomic Net Charges (Q), Relative Values of ESP Minima (in kcal mol^{-1}) and Computed for $\text{HNb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ **3** and $\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{3-}$ **4** Using Basis Set I

atom	type	Q	ESP	Q	ESP
		(M = Nb)	(M = V)	(M = Nb)	(M = V)
O_1	OM ₂	1.33		-1.24	-4.15
O_2	OW ₂	-1.29	0.0 ^a	-1.29	0.0 ^b
O_3	OMW	-1.30	0.2	-1.22	3.1
O_4	OM	-1.12	8.4	-0.84	36.6
O_5	OW	-1.05	15.1	-1.06	15.5
hydrogen ^c		+0.58		+0.55	

^a The absolute value is -0.4093 au . ^b The absolute value is -0.4185 au . ^c The hydrogen atom is bonded to O_1 .

bond distances for anion **2** are given in Table 2. The reader can see from bond distances of Table 2 that the structure of anion **2** is very similar to that of anion **1**. The only noticeable differences are related to the substituted fragment because of the different nature of the metal center.

The atomic charge density was computed for several external oxygen sites of anion **2**. In contrast to anion **1**, an elementary examination of the oxygen net charges is not enough to predict the most basic oxygen site in $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ (see Table 4). For example, the integration method assigns a net charge of -1.16 e to the bridging OV₂ oxygen, whereas the corresponding value for O_2 , a bridging OW₂ oxygen, is -1.31 e . The net charges obtained for the terminal oxygens O_4 and O_5 are -0.89 e and -1.13 e , respectively. Thus, oxygens bonded to vanadium atoms support an electronic charge density lower than that for oxygens connected to tungsten atoms. The oxygen charge density in polyoxoanions depends heavily on the oxygen type and, to a lesser extent, on the specific molecule. The O_2 and O_5 net charges for instance, are identical in anions **1** and **2**. Another interesting example is that of the terminal OV oxygen sites. The computed value for O_4 in $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ (-0.89 e) is similar to the values reported for the decavanadate anion,¹⁵ in which net charges of -0.85 e and -0.89 e were found for the two distinct terminal oxygen sites, respectively. As in the niobotungsten anion, the inclusion of diffuse functions and d polarization orbitals in all oxygen atoms increases somewhat the charge transfer from metals to oxygens, the highest increment taking place in the terminal oxygens.

The next section will be devoted to the analysis of the ESP distribution around the external oxygen sites located on the V_2W_2 plane. The number and space distribution of the potential minima computed using basis set I is not significantly different from those obtained for anion **1**. Figure 5 displays the section of the electrostatic potential for $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ containing sites 1–5. According to the atomic charges, the deepest minimum of the ESP distribution is found in the vicinity of the O_2 site. The minima associated with the bridging OV₂ oxygen site is 4.1

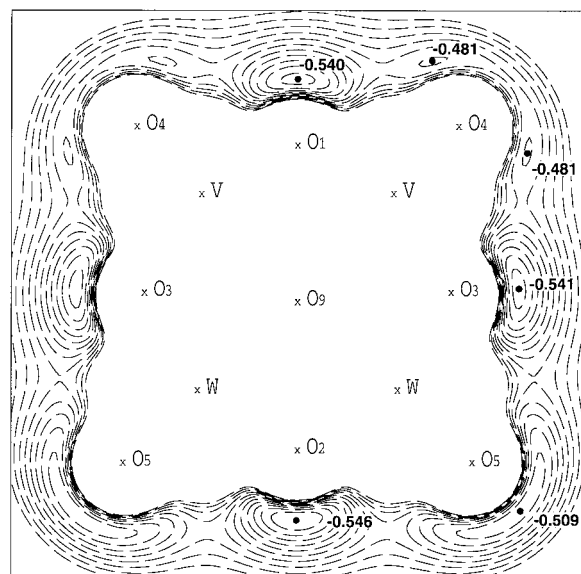


Figure 5. Section of the electrostatic potential (ESP) for $V_2W_4O_{19}^{4-}$: V_2W_4 plane containing one O_1 , one O_2 , two O_3 , two O_4 , and two O_5 oxygen sites; highest contour, -0.424 au; lowest contour, -0.583 au; contour interval, -0.011 au. The black dots denote the positions of the distinct ESP minima. The deepest minimum with basis set I is located near the OW_2 oxygen. With the largest basis set II, the ESP minimum near the OV_2 oxygen is the deepest (see text).

kcal mol $^{-1}$ higher than the potential well connected with O_2 . The minimum found near the OVW site is also lower than that associated with O_1 . The relative depth of minima connected to terminal and bridging oxygens reproduces the trend described for anion **1** (Table 3). The results on ESP distribution, however, do not rationalize the protonation site for $V_2W_4O_{19}^{4-}$ since O_1 has been identified as the most attractive site for protons.¹⁴ In fact, the problem arises because of the inability of basis I to discern between similar oxygen sites. Again, the minima found near each bridging oxygen transforms into saddle points when basis set II is used. These points connect two minima placed above and below the V_2W_2 plane. With the extended basis set, the ESP distribution has its deepest minimum in the vicinity of the unique OV_2 oxygen site. This is in complete agreement with the protonation data. The potential well connected with an OV site is 6 kcal mol $^{-1}$ higher than the well associated with an OW site. Thus, the ESP data suggest that the oxygen sites bonded to only one vanadium center are by far the least basic oxygen sites in anion **2**. This may be explained by the lower net charge supported by these single-bonded oxygens. The atomic net charges and the relative values of the ESP minima for $V_2W_4O_{19}^{4-}$ are summarized in Table 4.

The isomers corresponding to the O_1 and O_2 protonations were optimized with basis set I. The optimization process yielded the lowest energy for the conformation in which the hydrogen atom is bonded to the OV_2 oxygen site. The energy difference between the two isomers was found to be 5.2 kcal mol $^{-1}$. This shows that relative protonation energies can be computed with a relatively small basis set. At variance from anion **1**, protonation considerably modifies the ESP distribution in the protonated hemisphere. Figure 6 shows the contour map of electrostatic potential for the V_2W_2 plane. It can be seen that, near the OV oxygen, only the minimum closest to O_3 remains upon protonation, its energy being 37 kcal mol $^{-1}$ with respect to the energy of the minimum connected with O_2 , the deepest potential well on the V_2W_2 plane. The second deepest minimum is facing the OVW oxygen site. Its relative energy, with respect to the minimum near O_2 , is not modified by

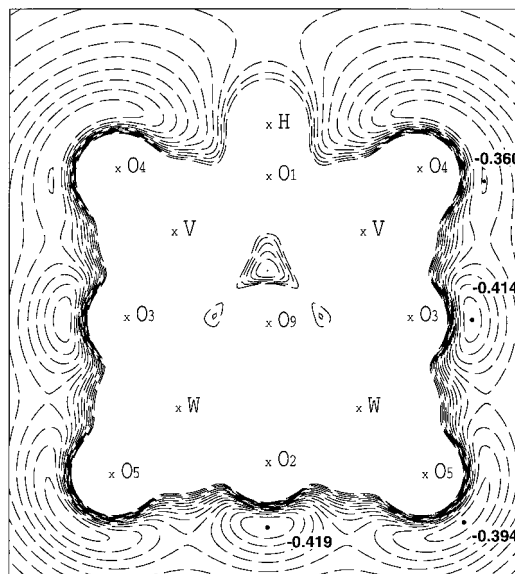


Figure 6. Section of the electrostatic potential (ESP) for $HV_2W_4O_{19}^{3-}$: V_2W_4 plane containing one O_1 , one O_2 , two O_3 , two O_4 , and two O_5 oxygen sites; highest contour, -0.182 au; lowest contour, -0.405 au; contour interval, -0.016 au. Dots indicate the positions of the distinct ESP minima.

protonation (~ 3 kcal mol $^{-1}$). The relative depth between the stationary points associated with the OV and the OW O's increases by 4 kcal mol $^{-1}$ due to proton fixation. According to the present calculations, OV oxygen sites remain the least basic terminal centers of the polyoxoanion. The most interesting result for the $HV_2W_4O_{19}^{3-}$ anion (**4**) is, however, the presence of a minimum connected to the protonated OV_2 oxygen site which is 4.1 kcal mol $^{-1}$ lower than the minimum found near O_2 . Anion **4** was optimized in C_{2v} and C_s symmetries, **6**. In contrast to anion $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$, the geometry with symmetry C_{2v} is computed to be higher in energy than the geometry in which the hydrogen atom is allowed to bend out of the V_2W_2 plane, **6**. As a matter of fact, the minimum in the ESP distribution found in the vicinity of protonated site O_1 appears in the nonbonding region opposite the tripod formed by one hydrogen atom and two vanadium atoms. The comparison of the atomic net charges computed for anion **4** (Table 5) and the charges of its precursor (Table 4) leads us to conclude that proton fixation *increases* the atomic charge density of the protonated oxygen. The net charge of the hydrogen atom is $+0.55$ e; therefore oxygen O_1 is connected to three positively charged atoms. This could explain the most basic character predicted for O_1 from the ESP distribution since oxygen O_1 in **4** has a certain triple bridging nature. It should be pointed out that ESP studies on $HV_2W_4O_{19}^{3-}$ were only carried out with the smallest basis set and that the use of larger basis sets may slightly modify the present conclusions.



The final section analyses the distribution of the Laplacian of charge density ($\nabla^2\rho$) around bridging oxygens O_1 and O_2 for anions **2** and **4**. The map of Figure 7 shows that the distribution of $\nabla^2\rho$ around the oxygen atoms exhibits a very low polarization. The Laplacian of charge density remains close to

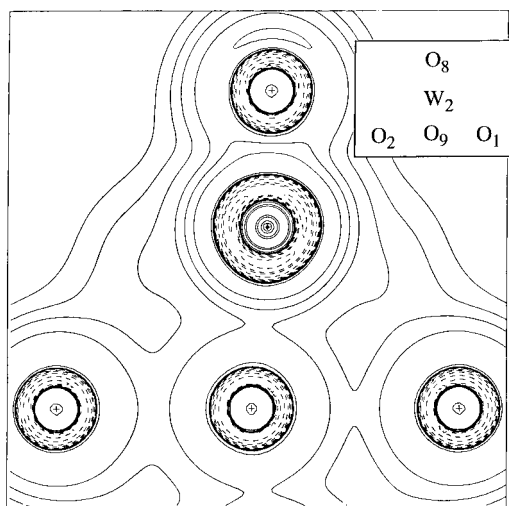


Figure 7. Laplacian of ρ plot for $V_2W_4O_{19}^{4-}$ in a plane containing oxygens O_1 , O_2 , O_8 , and O_9 . The solid contour lines correspond to positive values of $\nabla^2\rho$, the dashed ones to negative values. The contour values in au are ± 0.002 , ± 0.004 , and ± 0.008 , increasing in powers of 10 to ± 8.0 . The outermost contour is 0.002 au.

the spherical symmetry for all oxygen sites, which is consistent with their high negative charge. In ionic bonds,^{30–32} the negatively charged atom exhibits small charge concentrations in the nonbonding region. In the case of oxygen O_2 which bridges between two W atoms, the laplacian of ρ presents two symmetric maxima in the nonbonding region above and below the V_2W_2 plane. These maxima of charge concentrations have a value of -5.09 au for $\nabla^2\rho$. In the nonbonding region of the OV_2 site, two maxima were also found. Despite the lower negative charge of O_1 , the corresponding value for the Laplacian of ρ maxima is -5.15 au. This demonstrates the role of local factors in determining the position and magnitude of the ESP

minima. Proton fixation of site O_1 only slightly modifies the valence shell of O_2 , the two maxima increasing their value up to -5.15 au. However, the valence shell of the protonated oxygen has only one charge concentration in the nonbonding region. Probably related to the fact that the O_1 site is connected to three positively charged atoms, the corresponding $\nabla^2\rho$ value is -6.85 au, notably higher than the charge accumulations detected in the other double-bridged oxygens of the molecules studied. The deepest ESP minimum found in the vicinity of O_1 in anion **4** may be caused by the considerable charge concentration opposite the V_2H tripod.

Conclusions

In the present work we have reported the first ab initio calculations on hexametalate anions. These calculations have reproduced the geometries very well and determined the basicity of the external oxygens. Even though geometry optimizations of polyoxoanions at the ab initio–HF level still require considerable computational effort, ab initio calculations can help to characterize hexametalate structures since in these kinds of compounds, the X-ray determinations often present disorder problems.

In the $Nb_2W_4O_{19}^{4-}$ anion, the deepest minimum in the ESP distribution appears near the unique ONb_2 oxygen site. Accordingly, and in full agreement with experimental protonation data, the conformation of lowest energy for $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$ corresponds to the structure in which the hydrogen atom is bonded to the ONb_2 oxygen, the most basic nature of which may be explained by the highest net charge supported by this oxygen. In the isoelectronic tungstovanadate anion, $V_2W_4O_{19}^{4-}$, the situation is slightly different. The relative protonation energies and the ESP distribution identify the least populated bridging OV_2 oxygen as the most basic center. The terminal OV O's are by far the least basic oxygen sites. The ESP distribution in $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$ suggests that a second proton should fix onto an OW_2 oxygen site and that the ONb terminal O's are still the most basic terminal centers. ESP distribution for the $HV_2W_4O_{19}^{3-}$ anion suggests that the protonated OV_2 oxygen has a considerable basic nature.

Acknowledgment. HF calculations were carried out on workstations purchased with funds provided by the DGICYT of the Government of Spain and by the CIRIT of the Generalitat of Catalunya (Grants PB95-0639-C02-02 and SGR95-426). We thank Professor J. Cioslowski for a Cray version of the PROAIM program. The charge density was integrated on the CRAY-YMP of the Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA). We also thank Professor M. Bénard for further discussions and for reading the manuscript.

Supporting Information Available: A listing of HF Cartesian coordinates for anions **1** to **4** (7 pages). Ordering information is given on any current masthead page.

IC960222R

- (30) Bader, R. F. W.; Henneker, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3063.
- (31) Bader, R. F. W.; Preston, H. J. T. *Int. J. Quantum Chem.* **1969**, *3*, 327.
- (32) MacDougall, P. J.; Schrobilgen, G. J.; Bader, R. F. W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 763.
- (33) In Bader's formalism, an atom is a region of real space that contains a single nuclear attractor and is bounded by a zero-flux surface. The critical points in the charge density distribution, points where $\nabla\rho = 0$, play a prominent role in the boundary definition of an atom. In the interatomic surface of a diatomic molecule, all the gradient paths originate at the bond critical point which links the atoms of the molecule. In polyoxoanions, an example of this kind of elementary interatomic surface is found in the terminal oxygen atoms, which are bonded to only one metal center. The other atoms, however, exhibit very complicated interatomic surfaces. For example, the zero-flux surface which defines the volume of the central oxygen atom in the M_6O_{19} framework contains 30 critical points (7 bond critical points, 15 ring critical points, and 8 cage points). In contrast to a previous study¹⁵ on $V_{10}O_{28}^{6-}$, in which the zero-flux surface for several atoms could not be established, the charge density integration was carried out for all $Nb_2W_4O_{19}^{4-}$ atoms. This was viable since an optimal geometry was used in the topological analysis of charge density.

Apéndice 3

**Integración atómica de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$. Cargas
Bader**

Las propiedades topológicas de la densidad de carga fueron determinadas con el paquete de programas AIMPAC.¹ Concretamente, el análisis topológico de la densidad y de la laplaciana se realizaron con el programa PROAIM y los mapas de laplaciana con el programa FLOPO, todos ellos cedidos por el Profesor Bader e implementados por Carles Bo² en los ordenadores de nuestro laboratorio.

Las integraciones de la densidad de carga se realizaron con el programa inicial citado PROAIM y posteriormente con el programa ATOMICI-VECSURF proporcionado por el Profesor Cioslowski,³ el cual es una versión modificada del anterior e implementada en el ordenador CRAY XMP del C.E.S.C.A (Centro de Supercomputación de Catalunya) en Barcelona.

El programa de integración PROAIM que implementa los algoritmos le es indiferente la función de onda construida con gaussianas o con bases Slater. Para utilizar el programa es necesario especificar el número, tipo y coordenadas de los puntos críticos contenidos en la superficie atómica a integrar.

El programa PROAIM determina los valores medios de varias propiedades de un subespacio cuántico. Esto lo realiza integrando las propiedades de la densidad en la región deseada, que está definida por la superficie de flujo cero en el gradiente de la densidad. Las superficies están halladas por “radiación” desde los puntos críticos (3,-1), generando vectores que disminuyen en densidad, restringidas por la condición de que el flujo vale cero a través de ellas. Estas superficies son partidas en triángulos y aproximadas por una función lineal. Después la integración se realiza en coordenadas esféricas centradas en el núcleo de interés. Cioslowski y colaboradores⁴ verifican que las cargas halladas por integración topológica no varían apenas en función de la base, sean exageradas o no, en un estudio comparativo de las cargas atómicas efectivas al variar la base en complejos de metales de transición, mediante el análisis de Mulliken, los tensores polares atómicos generalizados y el análisis topológico de Bader.

El proceso para la obtención de las cargas atómicas, mediante la topología de Bader en el cluster $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, fue arduo. Una vez conseguida la función de onda optimizada con el conjunto de bases I, se debieron de caracterizar para cada átomo sus puntos críticos, necesarios para llevar a cabo el proceso de integración, es decir, el dominio de cada átomo debía cerrarse completamente dentro de un orden de error contabilizado por el parámetro L (ver ecuación (3.13) en el tercer capítulo.

Reseguiremos tal proceso de integración en función de su complejidad, caracterizando cada dominio atómico de un átomo en particular por los puntos críticos de su densidad de carga electrónica, abreviándolos mediante el siguiente esquema: [(3,-1), (3,+1), (3,+3)]. La identificación de los átomos, descrita en la figura 3.1, es idéntica a la del artículo.

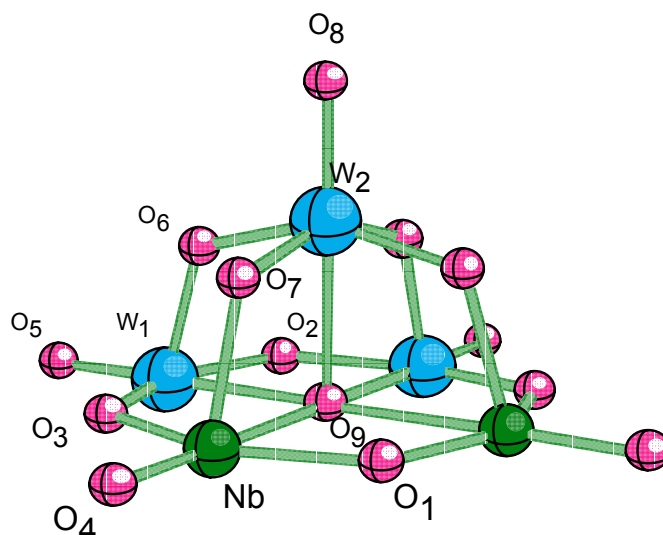


Figura 3. 1. Presentación del semipolioxometalato artificial de fórmula global $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, con simetría C_{2v} , identificando los átomos distintos.

1. Dominios atómicos [1,0,0] : O_{termNb} , O_{termW}

Los oxígenos terminales enlazados al niobio (O_4) y al wolframio (O_5 y O_8) no presentan ningún problema a la hora de efectuar la integración. Tales dominios sólo poseen un punto crítico (3,-1) en densidad, y el parámetro L en todos los casos es óptimo, entre 6 y 9.1×10^{-5} (ver resumen en la tabla 3.1.).

Tabla 3.1. Totalidad de puntos críticos en la integración atómica de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$.

átomo	total puntos	(3,-1) ρ	(3,+1) ρ	(3,+3) ρ	L	q átomo a)	n° átomos
-------	--------------	---------------	---------------	---------------	---	------------	-----------

	críticos						
O ₄	1	1	0	0	6.0 10 ⁻⁵	-1.1728	2
O ₅	1	1	0	0	8.5 10 ⁻⁵	-1.1166	2
O ₈	1	1	0	0	9.1 10 ⁻⁵	-1.1106	2
O ₁	7	3	2	2	5.1 10 ⁻⁴	-1.3338	1
O ₃	5	2	1	2	2.2 10 ⁻⁶	-1.3041	2
O ₂	5	2	1	2	2.2 10 ⁻⁴	-1.3104	1
O ₇	3	2	1	0	2.2 10 ⁻⁴	-1.3071	4
O ₆	3	2	1	0	6.2 10 ⁻⁴	-1.3074	4
O ₉	30	7	15	8	-9.1 10 ⁻⁴	-1.5907	1
Nb	18	6	8	4	1.6 10 ⁻³	+3.1174	2
W ₁	18	6	8	4	-9.5 10 ⁻³	+3.4607	2
W ₂	18	6	8	4	-3.9 10 ⁻³	+3.4605	2

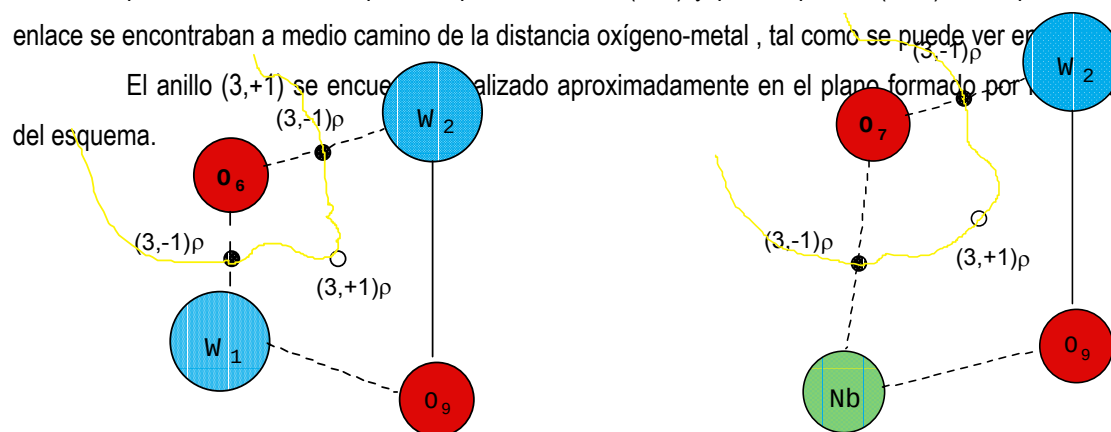
a) Es interesante resaltar que la suma total de todas las cargas es de -4.024 , valor que coincide con la carga iónica del anión.

2. Dominios atómicos [2,1,0] , [2,1,2] y [3,2,2] : O_{puentes}

Los oxígenos puentes enlazados a dos wolframios, o a un niobio y a un wolframio presentan los puntos críticos siguientes :

[2,1,0]: oxígenos puentes situados fuera del plano Nb₂W₂ : OW₂ (O₆) y NbOW (O₇) . Los dominios atómicos quedaban delimitados por dos puntos críticos (3,-1) y por un punto (3,+1) . Los puntos críticos de enlace se encontraban a medio camino de la distancia oxígeno-metal , tal como se puede ver en la figura 3.2.

El anillo (3,+1) se encuentra realizado aproximadamente en el plano formado por los tres átomos del esquema.



63

$$L=6.2 \times 10^{-4} \quad q(O_6)=-1.31$$

$$L=2.2 \times 10^{-4} \quad q(O_7) = -1.31$$

Figura 3. 2. Puntos críticos necesarios en la integración de los oxígenos terminales O₆ y O₇ del polioxometalato [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻.

[2,1,2]: oxígenos puentes situados en el plano Nb₂W₂ : OW₂ (O₂) y NbOW (O₃). La integración de los átomos O₂ y O₃ requirió localizar un total de cinco puntos críticos (figura 3.3). Además de los dos puntos (3,-1) y un anillo (3,+1), fue preciso situar las dos cajas (3,+3) en densidad generadas por el "hueco" que forman tres metales, el oxígeno central y tres oxígenos puente.

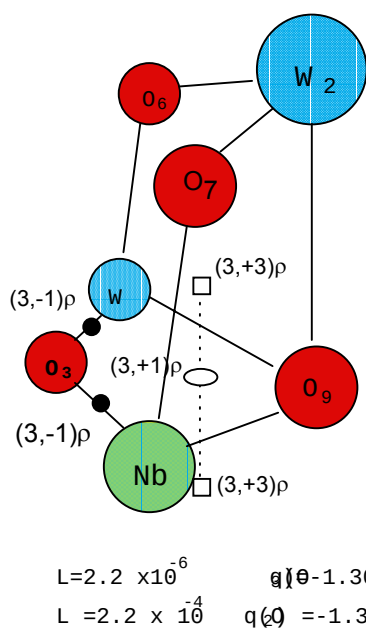


Figura 3.3. Puntos críticos necesarios en la integración de los oxígenos terminales O₃ y O₂ del polioxometalato [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻.

[3,2,2]: oxígeno puente enlazado a los dos niobios ONb₂ (O₁) .

La principal diferencia que presenta este dominio atómico del resto, es la presencia de un punto crítico de enlace (3,-1) entre el oxígeno O₁ y el oxígeno central O₉ (figura 3.4). La elipticidad de este punto alcanza el valor de 13.96 y densidad 0.024, valores muy lejanos de los estándares, como por ejemplo para el enlace O₁-Nb de elipticidad 0.038 y densidad 0.122. Tal punto crítico de enlace nos genera dos puntos de anillo en cada uno de los planos O_{central}-Nb-O₁.

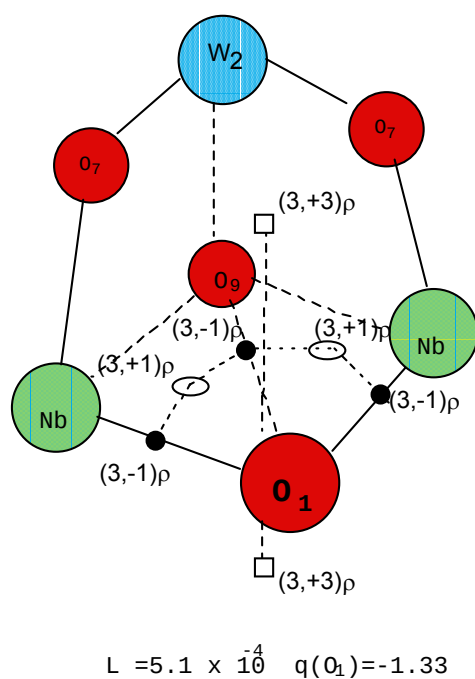
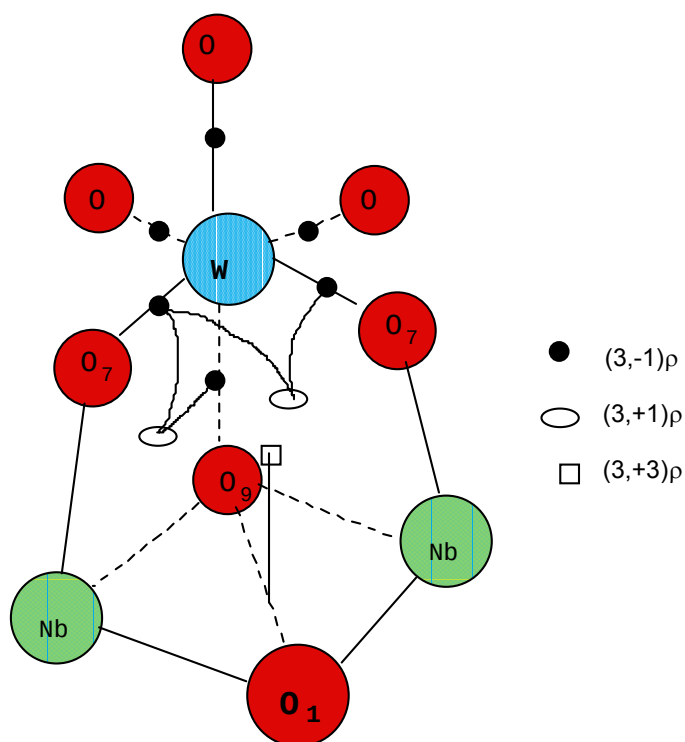


Figura 3. 4. Puntos críticos necesarios en la integración del oxígeno terminal O₁ del polioxometalato [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻.

3. Dominios atómicos [6,8,4]: átomos metálicos

Los tres átomos metálicos, dos W y un Nb requirieron una forma similar en la definición de sus espacios atómicos: seis puntos críticos de enlace, debidos a las interacciones metal-oxígeno, cuatro puntos anillo situados cada uno en el plano metal-O_{punto}-O_{central}, cuatro puntos anillo localizados en el plano "hundido" metal-dos O_{puentes}, y para completar cuatro puntos de caja (figura 3.5). La importancia de los últimos cuatro puntos (3,+1) fue fundamental para poder tener éxito en el proceso de integración, ya que en un caso (W₂) sin ellos no se pudo integrar y en los otros dos se mejoraron el cierre de las superficies.



$$L = -3.9 \times 10^{-3} \quad q(W_2) = +3.46$$

$$L = -9.5 \times 10^{-3} \quad q(W_1) = +3.46$$

$$L = 1.6 \times 10^{-3} \quad q(Nb) = +3.12$$

Figura 3. 5. Puntos críticos necesarios en la integración de los átomos metálicos W_1 , W_2 y Nb del polioxometalato $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$.

4. Dominio atómico [7,15,8]: O_{central}

El oxígeno central es el que posee mayor número de puntos críticos (figura 3.6). Seis puntos de enlace con los átomos metálicos y uno peculiar con el oxígeno ONb_2 . En el plano Nb_2W_2 podemos localizar cinco puntos anillo delimitados por una pareja de puntos de enlace (3,-1). Los cuatro planos perpendiculares al plano Nb_2W_2 , poseedores del átomo central de oxígeno y dos metales, generan además cada uno un (3,+1). Así mismo, como consecuencia del (3,-1) entre el oxígeno central y el ONb_2 encontraremos otro (3,+1). Estos últimos cinco pertenecen a la parte superior del plano Nb_2W_2 , y como consecuencia sus otros cinco simétricos de la parte inferior generan un total de diez. En total quince puntos críticos de anillo. Tendrán que tenerse en cuenta ocho puntos de caja, cuatro que pertenecen a los cuatro huecos superiores al plano Nb_2W_2 y cuatro a los inferiores. En total treinta puntos críticos.

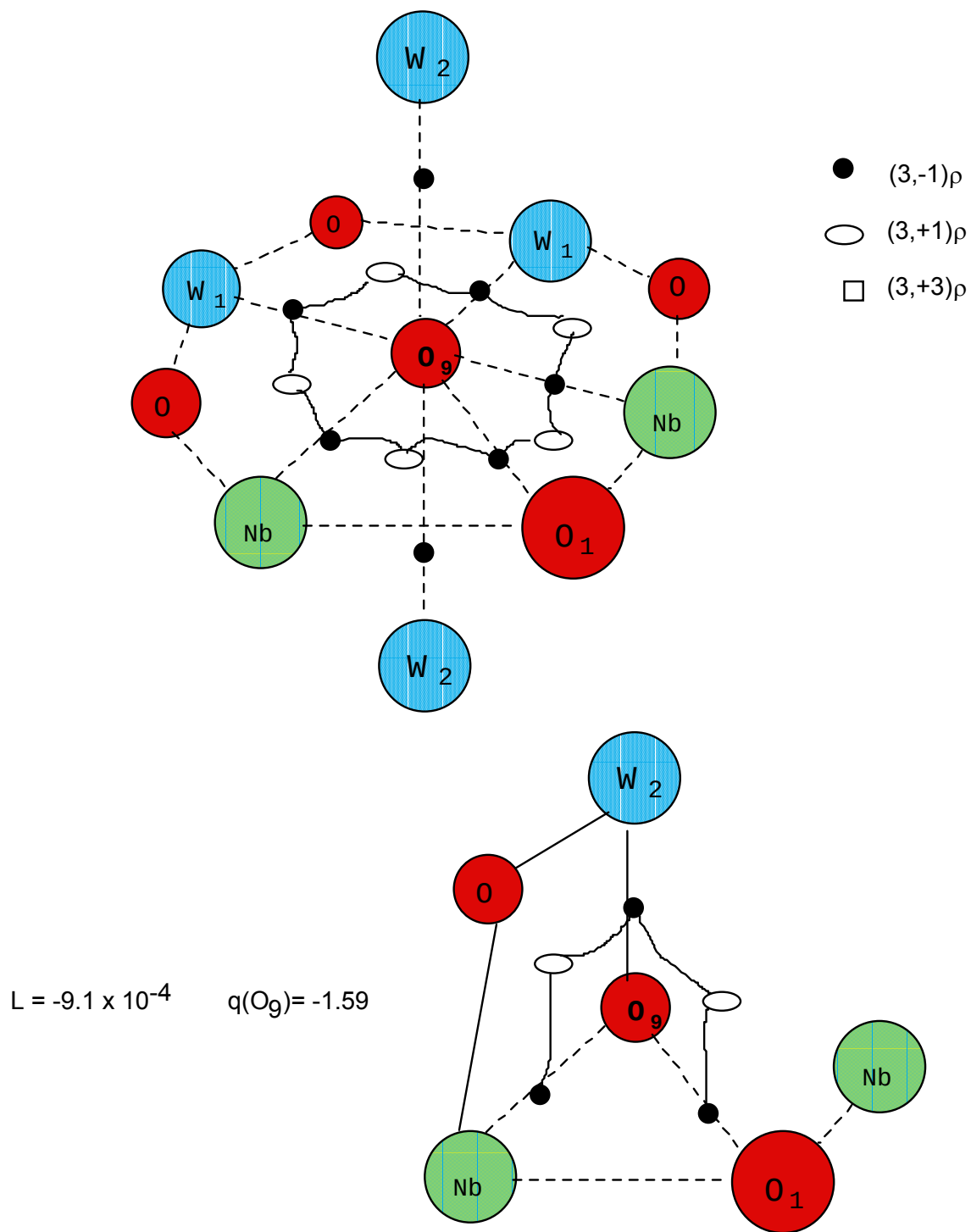


Figura 3. 6. Puntos críticos necesarios en la integración del oxígeno central O_9 del polioxometalato $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$.

Regla de Poincaré-Hopf

La regla de Poincaré-Hopf basada en el teorema de Poincaré, nos relaciona el número de átomos de una molécula con sus correspondientes puntos críticos de enlace, ciclos y cajas. Su expresión es:

$$n_{\text{átomos}} - n_{\text{enlaces}} + n_{\text{ciclos}} - n_{\text{cajas}} = 1$$

Verificándola, vamos a globalizar todos los puntos críticos del anión de 25 átomos. El número total de enlaces es 37, ya que en el plano Nb_2W_2 existen diecisiete puntos (3,-1), más diez en la parte superior y otros diez en la inferior, esquematizándolos en las dos representaciones siguientes, situadas en las figuras 3.7 y 3.8:

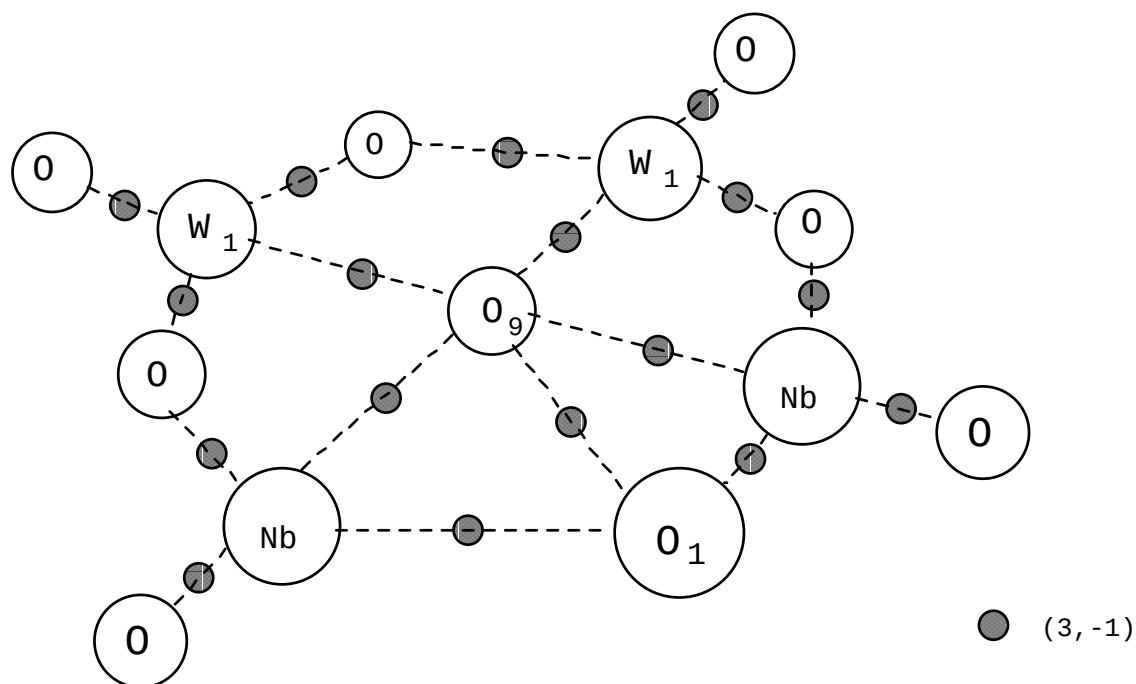


Figura 3. 7. Puntos críticos (3,-1) situados en el plano Nb_2W_2 del polioxometalato $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$.

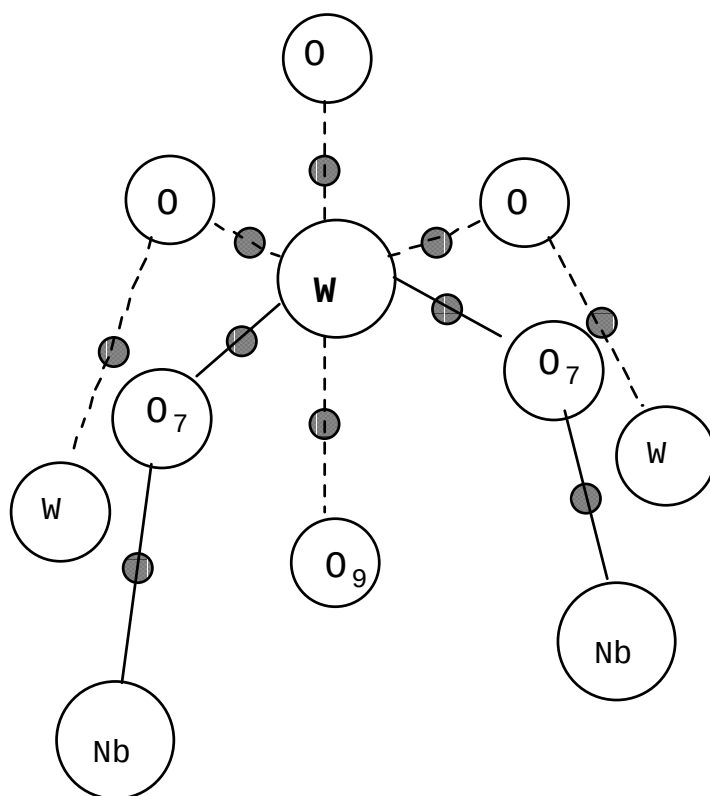


Figura 3. 8. Puntos críticos (3,-1) situados en la parte superior del plano Nb_2W_2 del polioxometalato $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$.

Veintiuno son los ciclos. En la integración del átomo central se ha podido constatar la existencia de cinco puntos de anillo en el plano Nb_2W_2 . Fuera de este plano, en la integración del átomo metálico W, se ha requerido ocho puntos más. Considerando la parte superior y la inferior de la molécula nos generan $5 + 2 \times 8 = 21$.

Las cajas globalizan un total de ocho. Se han necesitado cuatro puntos de caja (3,+3) para integrar el átomo de W fuera del plano Nb_2W_2 , con lo que la totalidad nos da ocho.

De esta forma verificamos que se cumple la regla de Poincaré-Hopf:

$25 - 37 + 21 - 8 = 1$, resultando un total de 66 puntos críticos en el anión empleando la base I. En la tabla 3.1 presentamos todos los datos obtenidos.

¹ Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 317.

² Carles Bo i Jané. Tesis Doctoral: "Anàlisi de la densitat electrònica en sistemes amb metalls de transició". U.R.V. 1992.

³ Cioslowski, J.; Nanayakara, A.; Challacombe, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 137. Cioslowski, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 194, 73.

⁴ Cioslowski, J.; Hay, P. J.; Ritchie, J. P. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 148.

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.

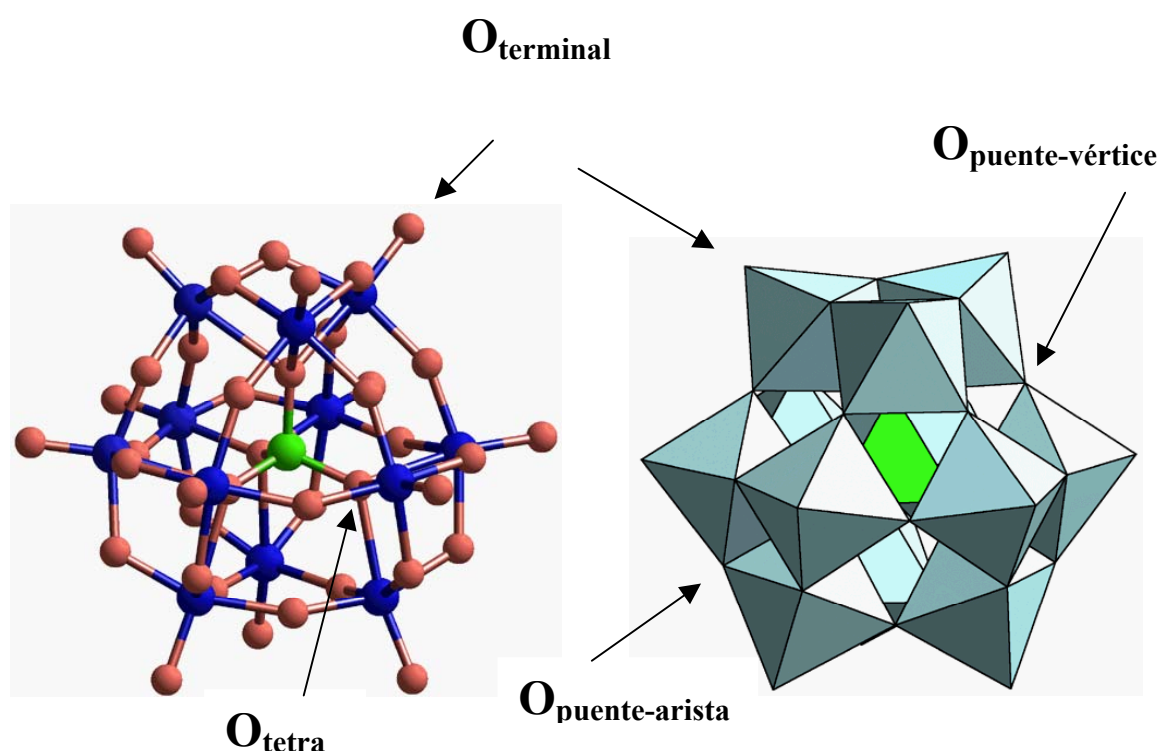


Figura 4.1. Polioxometalato de α -Keggin en sus modelos atómico y poliédrico.

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 $[(PW_{11}O_{39}Ti)_2O]^{8-}$.

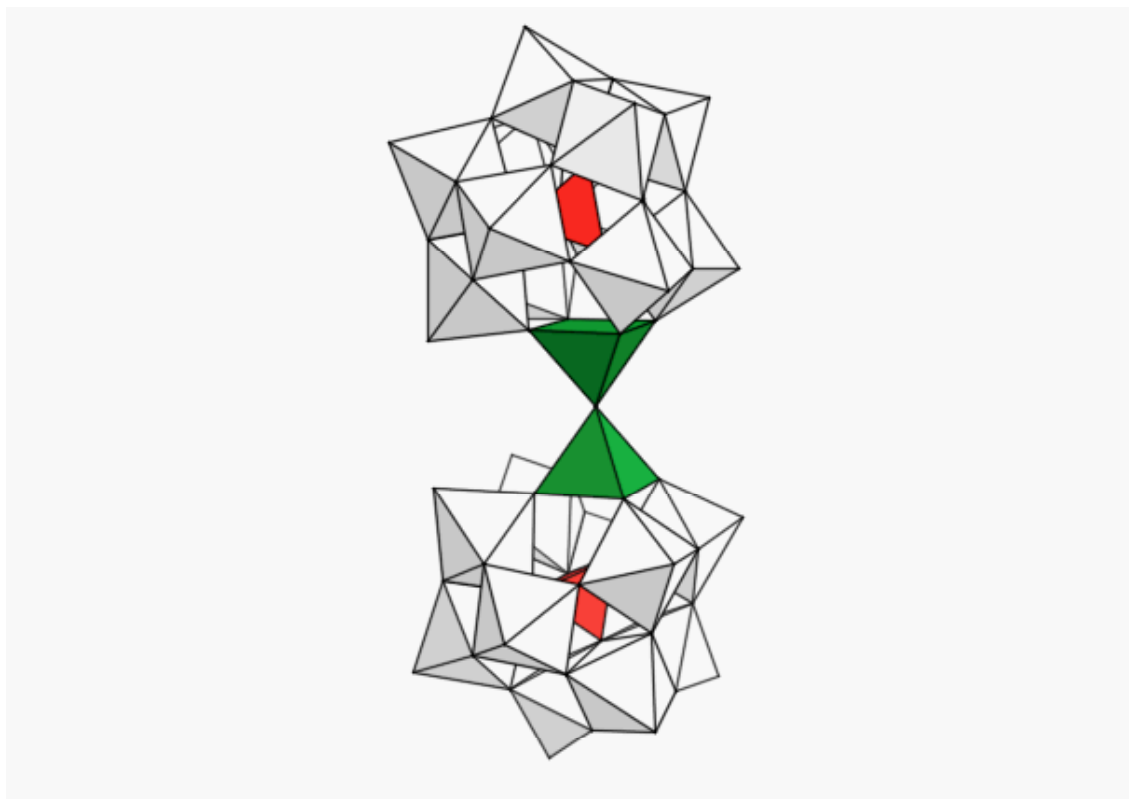


Figura 4.2. Anión de un dímero de titanio $[(PW_{11}O_{39}Ti)_2O]^{8-}$.

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 heteropolíometalatos, 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 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 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 ($[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{m-}$) 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.

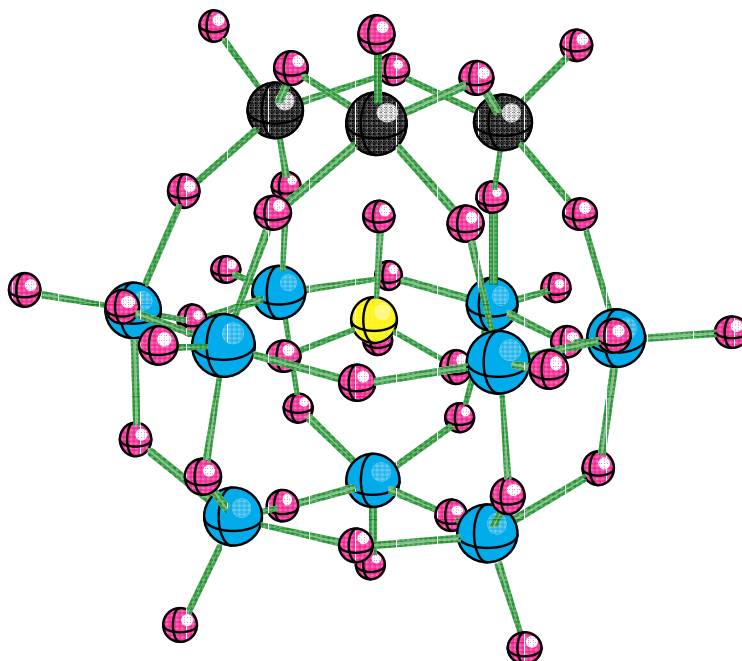


Figura 4.3. Localización de los tres conjuntos $W^{VI}O_6$ pseudooctaédricos en el Keggin reducido con seis electrones.

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 $\alpha-[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ 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^{III} , 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 ^5E , con cuatro electrones desapareados y prevén 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 $\text{SiW}_{12}\text{2e}$ permanece completo. Estos hechos sugieren la siguiente secuencia para describir la fuerza del acoplamiento de 1e azul:

$$M(\text{tetraédrico}) - 1\text{e azul} < M(\text{octaédrico}) - 1\text{e azul} < 1\text{e azul} - 1\text{e azul}$$

Para especies con dos electrones azules, la diferencia de susceptibilidades observadas por el método de Evans entre $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{2e}$ 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 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{2e}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}$, $\text{SiW}_{11}\text{Cr}^{\text{III}}\text{2e}$ 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.

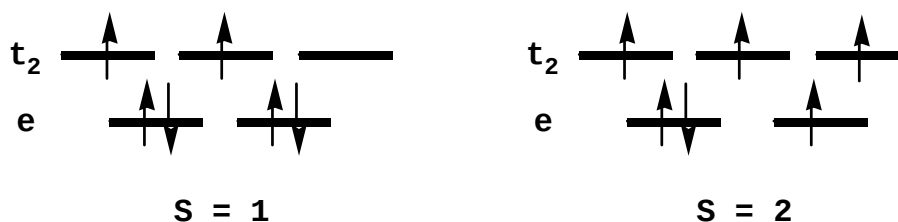
4.3.3. Aniones con iones paramagnéticos

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 $\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$. 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 $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 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. Acoplamientos magnéticos 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.).

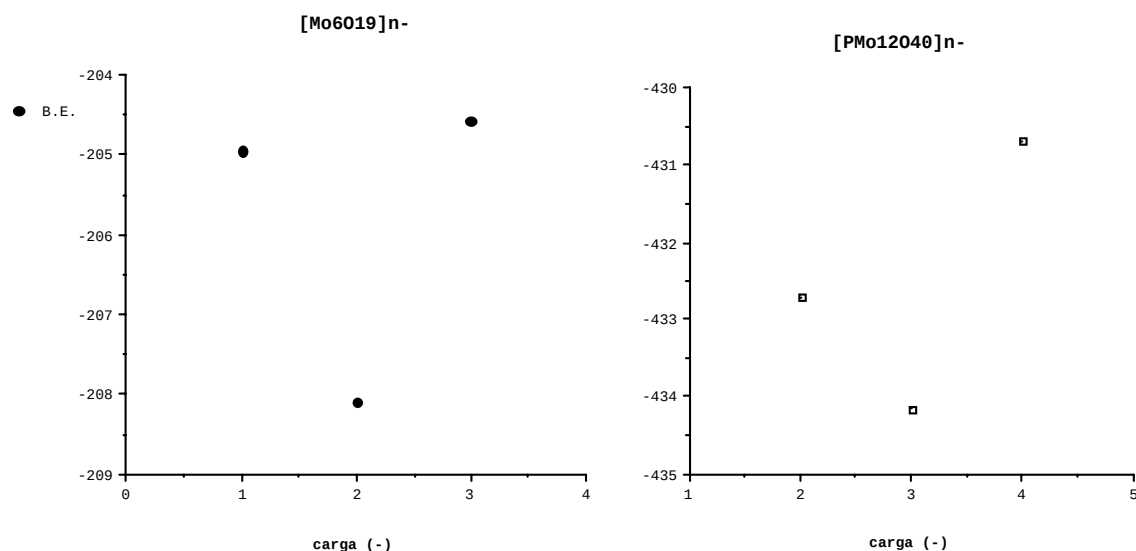


Figura 4.4. Reducción de los aniones [Mo₆O₁₉]ⁿ⁻ y [PMo₁₂O₄₀]^{m-}.

Dado que en el hipotético catión totalmente oxidado [PMo₁₂O₄₀(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 [Mo₁₆V₁₄O₈₄]⁷⁻, que podemos reformularla como el dímero [[VMo₈V₄O₄₀(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.; García, 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.; Zubietta, J.; Toscano, P. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 193, 17.

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

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

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

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. Jeannin¹ en su reciente recopilación sobre el tema. También se completa con algunos datos extraídos del libro clásico de Pope² 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 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Este fue el primer ejemplo de un heteropolianión.

2) Keggin en 1933 resuelve la estructura del anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ por difracción de rayos X.

3) Evans en 1948 presenta la estructura $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, denominada de Anderson por sugerirla éste doce años antes.

4) Lindqvist en 1950 publica la estructura $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

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** $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, 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).

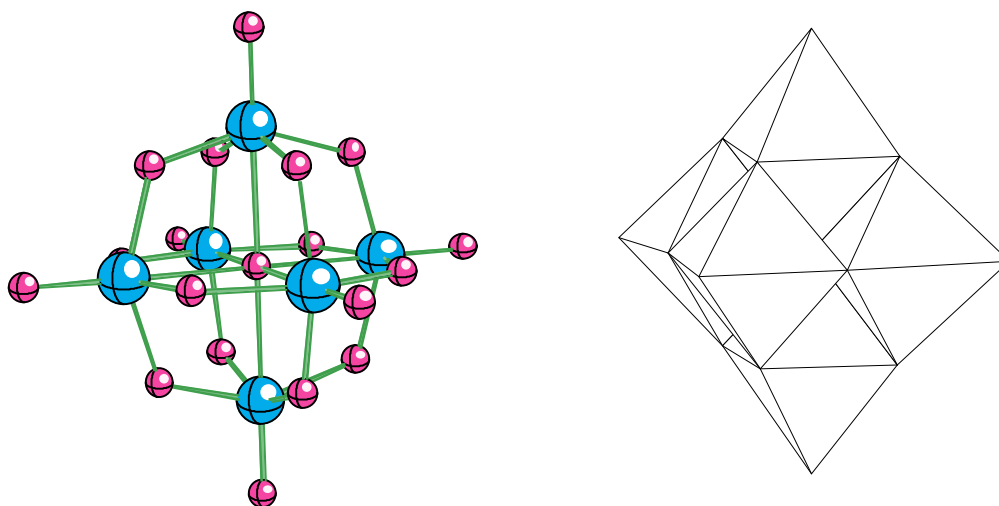


Figura 2.1. Seis octaedros fusionados forman la estructura de Lindqvist, en el anión $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

Otros aniones isoestructurales son $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ y $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Podemos observar que una característica electrónica común a todos ellos es que son d^0 , 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 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$.

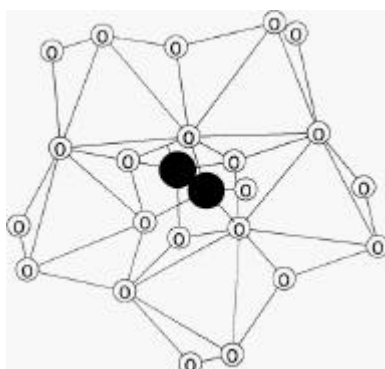


Figura 2.2. Cinco octaedros polimolibdatos encapsulados por ambos lados por dos tetraedros fosfatos, en el anión $[\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{PO}_4)_2]^{6-}$.

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 $[\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{PO}_4)_2]^{6-}$.

Isopolianiones con un gran número de centros metálicos. Ejemplos abundan en la literatura, como heptamolibdatos $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, octamolibdatos con posibilidad de formas alfa y beta $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (ver figura 2.3), dodecatungstatos, el paratungstato-B de fórmula $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ representado en la figura 2.4, y el derivado de la estructura de Keggin $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$.

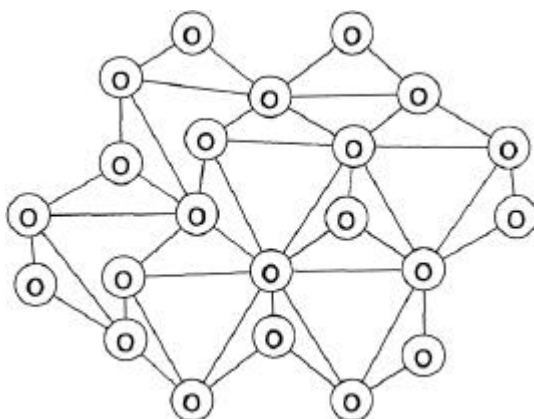


Figura 2.3. Representación del isopolianión $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, denominado β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

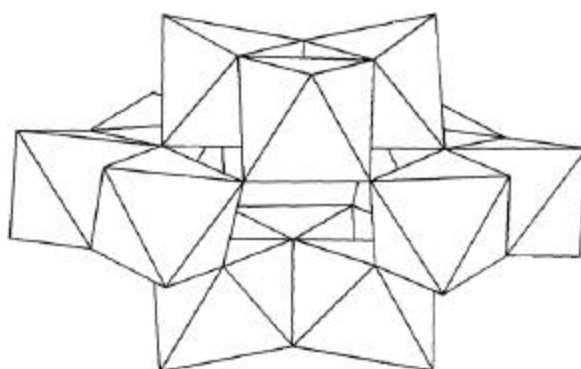


Figura 2.4. Representación del isopolianión $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, denominado paratungstato-B.

Compuestos de Vanadio. Los polivanadatos dan una química muy variada. Pueden contener octaedros VO_6 , pirámides cuadradas VO_5 o tetraedros VO_4 , pudiendo aparecer por separado o con mezclas. Como ejemplos podemos citar decavanadatos $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, polivanadatos $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ 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 $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$, 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 especies³ con mayor nuclearidad han sido conseguidas, en este caso a partir de V reducidos, como los inusuales $[\text{V}_{34}\text{O}_{82}]^{10-}$ de valencia mixta o los

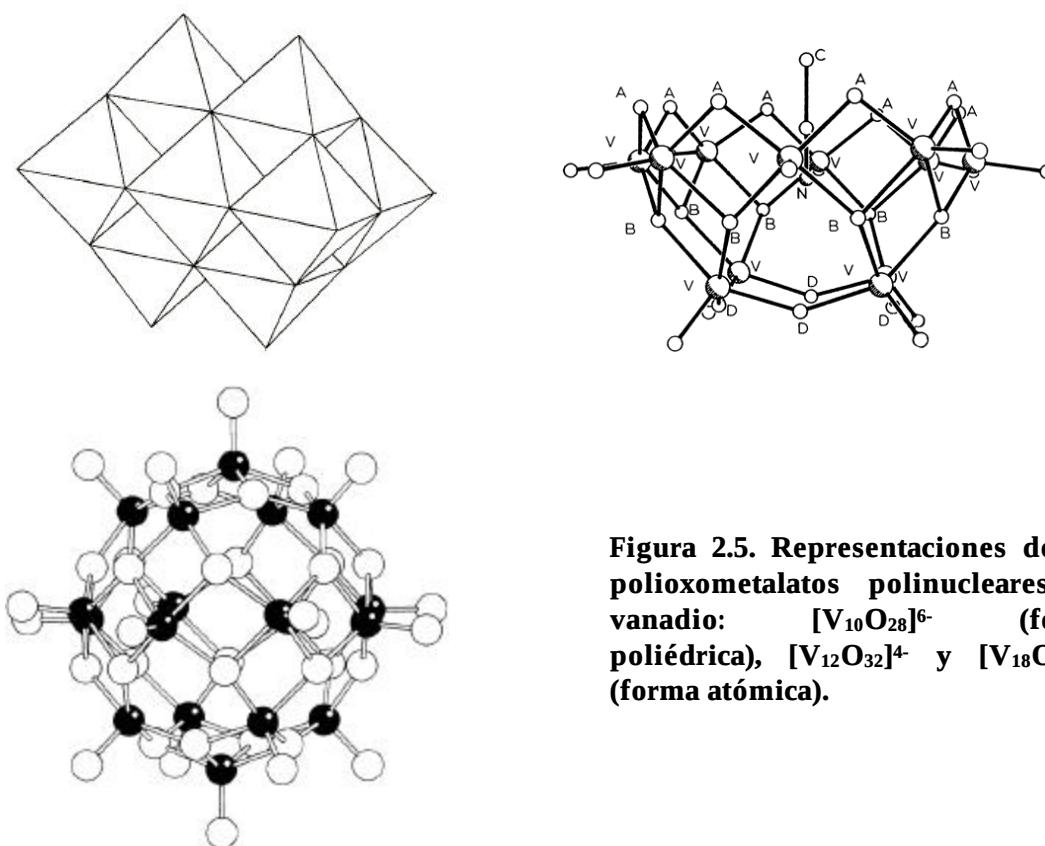


Figura 2.5. Representaciones de los polioxometalatos polinucleares de vanadio: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (forma poliédrica), $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ y $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$ (forma atómica).

clusters elipsoidales $[\text{V}_{19}\text{O}_{41}(\text{OH})_9]^{8-}$.

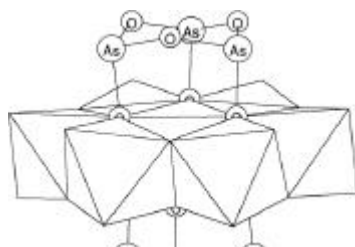
Polioxometalatos con metales mixtos. Por ejemplo en un wolframato, uno o varios átomos metálicos pueden ser substituidos por Nb, V u otros átomos. Este juego da lugar a la posibilidad de múltiples isómeros y a distintas clases de oxígenos. Ejemplos son $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ o $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$. 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 $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NO})]^{3-}$. 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, $[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$ 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, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{108}(\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{2-}$ y $[\text{Mo}_{57}\text{V}_6\text{O}_{180}(\text{OH})_3(\text{NO})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{24-}$.

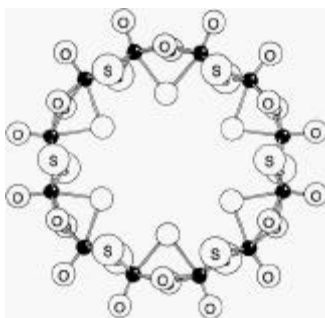
Estructura de Anderson y compuestos derivados. La estructura de Anderson puede ser escrita como un isopolioxometalato conteniendo una “corona” de seis octaedros fusionados por las aristas. El centro puede ser ocupado por un metal de transición o un elemento de un grupo principal, como en $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$. La cavidad central puede estar vacía o no. En el primer caso, la cavidad se puede rodear



de ligandos tipo $\text{As}_3\text{O}_3^{3+}$, AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} o $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3^{3-}$, como el representado en la figura 2.6.

Figura 2.6. Estructura de Anderson en el anión $[\text{CoW}_6\text{O}_{24}(\text{As}_3\text{O}_3)_2]^{4-}$. 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 $[\text{W}_6\text{O}_{18}\text{S}]^{2-}$. Otros más complicados forman el muestrario, como una pirámide de base cuadrada (WOS_4) fusionada por las aristas opuestas por dos tetraedros (WS_4) resultando el anión $[\text{W}_3\text{OS}_8]^{2-}$, y de mayor envergadura encontramos estructuras cíclicas en forma



de corona como $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (ver figura 2.7).

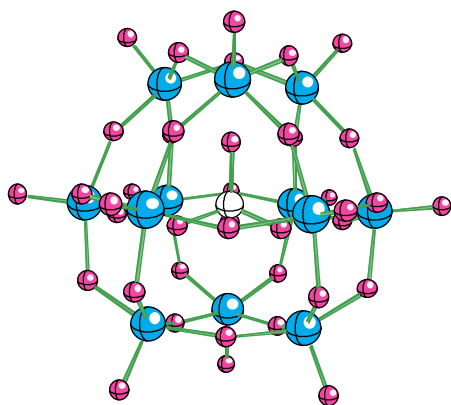
Figura 2.7. Representación del hexámero cíclico $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$.

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 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, 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 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Por esta causa se denomina con el nombre de Keggin a los compuestos $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, donde X es el átomo central que puede ser B^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} o metales de transición (Cu, Fe, Co,...) con diferentes estados de oxidación. M es Mo^{VI} o W^{VI} , pudiendo a su vez ser substituidos por otros iones, V^{V} , V^{IV} , V^{III} , Co^{II} , Co^{III} , Zn^{II} , Fe^{III} , etc.

Cuatro grupos M_3O_{13} se sitúan 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 α -Keggin, en su presentación atómica y poliédrica.

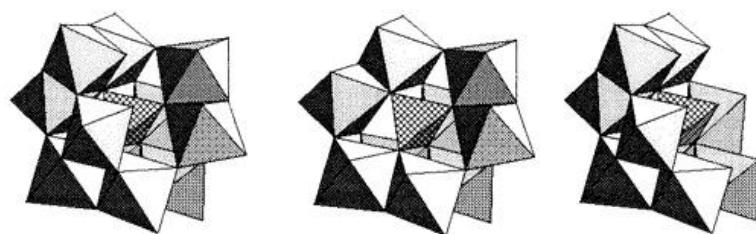
La primera estructura descrita por Keggin⁴ en el anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ se denomina normalmente alfa, poseyendo simetría T_d . Fue confirmada por el trabajo de Smith,⁵ y Kobayashi⁶ en el anión $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Otros isómeros se han detectado de grupos M_3O_{13} , que formalmente pueden verse como rotaciones de 60° alrededor de un eje de orden tres. Si rotamos un grupo 60° descenderemos a simetría C_{3v} , denominándose isómero beta. Esta estructura fue establecida por Matsumoto⁷ en la sal de potasio del anión $\beta\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Dos, tres y cuatro grupos rotados 60° dan lugar a las formas γ , δ y ϵ . La estabilidad relativa de los isómeros α y β en las estructuras de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ y X un elemento de un grupo principal) han sido objeto de estudio⁸ recientemente por nuestro grupo.

Estos compuestos pueden ser reducidos sin apenas variar su estructura. Por ejemplo, el anión $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ puede reducirse hasta seis veces para dar el $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$.

Heteropolianiones con metales mixtos. Básicamente es el mismo concepto que con los isopolianiones, pero generando mayor cantidad de posibles isómeros. $[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 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 $[\text{XM}_x\text{M}'_{12-x}\text{O}_{40}]^{n-}$:

x	α -estructura	β -estructura
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 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ lagunares⁹, tal



como podemos observar en la figura 2.9. El compuesto similar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 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 $[\text{PMo}_9\text{O}_{28}(\text{OH})_6]^{3-}$ o $[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$, 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 $[\text{P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{28}[[\text{O}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2]_3]\text{P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{28}]^{6-}$.

Alta nuclearidad. La unión de dos unidades diferentes, citadas anteriormente, $\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}$ con $\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33}$ da lugar al anión $[\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}]^{7-}$, 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 $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{m-}$, recientemente estudiada por nuestro grupo,¹⁰ 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 $[\text{Co}_2(\text{As}^{\text{V}}\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{20-}$. Así mismo a partir de la estructura de Dawson degradada, pueden obtenerse fragmentos $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}$, que a su vez cuatro de estas unidades pueden fusionarse obteniendo aniones como $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{34-}$.

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.

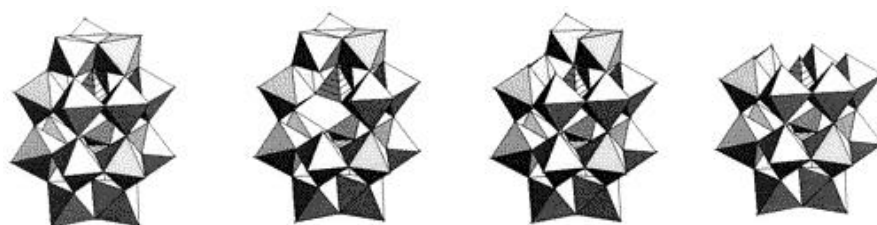


Figura 2.10. Estructura de Dawson, con sus *lacunary*.

III. Clusters gigantes

Para finalizar, desearía mencionar al Profesor Müller¹¹ 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, e incluso mixtos. Como ejemplo el anión $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$, 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 $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$, 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:



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^{4+} , Re^{6+} o Co^{3+} 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.¹²

Las aplicaciones¹³ 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 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ son los destacados y aproximadamente las dos terceras partes de la literatura tecnológica-química está basada en ellos. El 15-20% de las aplicaciones pueden agruparse en las

siguientes categorías: capas resistentes a la corrosión,¹⁴ química analítica,¹⁵ procesamiento de residuos radioactivos,¹⁶ separaciones,¹⁷ absorbentes de gases,¹⁸ membranas,¹⁹

Sensores,²⁰ tintes / pigmentos,²¹ electroópticos,²² electroquímica / electrodos,²³ condensadores,²⁴ dopantes en polímeros no conductores y en conductores,²⁵ dopantes en matrices sol-gel,²⁶ intercambiadores de cationes,²⁷ control de llama, blanqueo de pulpa de papel,²⁸ análisis clínicos, química alimentaria²⁹...

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,³⁰ y es un campo de interés creciente.³¹ 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^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$,...), 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 pioneros³² en catálisis fueron efectuados por grupos japoneses y rusos en la década de los 70, aplicándose hoy en día en catálisis industriales^{31(i)y(n)}. 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 p-nitrobenzoico, ciclotrimerización de aldehídos, etc., (d) heterogéneas en fase líquida (alquilación de parafinas, reacciones de Friedel-Crafts, esterificación, hidrólisis), (e) oxidación en fase líquida de sustancias orgánicas, etc.

La catálisis heterogénea mediante POMs, ha sido revisada por Mizuno y Misono,³³ clasificándola en tres tipos:

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

- (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 H₂).

Una actividad actual de los polioxometalatos, es su papel como electrocatalíticos,³⁴ 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,^{35, 36 y 37} 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 Ni₃²⁺ con interacción ferromagnética³⁸ 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,³⁹ 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 inaugurado en el 2002 con la publicación por Bino⁴⁰ y colaboradores de un polifluorometalato en el que los iones metálicos son todos Fe^{III}, es decir de fórmula [Fe₁₃O₄F₂₄(OMe)₁₂]⁵⁻, y como muestra de una actividad incesante con los POMs, podemos dar algunas pinceladas sobre algunos campos y ejemplos publicados en los últimos doce meses:

1) desde un punto de vista estructural: (a) Síntesis y caracterización de una nueva especie, un polioxometalato imidazol⁴¹ de fórmula (C₃H₅N₂)₄[PMo^VMo₁₁O₄₀],

(b) nuevas redes de altas dimensiones⁴² basadas en polioxometalatos, (c) síntesis de un nuevo "sandwich" de cadmio,⁴³ conteniendo heteropolitungstatos de fórmula $[P_2W_{18}Cd_4(H_2O)_2O_{68}]^{10-}$, que es dos *lacunary* B- $\alpha[PW_9O_{34}]^9-$ unidos a un grupo romboide Cd_4O_{16} , reformulándolo: $[PW_9O_{34}]^9-Cd_4-[PW_9O_{34}]^9-$, (d) un nuevo tipo de polioxometalato α -Keggin coordinado a cuatro átomos de plata:⁴⁴ $PW_9V_3O_{40}[Ag(2,2'-bipy)_2[Ag-2(2,2'-bipy)_3]_2]$, (e) un nuevo polímero sin precedentes, que es una cadena lineal monodimensional⁴⁵ orgánica-inorgánica $[[Ca(DMF)_5]_2SiMo_{12}O_{40}]_{(n)}$, (f) heteropolimolibdatos de As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} , Se^{IV} y Te^{IV} funcionalizados por aminoácidos⁴⁶ y (g) un criptato inorgánico:⁴⁷ polioxometalato de Mo^V pirofosfato.

2) catálisis:⁴⁸ (a) eficiente epoxidación de olefinas⁴⁹ con una selectividad mayor del 99%, usando peróxido de hidrógeno, (b) epoxidación altamente eficiente de alquenos cíclicos⁵⁰ catalizada por complejos de rutenio, (c) oxidación de monoterpenos⁵¹ con peróxido de hidrógeno, catalizados por tungstoboratos tipo Keggin, (d) películas de multicapas incorporan polioxometalatos en electrodos,⁵² con una excelente actividad electrocatalítica, (e) un nuevo método selectivo de epoxidación catalítica de alcoholes alílicos quirales,⁵³ por polioxometalatos tipo "sandwich" con peróxido de hidrogeno y (f) oxidación selectiva de butanos.⁵⁴ Hacia la química verde sostenible.

3) nuevas aplicaciones: una nueva aplicación de los heteropolianiones: aguafuerte⁵⁵ de los semiconductores GaAs y InP.

y 4) actividad antitumoral: (a) síntesis y actividad antitumoral de polioxometalatos basados en nanocomplejos⁵⁶ encapsulados en liposomas, (b) síntesis del polioxometalato $[HGeMo_{12}O_{40}]$ en su sal de lantano⁵⁷ con actividad antitumoral, (c) síntesis de un nuevo polioxometalato $CoW_{11}TiO_{40}$ en nanopartículas de almidón⁵⁸ que aumenta la estabilidad y actividad antitumoral de POMs y también decrece la toxicidad del POM, y (d) el efecto memoria del heteropolioxotungstato $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$, siendo un potente inhibidor⁵⁹ de la replicación del virus simple del herpes.

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.⁶⁰ 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*; Gucci, L., et al., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993; p 69.
17. Kozhevnikov, I. V. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 90, 21.
18. Jansen, R. J. J.; van Veldhuizen, 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* 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* and A. Proust*. p. 77.

Homogeneous-Phase Electron-Transfer 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 organization 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 solid-state 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 'Giant-Wheel' clusters. *J. Mol. Struct-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. Pythagorean harmony in the world of metal oxygen clusters of the [Mo₁₁] 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 catalysis 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 organic-inorganic 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 Academic 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:

- ¹ Jeannin, Y. P. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 51-76.
- ² Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag, Berlin 1983.
- ³ Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- ⁴ Keggin, J. F. *Proc. Roy. Soc.* **1934**, 144, 75.
- ⁵ Smith, P. M. Ph. D. Georgetown University, 1971. Diss. Abstr. B32, 1972, 5136.
- ⁶ Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, 48, 885.
- ⁷ Matusumoto, K. Y.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, 48, 3146.
- ⁸ López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9571.
- ⁹ Traducido del término inglés *lacunary*: especies lagunares (que tienen un espacio en el cual se ha omitido algo).
- ¹⁰ 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.
- ¹¹ Müller, A.; Peters, F. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239.
- ¹² Ref. 3 pg.39 y ref. 2 pg. 104.
- ¹³ Katsoulis, D. E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.
- ¹⁴ (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. Elektrokimiya)* **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.; Curcio, M. U.S. Patent 5296032 A 1994; *Chem. Abstr.* **1994**, 121, 59782.
- ¹⁵ 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.
- ¹⁶ 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.
- ¹⁷ Patrick, J. M.; Patrick, V. A. World Patent WO 9319849, 1993; *Chem. Abstr.* **1993**, 120, 221752.

-
- ¹⁸ Fukuda, A.; Fukuda, Y.; Inoue, M.; Maki, M. Kaneko, Y.; Waki, M. Japanese Patent JP 04035716 A2, 1992; *Chem. Abstr.* **1992**, 117, 117592.
- ¹⁹ Savadogo, O.; Mandal, K. C. *Electron. Lett.* **1992**, 28, 1682.
- ²⁰ Suzuki, N.; Okamura, K.; Sugiyama, G.; Suzuka, S. European Patent EP 203532 A2, 1986; *Chem. Abstr.* **1986**, 107, 68031.
- ²¹ 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.
- ²² Nakamura, K.; Iijima, T. Japanese Patent JP 53048986, 1978; *Chem. Abstr.* **1978**, 89, 207318.
- ²³ 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.
- ²⁴ 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).
- ²⁵ 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.
- ²⁶ 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.
- ²⁷ Closs, F.; Albert, B.; Wienand, H. European Patent EP 619346 A1, 1994; *Chem. Abstr.* **1994**, 122, 268151.
- ²⁸ 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.
- ²⁹ Gall, R. D.; Hill, C. L.; Walker, J. E. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2523.
- ³⁰ Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
- ³¹ (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.; Elsevier: 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 Veldhuizen, 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.

³² (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.

³³ Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199.

³⁴ Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219.

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

³⁶ (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.

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

³⁸ Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 660.

³⁹ Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 574, 540. Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J-M.; Coronado, E.; Pali, 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.; Gudiel, H. U.; Burriel, R.; Mutka, H. *Chemistry A European Journal*, **2002**, 8, 5701. Clemente, L.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E. *J. Clust. Sci.* **2002**, 13, 381. Otero, T. F.; Cheng, S. A.; Coronado, E.; Ferrero, E. M.; Gómez-García, C. J. *Chemphyschem.* **2002**, 3, 808, 732.

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

-
- ⁴¹ 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.
- ⁴² Li, Y. G.; Hao, N.; Wang, E. B.; Yuan, M.; Hu, C. W.; Hu, N. H.; Jia, H. Q. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2729.
- ⁴³ Alizadeh, M. H.; Razavi, H.; Zonoz, F. M.; Mohammadi, M. R. *Polyhedron* **2003**, 22, 933.
- ⁴⁴ 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.
- ⁴⁵ Wang, J. P.; Wu, Q.; Niu, J. Y. *Sci. China Ser. B Chemistry* **2002**, 45(6), 647.
- ⁴⁶ 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.
- ⁴⁷ Peloux, C.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2808.
- ⁴⁸ 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 H₂O₂ son baratas, limpias con el medio ambiente y fáciles de manejar: Strukul, G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*; Kluwer, Dordrecht, 1992.
- ⁴⁹ Kamata, K.; Yonehara, K.; Sumida, Y.; Yamaguchi, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. *Science* **2003**, 300, 964.
- ⁵⁰ Qi, J. Y.; Qin, L. Q.; Lam, K. H.; Yip, C. W.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. C. *Chem. Commun.* **2003**, 1058.
- ⁵¹ 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.
- ⁵² Fu, Y. Q.; Zhang, T. R.; Sun, C. Q. *J. Solid State Electr.* **2002**, 7, 25.
- ⁵³ Adam, W.; Alsters, P. L.; Neumann, R.; Saha-Moller, C. R.; Sloboda-Rozner, D.; Zhang, R. *Synlett.* **2002**, (12), 2011.
- ⁵⁴ Misono, M. *Top. Catal.* **2002**, 21, 89.
- ⁵⁵ Quennoy, A.; Rothschild, A.; Gerard, I.; Etcheberry, A.; Debiemme, C. C. *J. Clust. Sci.* **2002**, 13, 313.
- ⁵⁶ Wang, X. H.; Wang, L. M.; Liu, J. F. *Chem. J. Chinese U.* **2003**, 24, 17.
- ⁵⁷ 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.
- ⁵⁸ Wang, X. H.; Liu, J. F.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, (5), 957.

⁵⁹ 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.

Electronic and Magnetic Properties of α -Keggin Anions: A DFT Study of $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$; $\text{X}=\text{Al}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}$) and $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{m-}$ ($\text{M}=\text{Mo}$ and W)

Joan Miquel Maestre, Xavier López, Carles Bo ; Josep M. Poblet and Nieves Casañ-Pastor

Departament de Química Física i Inorgànica and Institut d'Estudis Avançats, Universitat Rovira i Virgili, Pc. Imperial Tarraco 1, 43005-Tarragona, Spain, and Institut de Ciències de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

J. Am. Chem. Soc.

2001 Volume 123, Number 16, Pages 3749-3758