

Conclusions

Compared to other fields, the application of quantum chemistry methods to polyoxoanions is in its initial stages. This may be because the theoretical treatment of these species has some intrinsic difficulties. POMs are, from a computational viewpoint, large molecules. In addition, because they are transition metal oxides, they are often highly charged anionic species that can exhibit open-shell electronic states. Since the pioneering work of Bénard on the decavanadate anion, published in the early 1990s, the continuous advances in computational power, the evolution of quantum chemistry software and the wide acceptance of DFT methods by the scientific community have enabled other topics and more sophisticated structures to be studied. The compilation of results in this book is proof that DFT has been skilfully applied to POMs.

The results presented in this thesis give definitive impetus to the study of POMs with first-principles methods. The fact that the work published in the last four years has been well accepted shows the quality of the conclusions and the information. All the work was aimed at complementing the experimental observations, providing additional data so that the physical basis of the behaviour of large metal-oxide molecular clusters could be fully understood.

For the theoretical study of medium-to-large molecules like POMs, the DFT method proved to be an excellent computational tool. It provided good geometries and reproduced experimental observations about the redox properties and basicity. The whole investigation focused on obtaining general rules of behaviour. Families of compounds with different addenda metals, heteroatoms, isomers and shapes made it possible to draw valuable conclusions that could be extrapolated to other systems. The principal conclusions about the systems studied are:

- **α/β -Keggin relative stability.** Changes in the addenda metal, M, and the internal atom, X, reveal that the energy of reduction is independent of X. It is a consequence of the constant HOMO-LUMO gap computed. The substitution of W by Mo decreases this magnitude by 0.8 eV at the DFT level, thus confirming that molybdates are more oxidant species. The β -Keggin forms are always more easily reducible than their α partners. In addition, the stability of the β form with

respect to α is a function of X. The clathrate-model proved to be useful for rationalising the larger oxidant character of the β frameworks.

- **Redox properties of mixed-addenda Keggin anions.** The oxidative character of SiM_3W_9 anions was found to be correlated with the physical nature of M. The localisation of the blue electrons is driven by the affinity of the various metal centres of the cluster, with V being the most willing to trap the first incoming electron, and Nb the least.
- **Basicity of the oxygens in SiM_3W_9 anions.** A relative basicity scale is proposed for the various oxo sites in Keggin anions. The proton affinity of the oxygens depends on the type and number of metals to which they are bonded. In general, bridging OM_2 sites are more basic than terminal $\text{M}=\text{O}$ positions. On the other hand, oxygens bonded to V, Nb or Ti are much more basic than those linked to Mo or W.
- **Redox properties and α/β isomerism in Wells–Dawson anions.** The presence of non-equivalent metal centres in WD anions means that the electron affinity depends on the reduction site. The belt sites in these frameworks are the first to accept the blue electrons. The substitution of addenda metals in the least reducible sites by V inverts this trend and the blue electron is trapped in the cap sites. Unlike Keggin clusters, the α/β isomerism in WD does not greatly affect the oxidant power. This is because the HOMO-LUMO gap is nearly independent of the rotation of a capping triad.
- **Dimerisation reactions in Keggin clusters.** The study of reaction energy profiles for the dimerisation of substituted PTiW_{11} and SiNb_3W_9 anions showed that protonation is the first step, and that the most accessible protonation site can be crucial if the dimerisation is to occur. This process is completed after an intermediate species forms, the energy of which determines the formation of the μ -O linkages. In the Ti-derivative, $\text{Ti}=\text{OH}$ must be formed if the process is to be completed, whereas for the Nb-partner, the energies of the species $\text{Nb}=\text{OH}$ and $\text{HO}-\text{Nb}_2$ is similar, and the two pathways studied are both plausible ways of forming the dimer.

- **Highly-reduced polyoxometalates.** DFT and *ab initio* preliminary results for the complex $[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{VO})_4]^{5-}$, with 10 metal electrons, show a highly stable repartition of 4 e^- over Mo and 6 e^- over V. The six V-electrons are antiferromagnetically coupled along the 8-membered ring of V centres. CASSCF calculations are in progress to confirm this result.
- **Solvent effects.** The introduction of the environment carried out by means of the COSMO model provides more realistic orbital energies and makes it possible to study reaction energies such as electron-transfer processes in POM clusters. Molecular dynamics provides a picture of the disposition of water molecules solvating a Keggin cluster, with a shell-shaped nature. Terminal oxygens are the most exposed and, therefore, they interact most with the solvent, whereas bridging oxo sites are water-free because they are more internal.

Perspectives

In spite of the current position of the first-principles study of POMs, the process has just begun and POM chemistry still offers considerable challenges. To date, most quantum chemical studies have considered anions in the gas phase, but POMs only exist in solution, or in the solid state stabilised by the field that is generated by the solvent molecules and counterions. This crude representation has provided invaluable information about the relative properties of POMs. But to determine absolute values—or to compare anions with different charges—we need to consider surrounding molecules. The environment of a POM needs to be properly described if we are to make progress in the modelling of such clusters.

POMs can be giant molecules. Some of them comprise more than 150 metal ions and about 500 oxygen atoms. The proper theoretical description of these nanostructures is another big challenge in the coming years. DFT-based methods have helped us to understand the electronic structure of POMs with paramagnetic ions, but for a rigorous analysis we need to use classical multiconfigurational *ab initio* methods that today can only be applied to the smallest structures like the Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ or Anderson $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{m-}$ anions.

In summary, the modelling of polyoxometalate chemistry will require contributions from specialists in a number of fields including molecular dynamics, multiconfigurational quantum chemistry methods and magnetism. The powerful computers of the 21st. century will permit accurate CASSCF or CASMP2 calculations in such large systems. This means that multi-determinantal wavefunctions may be used as a part of routine work.

Resum

La tesi que porta per títol “*Theoretical Study of the Basicity and the Redox Properties of Heteropolyanions*” està enfocada a oferir informació valuosa a la comunitat científica relacionada amb la química de coordinació amb metalls de transició en general, i particularment a experts en òxids metàl·lics d’elevada nuclearitat. Dades experimentals sobre polioxometal·lats (POMs) han estat disponibles des de fa més de 150 anys, quan Berzelius, Marignac i altres van començar a estudiar aquest nou camp de la química. Des de llavors, molts compostos tipus POM han estat caracteritzats. Aquesta família de molècules és atractiva pels científics des d’un punt de vista acadèmic però també han demostrat tenir propietats amb un gran valor afegit, que han estat explotades en aplicacions tecnològiques. Per exemple, els POMs poden associar-se selectivament a espècies iòniques i catalitzar certes reaccions orgàniques; també són agents blanquejadors de la polpa de fusta respectuosos amb el medi ambient, funcionen com a membranes, sensors, etc. En el futur, podrien ser aplicats amb èxit en medicina ja que estan sent *testats* com a agents antivirals. La llista de possibles aplicacions és interminable. Sigui com sigui, molts grups estan treballant per l’aprofitament de les propietats d’aquests òxids metàl·lics. Per tant, un coneixement acurat de les propietats fonamentals dels POMs és necessari si es pretén el desenvolupament de noves tecnologies.

Els químics teòrics van iniciar la seva contribució fa poques dècades amb l’ús rutinari dels ordinadors. Quan vaig començar aquesta tesi doctoral el 1999, els estudis teòrics de primers principis sobre POMs eren realment escassos. Estaven limitats a alguns treballs publicats principalment pels grups d’en Marc Bénard, Serguei A. Borshch i Josep M. Poblet. Tot i així, ells van establir les bases per futures investigacions en aquest camp. La tesi aquí presentada és un recull del treball realitzat durant els darrers quatre anys sobre les propietats generals de dos heteropolianions: els anions de Keggin i de Wells–Dawson i alguns dels seus derivats. El desenvolupament de programes de càlcul cada cop més eficients, juntament amb el creixement del poder de càlcul dels ordinadors, ha permès que la química computacional jugui un paper destacat en la ciència. Com sempre ha estat, la precisió de les mesures de laboratori està limitada dels instruments utilitzats. Per això val a dir que la informació facilitada pels càlculs d’alt nivell és essencial si es vol tenir una idea completa d’un problema químic. En l’actualitat, les dades facilitades pels químics teòrics poden corroborar o

explicar observacions experimentals. L'objectiu final de la química computacional és tenir un paper predictiu real.

De tota manera, el tractament teòric dels POMs és encara en la seva etapa inicial, probablement per les dificultats intrínseques associades al càlcul d'aquestes espècies. Elles són, des del punt de vista computacional, molècules grans. A més, degut a que són òxids de metalls de transició, acostumen a ser anions altament carregats amb, de vegades, estats electrònics de capa oberta. Des del treball pioner de Bénard sobre l'anió decavanadat, publicat a principis dels anys 90, els avenços en el poder de càlcul, el desenvolupament del *software* i l'acceptació general de la teoria del funcional de la densitat (DFT) per la comunitat científica han facilitat l'estudi de compostos de major complexitat. Els resultats recopilats aquí són una prova de que el DFT es pot aplicar amb èxit a l'estudi dels POMs. Per l'estudi teòric de molècules mitjanes a grans, el mètode DFT és una eina excel·lent. En general, dóna bones geometries i reproduïx les observacions experimentals sobre la química redox i les propietats de basicitat. Tot el treball ha estat enfocat a donar pautes generals de comportament. Han estat estudiades famílies de compostos amb diferents metalls perifèrics (anomenats *addenda*), metalls centrals (heteroàtoms), isòmers i estructures, de manera que s'han traçat conclusions valuoses i extrapolables a altres sistemes no estudiats. Les conclusions principals del treball són les següents:

- **Estabilitat relativa dels isòmers α/β -Keggin.** Els canvis en els *addenda*, M, i en l'àtom intern, X, han mostrat que l'energia de reducció és independent d'X. Això és una conseqüència del *gap* HOMO-LUMO calculat invariable. La substitució de tungstens per molibdèns redueix aquesta diferència en 0.8 eV a nivell DFT, confirmant que els molibdats són espècies més oxidants. Les formes β -Keggin són sempre més fàcilment reduïbles que els seus homòlegs α . A més, l'estabilitat de la forma β respecte a l' α és una funció d'X. El model de clatrat va demostrar ser útil per racionalitzar el major caràcter oxidant de les estructures β .
- **Propietats redox dels anions Keggin amb metalls mesclats.** Es va trobar correlació entre el caràcter oxidant dels anions SiM_3W_9 i la naturalesa física d'M. La localització dels electrons metàl·lics (electrons *blue*) es veu afectada per l'afinitat dels diversos centres

metàl·lics del cluster, essent el V el més predisposat a retenir un primer electró extern, i el Nb el que menys.

- **Basicitat dels oxígens en anions SiM_3W_9 .** S'ha proposat una escala de basicitats relatives per diverses posicions oxo en anions de Keggin. L'afinitat dels oxígens pels un protons depèn del tipus i nombre de metalls als quals els primers estan connectats. En general, posicions OM_2 pont són més bàsiques que les terminal $\text{M}=\text{O}$. Per altra banda, els oxígens enllaçats a V, Nb o Ti són molt més bàsics que els units a Mo o W.
- **Propietats redox i isomeria α/β en anions Wells–Dawson.** La presència de centres metàl·lics no equivalents en anions WD implica que l'afinitat electrònica depèn del lloc de reducció. Les posicions del *belt* en aquests esquelets són les primeres en acceptar els electrons *blue*. La substitució en les posicions menys afins als electrons de metalls addenda per V inverteix aquesta tendència i l'electró és atrapat a una posició del *cap*. Contràriament a les observacions en anions Keggin, la isomeria α/β en WD no afecta notablement el poder oxidant. Això és degut a que el *gap* HOMO-LUMO és pràcticament independent de la rotació d'una triada en la regió del *cap*.
- **Reaccions de dimerització en clusters Keggin.** L'estudi de perfils energètics de reacció per la dimerització d'anions substituïts com PTiW_{11} i SiNb_3W_9 ha mostrat que la protonació és el primer pas, i que el lloc de protonació més accessible pot ser crucial per que es doni la dimerització. Aquest procés té lloc després de la formació d'una espècie intermèdia, l'energia de la qual determina la formació de les unions $\mu\text{-O}$. En el derivat de Ti, el compost $\text{Ti}=\text{OH}$ ha de formar-se de forma preferent per completar-se el procés, mentre que pel derivat de Nb, les energies de les espècies $\text{Nb}=\text{OH}$ i HO-Nb_2 són similars, i els camins de reacció són ambdós plausibles per formar el dimer.
- **Polioxometal·lats altament reduïts.** Els resultats preliminars DFT i *ab initio* per al complex $[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{VO})_4]^{5-}$, amb 10 electrons metàl·lics, mostren una repartició molt estable amb 4 e^- sobre els Mo i 6 sobre els V. Els sis e^- metàl·lics presenten un acoblament

antiferromagnètic al llarg de l'anell de 8 vanadis. Càlculs CASSCF estan en progrés per confirmar aquest resultat.

- **Efectes del dissolvent.** La introducció de l'entorn duta a terme mitjançant el model COSMO dona energies orbitals més realistes i fa possible estudiar energies de reacció com processos de transferència electrònica en POMs. La dinàmica molecular dona una idea de la disposició de les molècules d'aigua solvatant un anió de Keggin, amb una naturalesa en capes. Els oxígens terminals són els més exposats i, per tant, són els que més fortament interaccionen amb el dissolvent, mentre que els oxígens pont són lliures d'aigües ja que són més interns.

Publications in journals

Articles directly related to this thesis

"Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ relative stability (M = W, Mo and X a main group element)".
López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9571–9576.

"Electronic properties of polyoxometalates: electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells–Dawson anions".
López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574–12582.

"Relative Stability in α - and β -Wells–Dawson Heteropolyanions: A DFT Study of $[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ (M = W and Mo) and $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{n-}$ ".
López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Sarasa, J. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2634–2638.

"Ab initio and DFT Modelling of Complex Materials: Towards the Understanding of Electronic and Magnetic Properties of Polyoxometalates".
Poblet, J. M.; López, X.; Bo, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297.

"The First Isolated Active Titanium Peroxo Complex: Synthesis, Characterization and Theoretical Study".
Kholdeeva, O. A.; Arapova, T. A.; Maksimovskaya, R. I.; Golovin, A. V.; Neiwert, W. A.; Kolesov, B. A.; López, X.; Poblet, J. M. *submitted to publication*.

Other articles published

"Electronic and magnetic properties of α -Keggin anions: a DFT study of $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, (M = W, Mo; X = Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}) and $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{m-}$ (M = Mo and W)".
Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casañ-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749–3758.

"A DFT study of the electronic spectrum of the α -Keggin anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ".
Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Daul, C.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1883–1888.

Agraïments

Al llarg de tot el camí recorregut durant els darrers quatre anys he rebut el recolzament de molta gent, tant moralment com a nivell de coneixements. És ben cert que l'un sense l'altre no són res, per això agraeixo els meus familiars i amics que m'han donat ànims constantment. Tanmateix, per formar-me com a químic, m'han acompanyat com a directors de la tesi en Josep Maria Poblet i en Carles Bo, dels que sempre he rebut un tracte immillorable i amb qui he après com es realitza un treball científic des de la concepció de la idea primitiva fins a la publicació d'un article. A la resta dels *seniors* de la planta 4, gràcies sense excepció ja que de tots he après. Menció especial mereix en José C. Ortiz, tècnic informàtic i *master* de la maquinària computacional del grup. Gràcies com no al Joan Iglesias, programador del C-Lab i co-*master* de tota la part informàtica.

El meu agraïment més especial és per a tots els companys de la planta 5. Als que han passat pel meu grup: Jordi Muñoz, José Gracia, Josep Maria Campanera, Elías Daura, Joan Miquel Maestre, Susanna Romo i Jorge Fernández. També als de les 'superfícies': Daniel Curulla, Alfred Gil, Paco Ample i Ana Valcárcel. Els 'post-HF', Esther Bordas, Isabel Gómez, Jesús Cabrero, Elena Rodríguez, Coen de Graaf, Engelbert Sans, David Taratiel i Núria Queralt. Gràcies pel companyerisme i bon ambient.

Durant la meva estada a l'Institut Le Bel de Strasbourg vaig rebre un tracte molt hospitalari per part dels doctors M. Bénard i M-M. Rohmer, així com de la resta del grup. A això li hem d'afegir les profitoses converses sobre temes molt diversos (especialment amb en Julien i en Gaétan). Part del capítol 6 d'aquesta tesi, corresponent a un treball en vies de preparació, ha comptat amb la inestimable aportació del Dr. I. A. Weinstock sobre els mecanismes de dimerització dels Keggin. Vull destacar també el treball realitzat pel Dr. C. Hartnig, qui va dur a terme els càlculs de dinàmica molecular. Gràcies a la Dra. O. Kholdeeva, amb la qual hem realitzat un treball conjunt sobre peròxids de titani, a en J. F. Paul i al Dr. José P. Sarasa, col·laborador habitual en els nostres treballs.