

Susanna Romo del Amo

Estudi Teòric de Propietats Espectroscòpiques i Electroquímiques de Polioxometal·lats amb Metalls de Transició dels Grups 6-9

Tesis Doctoral

dirigida per Josep M^a Poblet i Coen de Graaf

Departament de Química Física i Química Inorgànica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Tarragona
2009**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS
AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9
Susana Romo del Amo
ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

Memòria presentada per optar al títol de Doctora en Química

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Física i Química Inorgànica
C/ Marcel·lí Domingo s/n
43007 – TARRAGONA
Telf: +34 977 559 516
Fax: +34 977 559 528

El Dr. Josep Maria Poblet Rius, Catedràtic del departament de Química Física i Química Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili, i el Dr. Coen de Graaf, professor de Recerca d'ICREA.

Certifiquen:

Que aquest treball, titulat

“Estudi teòric de propietats espectroscòpiques i electroquímiques de polioxometal·lats amb metalls de transició dels grups 6-9”

que presenta Susanna Romo del Amo per a l'obtenció del títol de Doctor, ha estat realitzat sota la nostra direcció al departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili.

Tarragona, 4 de desembre de 2008

Dr. Josep M^a Poblet Rius

Dr. Coen de Graaf

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

Agraïments

Qui ho anava a dir que acabaria ficada en el món de la investigació i l'ensenyança. Encara que en el futur no descarto descobrir nous móns, com la meva última troballa en el disseny gràfic, tan diferent a les ciències de les que estic acostumada a tractar, fórmules i números.

Moltes persones són les que m'han motivat a seguir endavant al llarg de la meua vida, i a totes elles voldria donar les gràcies, encara que no les puc enumerar totes i d'altres que hem deixaria, si que voldria fer una gran excepció en algunes d'elles que d'una manera o altre m'han ajudat a realitzar la tesis aquí present. Primer de tot voldria agrair als meus dos tutors de tesis, Josep M^a Poblet i Coen de Graaf, que m'han intentat dirigir la tesis amb gran paciència. Hem passat temporades de totes menes, de millors i pitjors, però al final a valgut la pena acabar el treball després de tants anys. Voldria agrair també a la resta de catedràtics, titulars, professors lectors, que encara que no m'han dirigit la tesis directament, si que hi han participat d'una manera o altre en la realització d'ella, a Rosa Caballol, Josep Manel Ricart, Joan Igual, Anna Clotet, Mar Reguero, Carles Bo (ara a l'ICIC), Toni Rodríguez i Jordi Carbó. Voldria destacar el que va ser el meu guia en els meus primers anys en el món dels polioxometal·lats, primer company de tesis, ara, investigador Ramón i Cajal, podríem anomenar-lo "*polioxoman*" o, com l'anomenem els amics, Xavi López. Els inicis d'aquesta tesis es deuen en gran part a ell. No obstant, gran part de culpa de que jo estigui avui en dia aquí, es deu majoritàriament al Dani Curulla. Ell em va ensenyar a estimar la química quàntica i em va encaminar a continuar en aquest món. Voldria agrair en especial a la cinquena planta de l'antiga facultat, que em van fer sentir com a casa des del primer dia, a Jesús Cabrero, Alfred Gil, Paco Ample, Jose Gracia, Ana Valcárcel, Elias Daura, Josep M^a Campanera (alias "*Campa*"), Elena Fernández, Isa Gómez, Ester Bordas, Núria Queralt, David Taratiel (company en el Escorial), Gerard Novell i Benjamí Martorell. Amb molts d'ells vàrem estrenar la facultat nova. He deixat per l'últim al meu gran company de despatx de la nova facultat, Jorge Fernández, que a part de compartit els polioxometal·lats també hem compartit llargs col·loquis i alguna que altre cervesa. I els que m'han acompanyat en els últims anys, els de la facultat nova, Nadya Antonova (la gran companya de despatx), Yannick Mercier, Laia Vila, Mireia Segado, Ramón Valencia, Alberto Roldan, Igor Negodaev, Sonia Aguado, Zahra Tabookht, Àlex Domingo i els últims en arribar Xavi Aparicio i John Zapata.

També voldria donar les gràcies a la Universitat Rovira i Virgili per oferir-me la possibilitat de realitzar la tesis amb l'ajuda d'una de les beques predoctorals que la pròpia universitat ofereix.

No voldria pas oblidar-me dels que realment han fet possible aquesta tesis, sense ells seria impossible, m'estic referint als tècnics d'informàtica: Jose Ortiz (que tants dinars de dimecres hem compartit gratament), Joan Iglesias, Elisenda (gràcies a ella el meu portàtil està perfecte i he pogut acabar d'escriure lliure de virus (o "*viruses*" com diu la meua companya Nadya)). A les antigues i noves secretaries del departament.

També voldria agrair a tota la gent QTC2003 que tant ens vam divertir i aprendre, o almenys ho intentàvem, en les classes inacabables del curs de doctorat. Gràcies a Amaia Ruiz de Saracibar, Àlex Rodriguez, Carina Arasa, Belen Ordejón, Emiliania D'oria, Agnès (per aguantar-me durant un mes compartint habitació)... i una llista inacabable de fins a 36 persones que ens vam trobar a l'Escorial en la "*Residencia de ejercicios espirituales de San José*" durant aquells dies de fred del mes de febrer. Tot i el fred vam intentar passar-ho el millor possible.

Encara que no hem vulgui posar trista no ho puc evitar quan penso en una de les persones que m'hagués agradat que hi fos en el tribunal el dia de la lectura de la meua tesis, però per causes superiors no hi ha pogut ser. Amb aquestes quatre línies voldria fer un petit homenatge a una gran persona. Pedro Sarasa ens va deixar el 14 d'agost del present any (2008) i voldria donar el condol a els familiars i a tots aquells que van tenir la sort d'haver-lo conegut.

Per últim, però no menys important, no voldria deixar-me els que realment tenen la culpa que jo estigui aquí, als meus pares, Feli i M^a Àngela, que encara que no entenguin res del que estic fent s'ho prenen amb molta filosofia. Als meus germans per aguantar-me, Núria i Jordi. I un especial agraïment al meu company inseparable, Marc, que gràcies a ell he tingut la força de seguir i poder acabar tan la carrera com el doctorat. T'estimo.

A TOTS GRÀCIES!

Taula de continguts

PART I. INTRODUCCIÓ

1. Introducció general dels polioxometal·lats i objectius de la tesis	13
1.1. Introducció.....	16
1.2. Principals estructures dels polioxometal·lats.....	17
1.3. Característiques fonamentals dels Polioxometal·lats.....	26
1.4. Aplicacions.....	29
1.5. Objectiu de la tesis.....	31
Referències i notes.....	33
2. Metodologia i detalls computacionals	41
2.1. Introducció.....	44
2.2. Mètodes <i>ab initio</i>	45
2.3. Mètodes semiempírics.....	52
2.4. La Teoria del Funcional de la Densitat (DFT).....	54
2.4.1. Teoria.....	55
2.4.2. Càlcul de l'espectre electrònic.....	58
2.5. Funcions d'ona monodeterminantal SCF per a estats de capa oberta.....	60
2.6. Conjunt de funcions de base.....	61
2.7. Eines per a l'anàlisi.....	63
2.8. Modelització del dissolvent.....	66
2.9. Detalls Computacionals.....	70
Referències i notes.....	74

PART II. RESULTATS

3. Antecedents i estudi previ amb anions mixtes de Lindqvist que contenen V/Mo/W	79
3.1. Introducció.....	82
3.2. Derivats de vanadi en anions de Lindqvist.....	84
Referències i notes.....	97
4. Estudi de l'espectre electrònic de polioxoanions amb estructures d'Anderson	101
4.1. Introducció.....	102

4.2. Estructures d'Anderson amb ions Co^{3+} i Co^{2+}	109
4.3. Estructures d'Anderson amb ions Fe^{3+} i Fe^{2+}	119
4.4. Estructures d'Anderson amb ions Cr^{3+}	123
4.5. Espectres electrònics	124
Referències i notes	132
5. Polioxometal·lats derivats de l'anió trivacant de Keggin, "tipus <i>Sandwich</i>"	137
5.1. Introducció	140
5.2. Estudi electrònic i electroquímic de l'anió $\text{Fe}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$	146
Referències i notes	165
6. Derivats polioxometal·lats de l'ió Tecneci	169
6.1. Introducció	172
6.2. Tc i Re tungstats de Lindqvist.	175
6.2.1. Estudi electrònic i electroquímic	175
6.2.2. Basicitat dels oxígens externs	180
6.3. Estabilitat relativa dels isòmers dels anions monosubstituïts de Wells-Dawson amb Tecneci	190
6.3.1. Estructura electrònica i propietats redox dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-TcW}_{17}$	191
6.3.2. Efecte de la protonació en l'electroquímica dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-TcW}_{17}$	202
6.3.3. Estabilitat relativa dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-MP}_2\text{W}_{17}$ amb altres metalls, M, que contenen un nombre variable d'electrons <i>d</i>	209
6.3.4. Efecte del lligand en les propietats redox dels anions de Keggin	219
Referències i notes	223
7. Conclusions	229

Dedicat al Marc i a la meva família

“La realitat es comporta d'una
manera estrambòtica i la lògica
sembla fugir d'estudi”

Antoni Albert

“La vida tan sols pot ser entesa
mirant enrera, però només pot ser
viscuda mirant endavant”

Clive Staples Lewis

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL I

Introducció general dels polioxometalats i objectius de la tesis

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS
AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9
Susana Romo del Amo
ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL I

Introducció general i objectius de la tesis

Des de la síntesis del primer derivat en el 1826, la química dels polioxometal·lats (POMs) ha esdevingut un dels camps més actius dins de la química actual. Experimentalment els POMs s'han estudiat àmpliament al llarg de molts anys com a conseqüència de la gran varietat en les seves aplicacions. Les propietats inusuals i la varietat d'estructures han focalitzat l'atenció de molts químics durant llargues dècades. No obstant, la complexa natura de l'òxid metàl·lic i els fenòmens associats al voltant d'aquests han creat un gran interès en la comunitat de químics teòrics que, a principis dels anys 90, van començar a aplicar les tècniques computacionals modernes per tal d'explicar i racionalitzar algunes de les propietats fonamentals dels polioxoanions. En aquest capítol es presenten les característiques principals dels polioxometal·lats com són els factors que governen l'estructura, la reducció i algunes de les seves aplicacions més rellevants. Es presta una particular atenció a les seves característiques estructurals i a les propietats oxidants dels POMs, en ser el tema principal del nostre estudi. Finalment, en la última secció es presenten els principals objectius de cada una de les parts que componen aquesta tesis.

1.1. Introducció

La gran majoria de compostos inorgànics estan constituïts d'àtoms metàl·lics com a entitat principal. Això vol dir que la química inorgànica té una considerable diversitat estructural, encara que, és lleugerament superada (en nombre de compostos classificats i caracteritzats) per compostos orgànics. No obstant, les molècules inorgàniques tenen un gran potencial degut a que presenten un gran nombre d'elements que es troben en les molècules purament inorgàniques, que combinada amb la seva diversitat estructural, fan que siguin molt poderosos, particularment, pel que fa a les seves aplicacions. En realitat, la recerca de nous complexos posa de manifest la importància dels elements dins del compost inorgànic, molt més important que la seva estructura. Al contrari que en el món orgànic, on la principal variable és la seva estructura. En aquest sentit, els POMs en tenir una varietat estructural i varietat dels elements que el formen haurien de recaure entremig dels dos móns, orgànic i inorgànic.

Perspectives històriques

El primer POM descobert, el fosfomolibdat de fórmula $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, va ser determinat per Berzelius¹ el 1826. Uns anys més tard, Marignac² va observar els dos isòmers de l'anió de $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. A principis dels anys 30, Keggin va determinar l'estructura de l'anió $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.³ Des de llavors, nombroses estructures han estat sintetitzades i caracteritzades. El punt clau va ser quan es van fer ús de les tècniques espectroscòpiques per a la seva caracterització. A finals del segle XIX i principis del XX van ser uns anys molt fructífers en teories que explicaven la química dels compostos de coordinació,⁴ i particularment, la química dels POMs.⁵ En els últims 40 anys, abundant informació ha estat recopilada. Avui en dia, els POMs constitueixen una immensa classe d'agregats d'òxids metàl·lics polinuclears^{6,7,8} usualment formats per Mo, W o V i barreges d'aquests. Moltes estructures també han estat caracteritzades amb altres elements de la taula periòdica fet que produeix excepcionals aplicacions en molts camps com en la catàlisi, la medicina, anàlisi químic, materials multifuncionals, etc.⁹ Els POMs són també usats com a sistema model per a entendre les propietats electròniques dels òxids metàl·lics a nivell molecular. Aquesta intensa activitat investigadora ha produït més de

700 comunicacions (entre publicacions i patents) només parlant de POMs, segons el recull que realitzà Katsoulis el 1996, que ha anat creixent intensament al llarg dels últims anys. S'han trobat moltes aplicacions en ser especialment hàbils en acceptar un o més electrons sense realitzar canvis importants en la seva estructura. Dotzenes d'elements han estat presentats formant part en l'estructura d'un POMs.⁶ Aquestes estructures també són molt atractives per al disseny de nous materials, degut a la diversitat en la seva química, estructures i propietats electròniques favorables. El disseny de materials polioxometal·lats amb estructures de tres dimensions ha esdevingut una nova àrea de recerca.¹⁰

1.2. Principals estructures dels polioxometal·lats

Els polioxometal·lats (POMs) o els polioxoanions són agregats de metalls de transició, un grup de molècules inorgàniques dins de l'enorme camp dels compostos de coordinació. La diversitat estructural dels POMs és gairebé infinita ja que tenen una gran tendència a auto-assemblar-se en un entorn adequat. D'aquesta manera, s'aconsegueixen propietats químiques gairebé a voluntat jugant amb variables com els metalls, l'heteroàtom i les seves condicions del medi, entre d'altres.

El polioxometal·lat està caracteritzat per un centre metàl·lic, M, envoltat per àtoms o grups d'àtoms. En els POMs, generalment els lligands són àtoms d'oxigen, encara que existeixen altres derivats amb S,¹¹ F,¹² Br¹³ i elements del bloc *p*. En general, són unitats MO_{*n*}, on *n* indica el nombre de coordinació de M. Normalment, *n* és 6, encara que també pot ser 4, 5 o 7. A part de M i O, altres elements anomenats X, poden formar part del POM. Com a norma general, aquests existeixen amb coordinació 4 o 6 i es troben normalment a l'interior de l'estructura de la capsula formada per el M_{*x*}O_{*y*}. Depenent de si X es troba present o no, podem diferenciar entre dos classes de POMs. La classificació es basa en un criteri purament estructural i aquesta nomenclatura serà usada al llarg del text:

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) <i>Isopolianions (IPAs)</i> | $[M_nO_y]^{p-}$ |
| (2) <i>Heteropolianions (HPAs)</i> | $[X_zM_nO_y]^{q-}$, amb $z \leq n$ |

Tradicionalment, els isopolianions són polioxometal·lats que només contenen metalls de transició (M). I el heteropolianions i els seus derivats són aquells polioxometal·lats constituïts per un grup d'unitats octaèdriques MO_6 més o menys complet al voltant d'un tetraèdre que conté l'heteroàtom (X).

No existeixen limitacions químiques per X i M per definició. L'element X s'anomena central o heteroàtom. En general, qualsevol element pot participar com a X en la matriu del POM, ja que no existeix cap requeriment estructural per aquesta posició. Per una altra banda, M s'anomena perifèric o àtom *addenda*, usualment $M = Mo, W,$ o V .⁶ En molts casos, aquesta distinció és confusa o incerta, ja que la composició del clúster pot ser altament complexa, amb varis elements de M formant part de l'estructura. Aquests anions es coneixen com a sistemes mixtes o "*mixed-addenda*". L'estudi d'aquests agregats és una part fonamental d'aquesta tesis, que es discutirà amb més detall en el següents apartats.

Unitat estructural bàsica

Els POMs es troben dins de la família d'òxids metàl·lics de mitjana a llarga mida molecular. Agregats d'òxids metàl·lics amb menys de 3-4 centres metàl·lics no són considerats POMs. No obstant, degut a l'increment d'estructures tal i com les classifica la literatura, la definició inequívoca d'aquest grup de compostos esdevé imprecisa.

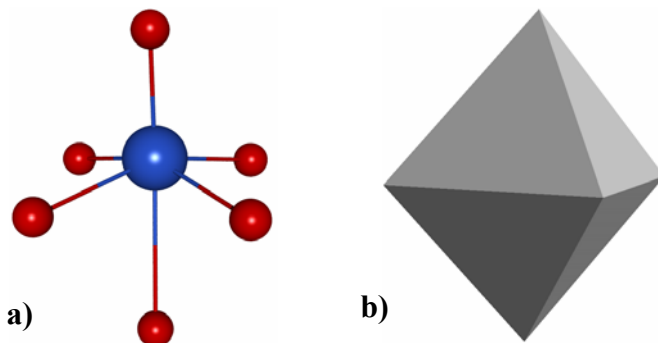


Figura 1.1. Representació en boles i bastons (a) i polièdrica (b) de la unitat fonamental MO_6 . L'esfera blava és el centre metàl·lic (M) i en vermell corresponen als àtoms d'oxigen (O), que corresponen als vèrtexs del políedre. Es denota una lleugera distorsió de l'àtom metàl·lic (M), obtenint la unitat distorsionada amb simetria C_{4v} .

D'aquesta manera nombroses publicacions,¹⁴ llibres¹⁵ i revistes^{7,16} han estat publicats amb aquest tòpic, presentant una enorme diversitat estructural dins de la família de molècules inorgàniques. Aquesta diversitat és d'alguna manera una conseqüència de les riques propietats associades als POMs. Molts autors afirmen que poden ser considerats com unitats piramidals (MO_5) i unitats octaèdriques (MO_6) (Figura 1.1). Aquestes entitats són les unitats estructurals bàsiques que algunes vegades poden ser semblants a les unitats $-CH_2-$ de la química orgànica. Generalment aquestes unitats es troben lleugerament distorsionades.

A l'hora d'empaquetar-se existeixen diferents maneres de formar el clúster a través d'unions simples. Les unions més estables es produeixen a través de l'aresta i/o vèrtex (figura 1.2, A i B). En el cas C de la figura 1.2, la unió es produeix a través de les cares. No obstant, els centres metàl·lics es troben molt propers, al contrari dels altres dos casos on la repulsió és mínima. Per tant, la majoria dels POMs presentats en aquest text contenen una combinació dels dos primers tipus d'unions, A i B de la figura 1.2.

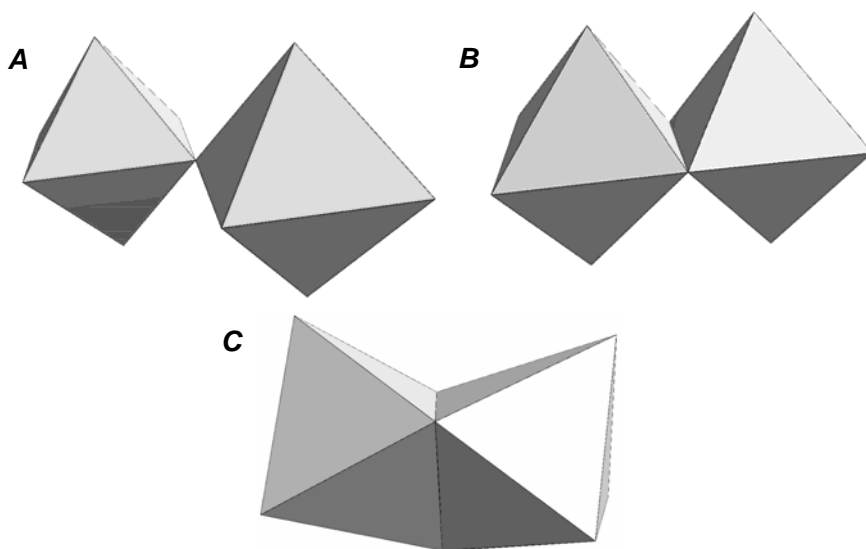
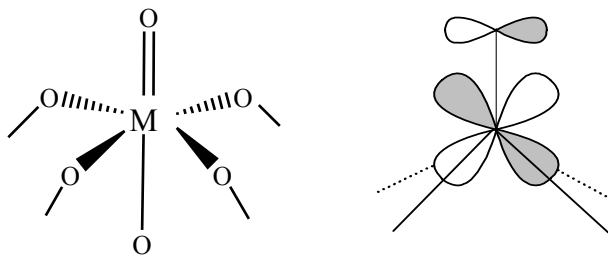


Figura 1.2. Els models poliedrics que representen les tres possibles unions entre dos unitats octaèdriques MO_6 . A) a través dels vèrtexs, B) a través de les arestes i C) a través de les cares. Cada un dels vèrtexs representen una posició oxo.

Elements que formen part dels POMs

L'entitat més important dels POMs correspon a l'àtom addenda, M. Tots els agregats inclosos en la classificació anterior contenen unitats MO_n , encara que les característiques de M mereixen una ampla discussió. Com hem dit, la unitat fonamental que forma el POM és la unitat MO_6 , on M és el metall de transició. Se'n coneixen molts metalls que poden formar coordinació octaèdrica amb l'àtom d'oxigen, però no tots poden formar-hi part com a agregat polinuclears. Les estructures de polianions són governades pel radi iònic i l'electrostàtica dels centres metàl·lics. Per tant, usualment seran els elements de la part esquerra de la taula periòdica. Encara que hi ha metalls del bloc *p* que tenen càrrega i radi similars als metalls de transició.

No obstant, la càrrega i el radi no són els únics factors a considerar. Actualment, un paràmetre adicional s'ha de considerar, la estabilitat de l'enllaç π entre el metall i l'oxigen. Aquesta interacció $p\pi-d\pi$ és de gran importància en la estabilització de l'agregat.¹⁷ L'empaquetament a través dels vèrtexs de les unitats MO_6 , produeix una deformació de l'octaèdre que fa que l'oxigen contrari sigui formalment un doble enllaç amb el metall. És precisament la habilitat a formar el doble enllaç $M=O$ que restringeix els metalls de transició que poden formar part dels POMs.



Existeixen menys restriccions a l'hora d'escollir l'heteroàtom X. Poden ser elements del bloc *p* (com P, Si, Al, Ge...), metalls paramagnètics (com $Fe^{2+,3+}$, $Co^{2+,3+}$, Zn^{2+} , ...) i a vegades fins a $2 H^+$. Aquesta posició generalment és de coordinació tetraèdrica (com en els anions de Keggin i Wells-Dawson que es presenten a la figura 1.3, A i B respectivament) o octaèdrica (com és el cas dels anions d'Anderson, representada en la figura 1.3, C).

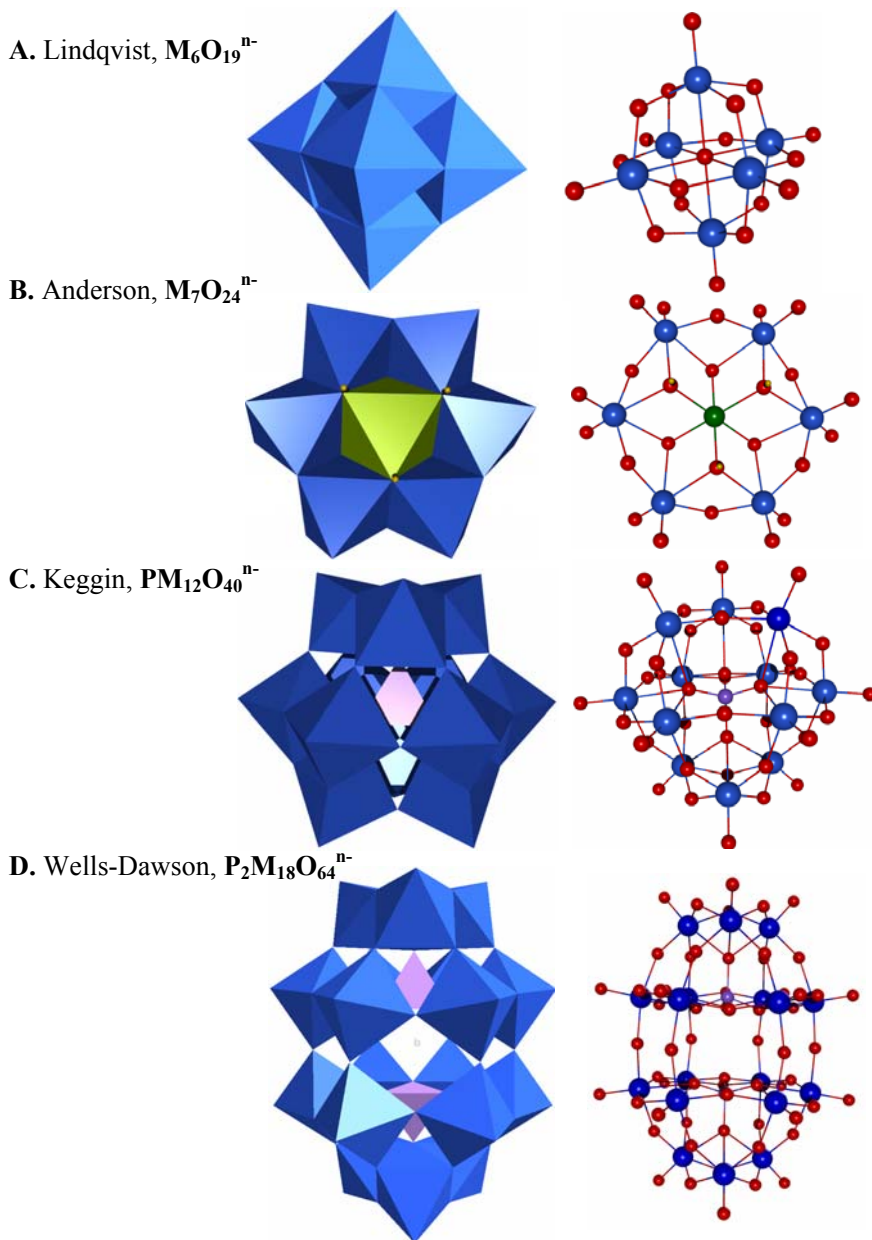


Figura 1.3. Representació en boles i bastons i polièdrica d'un isopolianió (A) i de tres heteropolianions, (B, C i D). Les esferes blaves són els centres metàl·lics i en vermell corresponen als àtoms d'oxigen. Les esferes en violeta contenen l'heteroàtom.

Espècies amb una vacant metàl·lica

Existeixen un gran nombre de derivats de les estructures presentades en la figura 1.3. Per exemple, si s'extreu un àtom metàl·lic amb el seu oxigen de l'anió de Keggin o Wells-Dawson dóna lloc als anions monovacants o “*lacunarys*”, $[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}]^{-9}$ i $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{-12}$ (figura 1.4). Aquesta extracció produeix un defecte comprès entre els quatre oxígens donadors els quals poden reaccionar amb metalls de transició o lantànids.¹⁸ Multitud de complexes derivats dels anions de Keggin i de Wells-Dawson s'han sintetitzat i caracteritzat al llarg del últims anys.

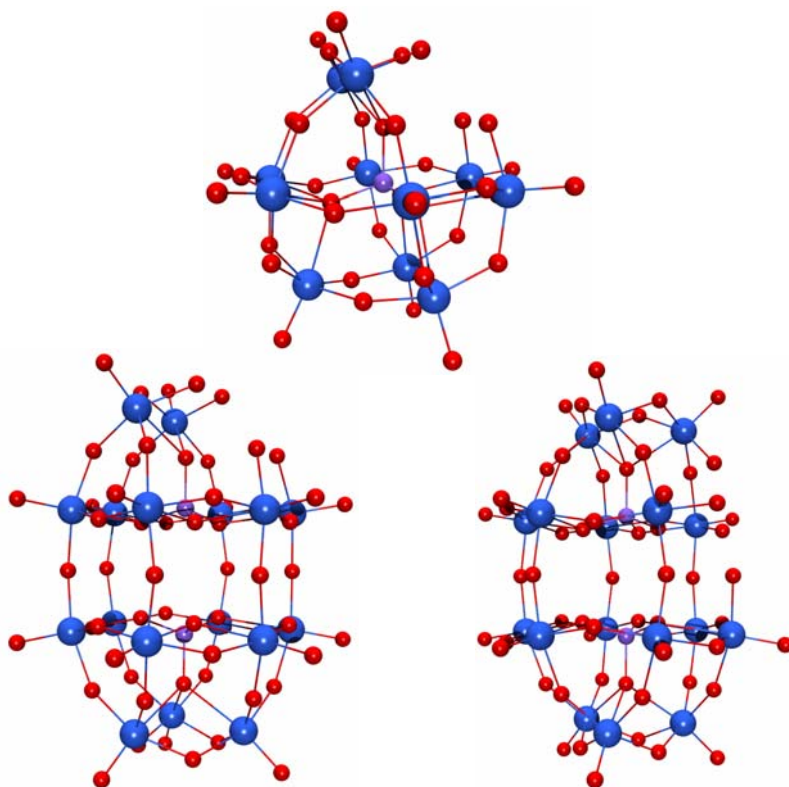


Figura 1.4. Representació en boles i bastons dels anions monovacants més típics de Keggin (a) i de Wells-Dawson (b: s'ha extret de la posició belt i c: s'ha extret de la posició cap).

Espècies amb tres vacants metàl·liques

La extracció de fins a tres unitats $W=O$ veïnes de l'anió Keggin o Wells-Dawson dona lloc als derivats trivacants o "trilacunarys", $[PM_9O_{34}]^{-9}$ i $[P_2W_{15}O_{56}]^{-12}$ (figura 1.5 i 1.6). Segons el grup W_3O_{13} que s'extreu de l'anió de Keggin s'obtenen dos tipus diferents, anomenats tipus A i tipus B (figura 1.5). L'anió trivacant tipus A es caracteritza perquè deixa lliures tres dels quatre vèrtex del tetraèdre central que conté l'heteroàtom, mentre que l'anió trivacant tipus B només en deixa un de lliure. Els polioxometal·lats derivats de l'anió trivacant de Keggin o Wells-Dawson reaccionen fàcilment donant lloc a una gran varietat d'estructures.¹⁹ Començant amb la síntesis de l'anió de Wells-Dawson que s'obté a partir de dos derivats trivacants de l'anió A- α - PW_9 ,²⁰ fins a arribar a les anomenades estructures tipus *sandwich* on dos o més unitats trivacants poden reaccionar amb altres metalls formant estructures relativament grans de nuclearitat variable. Les estructures més típiques es basen en dos fragments de POM on entremig, com si fos un entrepà (*sandwich*), es troben una sèrie de metalls de metalls de transició.

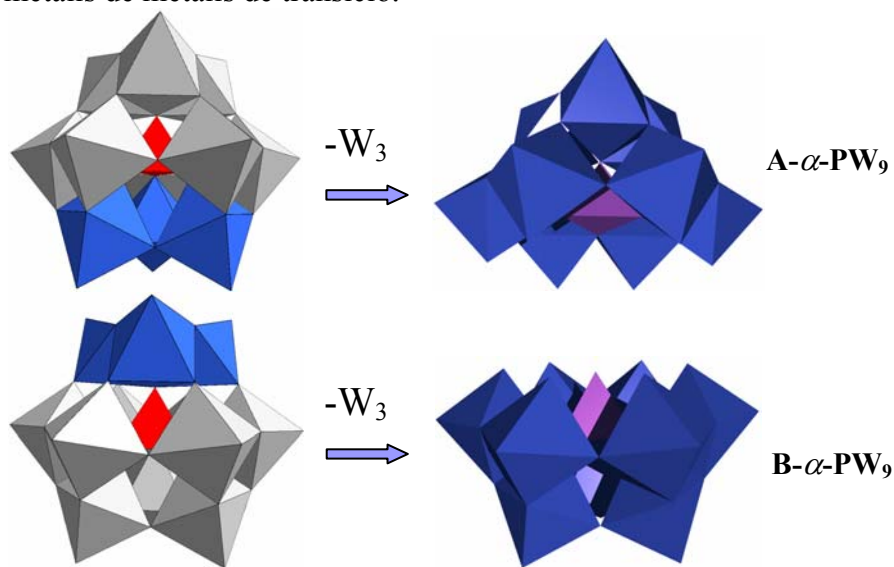


Figura 1.5. Representació polièdrica dels anions trivacants derivats més típics de l'anió de Keggin i de Wells-Dawson.

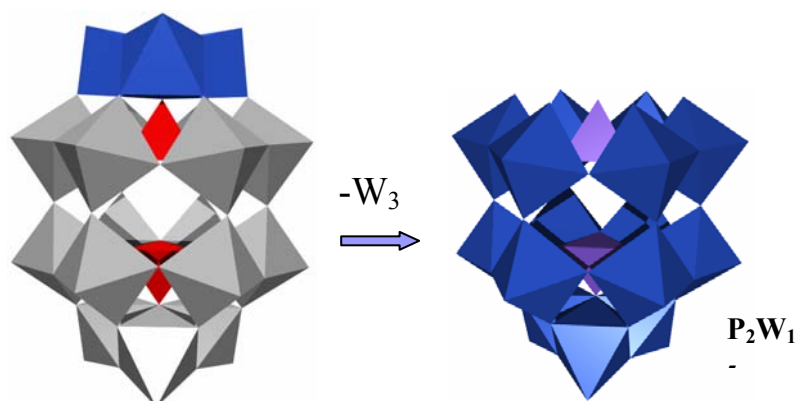


Figura 1.6. Representació polièdrica dels anions trivacants derivats més típics de l'anió de Wells-Dawson.

Clústers gegants

El disseny i desenvolupament de nanoestructures ha esdevingut un camp molt actiu en la determinació i caracterització de POMs de mida mitja a gran.^{21,22} Les estructures anteriors són insignificants, si observem l'alta nuclearitat d'aquestes noves molècules gegants, que tant poden ser vanadats, niobats, molibdats o tungstats, i inclòs barreges d'aquests. Com per exemple, l'anió $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$, que s'anomena "roda gegant", que es presenta en la figura 1.7, on pot a la vegada multiplicar-se i formar estructures de cadenes i capes. Dos grups s'han especialitzat en la síntesi d'aquest tipus de POMs. El grup del Professor Pope ha aïllat un compost gran amb 148 àtoms de W i centenars d'àtoms d'oxigen,²³ i el grup del Professor Müller ens sorprèn quasi semestralment amb una nova estructura a escala nanomètrica amb més de 350 àtoms de Mo.²⁴ Seguint aquesta línia de recerca, Kortz i col.²⁵ van publicar un polianió híbrid (orgànic i inorgànic) amb ~1000 àtoms donant-se cavitats hidrofòbiques per sobre dels 7 Å de diàmetre. Aquest és el cas dels materials porosos basats en POMs gegants que són usats com a models per el procés del transport de Li^+ que es produeix en la natura a nivell cel·lular.²⁶ Una de les estructures de mida més petita és l'anomenada estructura de Preyssler, $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$. Va ser determinada per primera vegada per Preyssler²⁷ el 1970, però no va ser caracteritzada fins passats 15 anys per Pope i col.²⁸ Aquest anió és pioner en poder contenir un POM dins de la seva cavitat (figura 1.7).

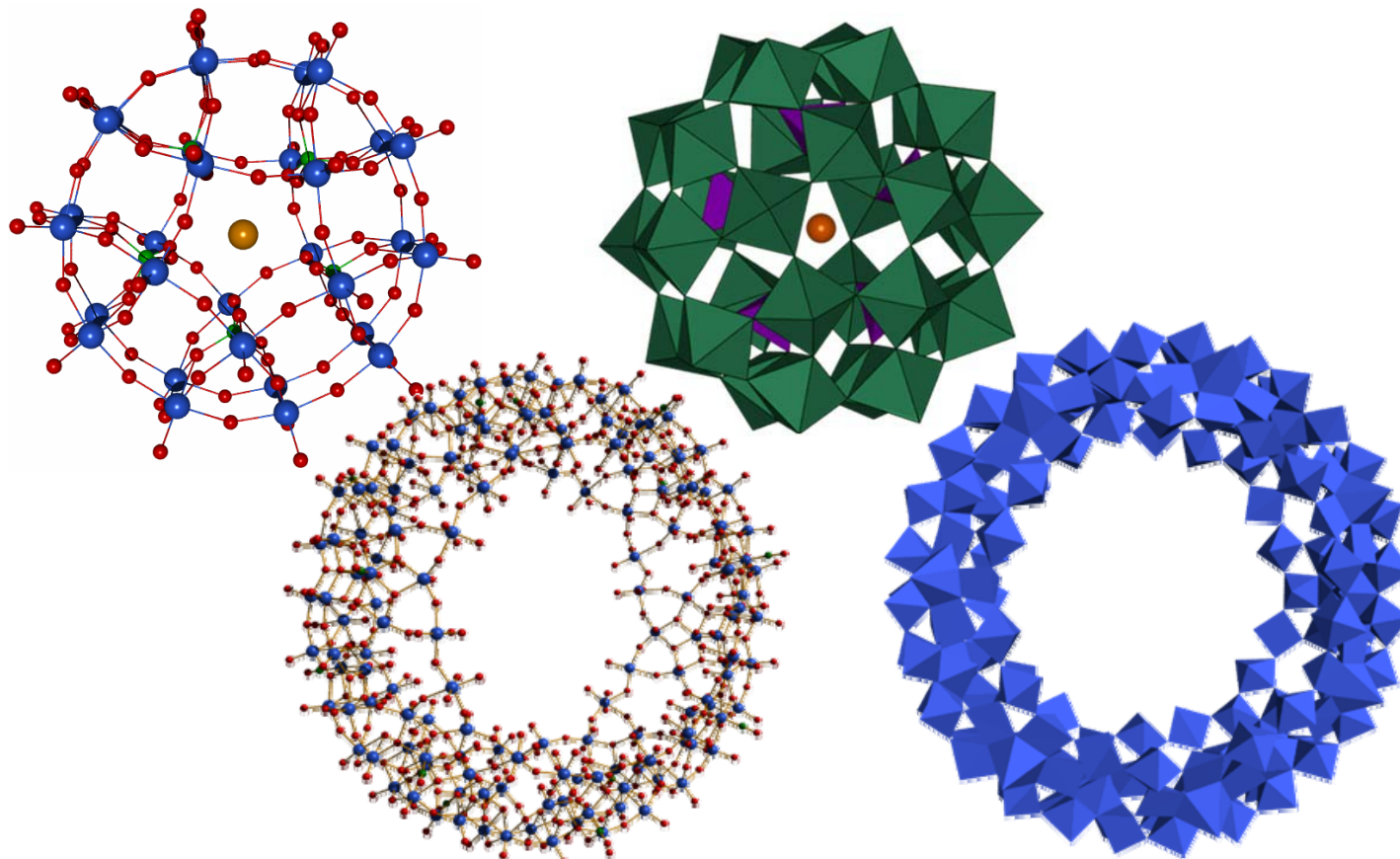


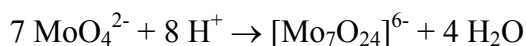
Figura 1.7. Representació en boles i bastons i polièdrica dels anions amb estructura de Preyssler i l'anió descobert per Müller anomenat "Roda".

Capítol I

1.3. Característiques fonamentals dels Polioxometal·lats

Síntesis de POMs

Els HPAs i IPAs es preparen tant en solucions aquoses com no aquoses. La síntesis tradicional s'efectua dissolent anions $[\text{MO}_n]^{m-}$, els quals després d'una acidificació, s'empaqueten les unitats MO_6 . Com per exemple:



En general, si tenint cura de les condicions de pH la reacció pot ser controlada. Moltes vegades, el més important és la seqüència en la que s'introdueixen els reactius. Un dels últims passos de la reacció, que pot esdevenir un dels més importants, és la completa caracterització del cristall. Els clústers precipiten afegint en la seva estructura molts contraions (com metalls alcalins, cations orgànics com TBA, anions d'amoni, etc.) i la seva subsegüent separació. Els cristalls poden ser plenament caracteritzats. Per tant, la preparació i les condicions d'emmagatzematge són d'una gran importància, ja que els POMs són estables en presència d'agents oxidants (aire, aigua), i també a temperatures modestament altes.

Propietats redox

Una propietat més important dels anions polioxometal·lats, en al qual es basa la major part de l'estudi, és que la seva identitat es manté preservada per processos de reducció reversible²⁹, formant "heteropoly blues" o "heteropoly browns" com a productes de la reducció en addicionar un o més electrons sobre la matriu del POM, els quals es deslocalitzaran sobre l'esfera,^{6a,30} o es localitzaran sobre algun dels centres metàl·lics. S'anomenen així degut a la seva intensa coloració blava o marró que agafen els seus precipitats. L'intens color blau que presenten els POMs reduïts es considera indicatiu de la deslocalització sobre els metalls.

Els hetero- i isopolianions de molibdè o tungstè són fàcilment reduïts formant una sèrie de compostos amb barreja de valències contenint M^{VI} i M^V on no s'observen canvis significatius en la seva estructura.

Avui en dia, el nombre i la naturalesa dels centres reduïts és encara un problema de debat degut a la dificultat de la caracterització dels clústers reduïts. Les reduccions electroquímiques i les espectroscòpies EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) han ajudat a determinar la localització, o deslocalització dels electrons a sobre dels centres metàl·lics en la reducció dels HPAs. Aquestes espècies exhibeixen intenses bandes de transferència de càrrega i ocasionalment senyals EPR que s'interpreten en que atrapa un electró a baixes temperatures.³¹ Aquesta descripció de l'estructura electrònica correspon als sistemes de classe II en la classificació de Robin i Day³² de compostos de barreges de valències. Aquesta transferència electrònica pot ocórrer a través: (i) d'una transferència electrònica tèrmica, semblant als anomenats processos de "hoppings" en estat sòlid, i (ii) d'una transferència electrònica òptica.

També existeixen les espècies altament reduïbles, on poden arribar a atrapar fins a 10 electrons dins de la seva matriu. Com per exemple, l'anió $[PMo_8V_4O_{40}(VO)_4]^{5-}$.³³

Propietats àcides

Un altra característica dels POMs és la seva forta acidesa. Han estat determinats molts equilibris àcid-base, on els POMs apareixen com a poliàcids. En molts casos, el seu pKa és inferior a 0, el qual denota una forta acidesa que farà que es trobin protonats. Però no tots els oxígens del POM són igualment bàsics o àcids. Aquest depèn de varis paràmetres: la covalència-iònica de l'enllaç M-O, el nombre d'àtoms M veïns i de la naturalesa física de M. Aquest últim punt és especialment important en el context d'aquesta tesis. Els POMs estan implicats com a catalitzadors en reaccions orgàniques on es produeix la transferència protònica. Incorporant un POM en medi àcid es pot produir la polimerització d'aquest. Com hem dit en la síntesi dels POMs, en presència de protons es forma l'òxid metàl·lic i pot formar llargues cadenes d'oxometal·lats. El mecanisme d'aquestes reaccions complexes encara no han estat completament enteses, no obstant, els paràmetres que governen el procés de síntesi en solució es troben ben controlats. Aquest fenomen de polimerització, en principi, s'atribueix a

alguns POMs en condicions favorables. La basicitat dels POMs ha estat estudiada tant experimentalment³⁴ com teòricament.³⁵ Un dels processos associats a la protonació és la possible dimerització que experimenten alguns POMs.

Isomerisme

L'efecte de l'isomerisme dins dels POMs és químicament subtil però ha estat investigat tant experimentalment³⁶ com teòricament en anions de Keggin i Wells-Dawson (figura 1.3).³⁷ Les estructures de Keggin donen lloc a cinc formes diferents quan el grup M_3O_{13} rota 60° , mentre que en els complexes de Wells-Dawson donen lloc a tres formes diferents. En la rotació de 60° d'una o dues unitats M_3O_{13} en l'aníó de Keggin s'obtenen els quatre isòmers anomenats de "Baker-Figgis"³⁸ que són coneguts com α , β , γ , δ i ϵ , tal i com es presenten en la figura 1.8.³⁹ Una rotació similar es pot donar en l'aníó de Wells-Dawson obtenint-se els isòmers α , β i γ .³⁸ On la forma α dels dos anions correspon a la forma termodinàmicament més estable.³⁹

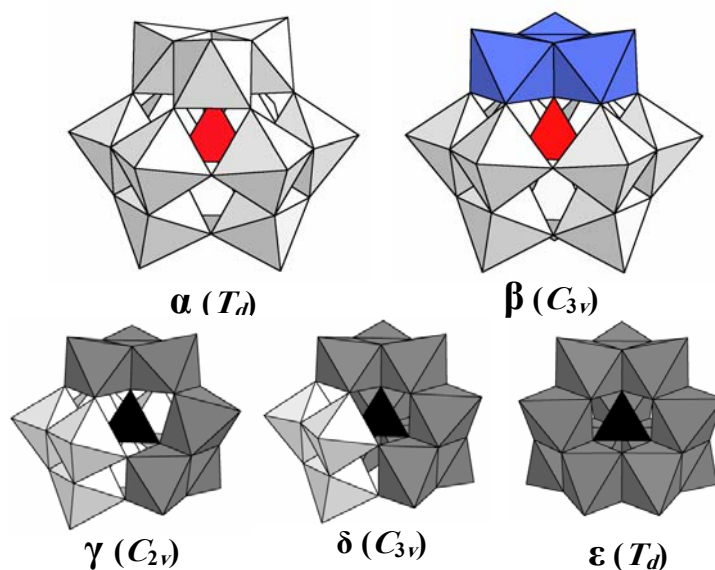


Figura 1.8. Representació polièdrica dels cinc isòmers rotacionals de l'aníó de Keggin. Aquests isòmers s'obtenen rotant 60° de tres unitats veïnes o més respecte la forma α on s'han indicat les unitats rotades.

1.4. Aplicacions

Les aplicacions⁹ dels polioxometal·lats és un camp molt extens, destacat per el progressiu número de publicacions i patents a través dels anys. Les seves aplicacions estan basades en les seves propietats redox, la resposta fotoquímica, la carrega iònica, conductivitat i els pesos iònics, sent la majoria de les patents i aplicacions exclusives de les estructures de Keggin. De totes elles, els anions de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ i $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ són les estructures més destacades i aproximadament les dues terceres parts de la literatura tecnològica química estan basades en elles. Totes les propietats presentades fins ara produeixen moltes aplicacions en el camp de la tecnologia, el químic i el mèdic. Apart de les mencionades, existeixen moltes altres aplicacions que constitueixen el 15-20% del total de les aplicacions. Excloent les aplicacions mèdiques i catalítiques, hi ha prop de 20 categories en els quals els POMs són espècies atractives per al seu ús: com a capes resistents a la corrosió,⁴⁰ en química analítica,⁴¹ processament de residus radioactius,⁴² separació,⁴³ absorbents de gasos,⁴⁴ membranes,⁴⁵ sensors,⁴⁶ tints/pigments,⁴⁷ electroòptics,⁴⁸ electroquímica/elèctrodes,⁴⁹ condensadors,⁵⁰ dopants en polímers no conductors i en conductors,⁵¹ dopants en matrius sòl-gel,⁵² intercanviadors de cations,⁵³ control de la flama, blanqueig de la polpa del paper,⁵⁴ anàlisis clínics, química alimentaria,⁵⁵ etc.

No obstant, la majoria de las aplicacions dels polioxometal·lats estan basades en les àrees de la catàlisi i la medicina (80-85%). La catàlisi per àcids de polioxometal·lats i multicomponents en reaccions en fase líquida, ha sigut revisada recentment,⁵⁶ i és un camp d'interès creixent.⁵⁷ Aquests compostos tenen avantatges com a catalitzadors ja que són atractius econòmicament i mediambientalment. Són àcids molt forts, apropant-se a la regió superàcida, i per altre banda són oxidants eficients amb reaccions redox reversibles ràpides sota condicions suaus. Els sòlids posseeixen una estructura iònica discreta amb unitats d'heteropolianions i contraions (H^+ , H_3O^+ , H_5O_2^+ ,...), a diferencia d'estructures de xarxa local, tipus zeolites i òxids metàl·lics. A més a més, tenen una alta solubilitat en dissolvents polars i alta estabilitat tèrmica en estat sòlid. Aquestes característiques els hi dona una enorme potencial com a catalitzadors tant en sistemes homogenis com

heterogenis. Treballs pioners⁵⁷ en la catàlisi van ser realitzats per grups japonesos i russos en la dècada dels 70, aplicant-se avui en dia en catàlisi industrials^{57(i,n)}. Podem classificar les reaccions en: (a) catàlisi suportades en silicagel, en porus de zeolites, en carbó, etc., (b) homogènies en fase líquida (hidratació de olefines, esterificació, condensació d'acetones, etc., (c) bifàsiques (polimerització de tetrahidrofurans, esterificació de l'àcid p-nitrobenzoic, ciclotrimerització de aldehids, etc., (d) heterogènies en fase líquida (alquilació de parafines, reaccions de Friedel-Crafts, esterificació, hidròlisis), (e) oxidació en fase líquida de substàncies orgàniques, etc.

La catàlisi heterogènia mitjançant POMs, ha estat revisada per Mizuno i Misono,⁵⁸ classificant-la en tres classes:

- (a) ordinària: les reaccions tenen lloc en la superfície, essent la velocitat proporcional a l'àrea (oxidació d'aldehids i CO).⁵⁰
- (b) "bulk" classe (I): en fase pseudolíquida, on els reactius són absorbits en la massa del sòlid i la velocitat de reacció és proporcional al volum (deshidratació d'alcohols a baixes temperatures).
- (c) "bulk" classe (II): la reacció principal succeeix a la superfície, però per difusió dels portadors redox, tota la massa pren part en la velocitat, sent proporcional al volum (deshidrogenació oxidativa i oxidació del H₂). Una activitat actual dels polioxometal·lats, és el seu paper com electrocatalítics,⁵⁹ tant en la reducció electrocatalítica en solucions homogènies, atac d'heteropolianions a superfícies electròdiques i en l'oxidació electrocatalítica.

A pesar de ser els POMs compostos inorgànics i de pes molecular més aviat elevat, s'estan utilitzant en el camp de la medicina com agents antitumorals i antivirals,^{15,60} on destaquen els anions amb estructura de Keggin.

Dins d'aquest estudi no podem deixar de mencionar a Eugenio Coronado de la Universitat de València i col·laboradors, que estan considerats punters en els seus treballs sobre les propietats magnètiques dels complexos de polioxometal·lats. En els seus inicis, va aportar un nou tungstat amb un clúster triangular de Ni₃²⁺ amb interacció ferromagnètica⁶¹ i estat fonamental de S = 3. Més tard, tracta el

magnetisme de clústers de POMs, la coexistència de magnetisme i electrons deslocalitzats en materials moleculars híbrids i la síntesis de noves cadenes d'anions d'heteropolioxometal·lats. Últimament,⁶² també treballa en la síntesis de nous materials multifuncionals de POMs, amb interessants propietats magnètiques i, o elèctriques.

Una nova química dels POMs de *capes oberta* s'ha inaugurat en el 2002 amb la publicació per Bino⁶³ i col·laboradors d'un polifluorometal·lat en el que els ions metàl·lics són tots Fe^{3+} , de fórmula $[\text{Fe}_{13}\text{O}_4\text{F}_{24}(\text{OMe})_{12}]^{5-}$.

Una de les noves aplicacions dels heteropolianions són com aiguaforats dels semiconductors GaAs i InP⁶⁴ i com a activitat antitumoral basats en nanocomplexes encapsulats en liposomes,⁶⁵ en sals de lantànids⁶⁶ o en nanopartícules de midó amb el polioxoanió de $\text{CoW}_{11}\text{TiO}_{40}$,⁶⁷ que esdevé ideal ja que augmenta l'estabilitat i l'activitat antitumoral del POM com també decreix la toxicitat. També l'heteropolitungstat $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ és un potent inhibidor de la replicació del virus simple de l'herpes que produeix pèrdues de memòria.⁶⁸ En els últims anys, han estat molts els nous POMs sintetitzats i caracteritzats que contenen metalls de transició⁶⁹ o lantànids.⁷⁰ També s'han determinat nous materials multifuncionals.⁷¹

1.5. Objectius de la tesis

L'objectiu d'aquesta tesis és ajudar a racionalitzar les bases físiques generals de les propietats químiques dels POMs. La major part de l'estudi fa ús de càlculs teòrics basats en la teoria del funcional de la densitat que anteriorment s'ha demostrat que és útil en l'estudi de sistemes grans en general i en POMs, en particular. Altres eines matemàtiques són usades i sempre introduïdes a la lectura allí on és necessari. Els detalls teòrics que tenen a veure amb la part computacional són discutits amb més detall en el capítol 2. La majoria dels estudis realitzats en aquesta tesis venen derivats d'altres estudis previs realitzats per els meus antecessors dins del món teòric dels polioxometal·lats. Per aquest motiu, el capítol 3 va adreçat a fer un petit resum d'aquests que han sigut els punts de partida de la meua tesis dins d'aquest món. Al llarg d'aquesta tesis es presenten una sèrie d'estructures d'heteropolianions, variant l'àtom central X i l'addenda M. Fins ara, majoritàriament s'han estudiat polioxometal·lats mixtes amb metalls de transició de la part esquerra de la taula periòdica. La

incorporació de metalls de transició de la part dreta de la taula periòdica ha obert una nova línia de recerca degut a que algunes de les propietats del POMs difereixen significativament. A part d'estudiar la incorporació d'aquests metalls en el POM, prèviament s'han introduït altres mètodes computacionals, que s'han comparat amb els resultats obtinguts a nivell DFT.

A continuació resumeixo els objectius concrets que hem abordat:

- L'estudi comparatiu de diferents mètodes computacionals, DFT i multiconfiguracional, del procés de reducció d'isopolianions que contenen àtoms de tungstè, molibdè o vanadi i barreja entre ells. Així com la localització o deslocalització dels electrons introduïts en els POMs amb estructures de Lindqvist.

- Reproduir l'espectre electrònic d'adsorció de POMs amb estructures d'Anderson que inclou un metall paramagnètic al centre de la seva estructura a nivell DFT, fent ús de la metodologia TDDFT. També es comparen els resultats DFT i TDDFT amb els obtinguts amb mètodes multiconfiguracionals com CASSCF i CASPT2.

- L'estudi de les propietats reductores de POMs que incorporen més d'un metall paramagnètic a la seva estructura. Es descriuran estructures tipus sandwich de fórmula $M_4(H_2O)_2POM_2$, on $M = Fe$ o Zn . S'han relacionat les energies lliures del procés de reducció amb els potencials experimentals obtinguts a partir de la voltamperometria d'aquests anions. També s'ha corroborat l'acoblament reducció/protonació.

- L'efecte de la substitució en un HPA amb metalls de transició dels grups 6-8, que es troben a la dreta dels àtoms de W i Mo en la taula periòdica. S'han analitzat una sèrie de clústers ($M = Tc, Re, Ru$) comparant-los amb els resultats obtinguts per els metalls de la banda esquerra. S'ha estudiat la basicitat d'aquests anions en les diferents posicions oxo, i la reducció de l'àtom substituït dins del fragment del POM. També s'ha realitzat un estudi de l'efecte que produeix en un anió de Keggin monosubstituït, l'intercanvi del grup oxo terminal, $[MOW_{11}O_{39}]$, per un grup nitro terminal, $[MNW_{11}O_{39}]$.

Referències i notes

- ¹ Berzelius, J. J. *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **1826**, 6, 369.
- ² Marignac, C. *Ann. Chim. Phys.* **1864**, 3, 1.
- ³ Keggin, J. F. *Nature*. **1933**, 131, 908.
- ⁴ Werner, A. Z. *Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- ⁵ Copaux, H. *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 7, 118. Werner, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 40. Miolati, A.; Pizzighelli, R. *J. Prakt. Chem.* **1908**, 77, 417. Rosenheim, A. *Handbuch der Anorganischen Chemie*. Vol. IV, Part 1. Abegg, R.; Auerbach, F. Eds. Hirzel Verlag, Leipzig, **1921**, 977–1064. Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2868.
- ⁶ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin. **1983**.
- ⁷ Hill, C. L., ed., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1–390.
- ⁸ Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1991**, 30, 34.
- ⁹ Katsoulis, D. E. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 359.
- ¹⁰ a) Gómez-Romero, P.; *Adv. Matter.*; **2001**, 13, 163-174. b) Johnson, B. J. S., Schroden, R. C., Zhu, Stein, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5972-5978. c) Johnson, B. J. S., Schroden, R. C., Zhu, C., Young, V. G., Stein, A. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2213-2218.
- ¹¹ a) Halbert, T. R.; Ho, T. C.; Stiefel, E. I.; Chianelli, R. R.; Daage, M. *J. J. Catal.* **1991**, 130, 116. b) Cadot, E.; Béreau, V.; Marg, B.; Halut, S.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **1996**, 95, 3099. c) Cadot, E.; Béreau, V.; Sécheresse, F. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, 252, 101. d) Cadot, E.; Salignac, B.; Halut, S.; Sécheresse, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 611. e) Béreau, V.; Cadot, E.; Bögge, H.; Müller, A.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5803.
- ¹² Bino, A.; Ardon, M.; Lee, D.; Spingler, B.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4578.
- ¹³ Errington, R. J.; Wingad, R. L.; Clegg, W.; Elsegood, M. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3884.
- ¹⁴ Clark, C. J.; Hall, D. *Acta Crystallogr. B.* **1976**, 32, 1454.
- ¹⁵ Pope, M. T.; Müller, A., eds. *Polyoxometalate Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, **2001**.
- ¹⁶ Rohmer, M.-M.; Bénard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J. M.; Poblet, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 1019, 178–180.
- ¹⁷ Kepert, D. L. *The Early Transition Elements*. Academic Press, New York, **1972**.
- ¹⁸ Pope, M.T. *Education in Advanced Chemistry, 7, Perspectives in*

Capítol I

-
- Coordination Chemistry*, Trzeciak, A.M.; Sobota, P.; Ziolkowski, J.J., eds., Poznan – Wroclaw; **2000**, 37-48.
- ¹⁹ Baker, L. C. W. Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 3.
- ²⁰ (a) Wells, A. F. *Struc. Inorg. Chem.* Clarendon Press. Oxford, U. K., 1945. (b) Dawson, B. *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1953**, *6*, 113. (c) Strandberg, R. *Acta Chem. Scand., Ser. A.* **1975**, *29*, 350. (d) D'Amour, H. *Acta Cryst., Sect C.* **1976**, *32*, 729.
- ²¹ (a) Alizadeh, M. H.; Razavi, H.; Bamoharram, F.; Hassanzadeh, M. K.; Khoshnavazzi, R.; Zonoz, M. F. *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 524. (b) Harrup, M. K.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5448.
- ²² (a) Hill, C. L.; Weeks, M. S.; Schinazi, R. F. *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2767. (b) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327. (c) Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273. Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105.
- ²³ (a) Wassermann, K.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1445. (b) Sadakane, M.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2914. (c) Wassermann, K.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2763. (d) Sadakane, M.; Ostuni, A.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 63. (e) Kim, K.-C.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 986.
- ²⁴ (a) Müller, A.; Kögerler, P.; Kuhlmann, C. *Chem. Commun.* **1999**, 1347. (b) Müller, A.; Shah, S. Q. N.; Bögge, H.; Schmidtman, M. *Nature* **1999**, *397*, 48. (c) Müller, A.; Serain, C. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 2. (d) Müller, A.; Das, S. K.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Trautwein, A. X.; Schünemann, V.; Krickemeyer, E.; Preetz, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3413. (e) Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162. (f) Müller, A.; Das, S. K.; Talismanova, M. O.; Bögge, H.; Kögerler, P.; Schmidtman, M.; Talismanov, S. S.; Luban, M.; Krickemeyer, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 579.
- ²⁵ Kortz, U.; Hussain, F.; Reicke, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3773.
- ²⁶ (a) Müller, A.; Rehder, D.; Haupt, E. T. K.; Merca, A.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Heinze-Brückner, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4466. (b) Haupt, E. T. H.; Wontorra, C.; Rehder, D.; Müller, A. *Chem. Commun.* **2005**, 3912.

-
- ²⁷ Preyssler, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 30.
- ²⁸ Alizadeh, M. H.; Harmalker, S. P.; Jeannin, Y.; Martin-Frère, J.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2662.
- ²⁹ Casañ-Pastor, N.; Gómez-Romero, P.; Jameson, G. B.; Baker, L. C. W.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1991**, *113*, 5658.
- ³⁰ Müller, A. Krickemeyer, E., Penk, M., Wittneben, V., Döring, J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *32*, 1780.
- ³¹ Prados, R. A.; Meiklejohn, P. T.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1261. Prados, R. A.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2547.
- ³² Robin, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 248.
- ³³ Chen, Q.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2403.
- ³⁴ Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3544. Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4891. Filowitz, M.; Ho, R. K. C.; Klemperer, W. G. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 93. Besecker, C. J.; Klemperer, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7598–7600. Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Thompson, M. R.; Klemperer, W. G.; Liu, R.-S.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3597–3599. Besecker, C. J.; Klemperer, W. G.; Day, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6158–6159. Besecker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4125–4136. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Maltbie, D. J. *Organometallics.* **1985**, *4*, 104. Besecker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 44. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6030–6044. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Maltbie, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Lockledge, S. P.; Main, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2031. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Main, D. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2345–2355. Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Main, D. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2355–2360.
- ³⁵ López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574. Fernández, J. A., López, X., Poblet, J. M. *J. Mol. Cat. A*, **2007**, *262*, 236.
- ³⁶ Thouvenot, R.; Fournier, M.; Franck, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C. *J. Inorg.* **1983**, *23*, 598. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R. *Spectrochim. Acta*, **1976**, *32A*, 587.
- ³⁷ Lòpez, X.; Maestre, J. M.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**,

Capítol I

- 123, 9571-9576. López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 2634. López, X., Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6863.
- ³⁸ Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3794.
- ³⁹ Cadot, E.; Béreau, V.; Marg, B.; Halut, S.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3099. Rowsell, J.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3777. Müller, A.; Beugholt, C.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Bud'ko, S.; Luban, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *36*, 5176.
- ⁴⁰ (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.
- ⁴¹ 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.
- ⁴² 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.
- ⁴³ Patrick, J. M.; Patrick, V. A. World Patent WO 9319849, 1993; *Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 221752. 32.
- ⁴⁴ Fukuda, A.; Fukuda, Y.; Inoue, M.; Maki, M. Kaneko, Y.; Waki, M. Japanese Patent JP 04035716 A2, 1992; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 117592.
- ⁴⁵ Savadogo, O.; Mandal, K. C. *Electron. Lett.* **1992**, *28*, 1682.
- ⁴⁶ Suzuki, N.; Okamura, K.; Sugiyama, G.; Suzuka, S. European Patent EP 203532 A2, 1986; *Chem. Abstr.* **1986**, *107*, 68031.
- ⁴⁷ 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.
- ⁴⁸ Nakamura, K.; Iijima, T. Japanese Patent JP 53048986, 1978; *Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 207318.

- ⁴⁹ 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.
- ⁵⁰ 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).
- ⁵¹ 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.
- ⁵² 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.
- ⁵³ Closs, F.; Albert, B.; Wienand, H. European Patent EP 619346 A1, 1994; *Chem. Abstr.* **1994**, *122*, 268151.
- ⁵⁴ 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.
- ⁵⁵ Gall, R. D.; Hill, C. L.; Walker, J. E. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2523.
- ⁵⁶ Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
- ⁵⁷ (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)

Capítol I

- 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. en *New Frontiers in Catalysis*; Guzzi, L., i col., 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) Pope, M. T., Müller, A. *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; 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.
- ⁵⁸ Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199.
- ⁵⁹ Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219.
- ⁶⁰ (a) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327. (b) Fujita, H.; Fujita, T.; Sakurai, T.; Yamase, T.; Seto, Y. *Tohoku J. Exp. Med.* **1992**, *168*, 421. (c) Mukherjee, H. N. *J. Indian Med. Assoc.* **1965**, *44*, 477. (d) Yamase, T. *Mol. Eng.* **1993**, *3*, 241. (e) Wang, X-H; Liu, J-F. *J. Coord. Chem.* **2000**, *51*, 73. (f) Wang, X-H; Liu, J-T; Li, J-X; Liu, J-F. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 372.
- ⁶¹ Gómez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 660.
- ⁶² Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 574. 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.; Gudel, H. U.; Burriel, R.; Mutka, H. *Chem. A Europ. J.*, **2002**, *8*, 5701. Clemente, L.; Coronado, E.; Gómez-Garcia, C. J.; Martínez-Ferrero, E. *J. Clust. Sci.* **2002**, *13*, 381. Otero, T. F.; Cheng, S. A.; Coronado, E.; Ferrero, E. M.; Gómez-Garcia, C. J. *Chemphyschem.* **2002**, *3*, 808.
- ⁶³ Bino, A.; Ardon, M.; Lee, D.; Spingler, B.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4578.
- ⁶⁴ Quennoy, A.; Rothschild, A.; Gerard, I.; Etcheberry, A.; Debiemme,

-
- C. C. *J. Clust. Sci.* **2002**, *13*, 313.
- ⁶⁵ Wang, X. H.; Wang, L. M.; Liu, J. F. *Chem. J. Chinese U.* **2003**, *24*, 17.
- ⁶⁶ 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.
- ⁶⁷ Wang, X. H.; Liu, J. F.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, *5*, 957.
- ⁶⁸ Dan, K.; Miyashita, K.; Seto, Y.; Fujita, H.; Yamase, T. *Pharmac. Research* **2002**, *46*, 357. Dan, K.; Seto, Y.; Fujita, H.; Miyashita, K.; Yamase, T.; *J. of Pharm. Scien.*, **2003**, *91 (1)*, 290.
- ⁶⁹ Zhang, S.; Li, Y.; Liu, Y.; Cao, R.; Sun, C.; Ji, H.; Liu, S. *J. of Molec. Struc.* **2009**, *920 (1-3)*, 284. Li, B.; Zhao, J-W.; Zheng, S-T.; Yang, G-Y. *Inorg. Chem. Comm.* **2009**, *12 (2)*, 69. Zhang, Z.; Yao, S.; Qi, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Wang, E. *Dalton Trans.*, **2008**, *23*, 3051-3053.
- ⁷⁰ Luo, Q.; Howell, R. C.; Francesconi, L. C. *Lanthanide polyoxometalates: building blocks for new materials.*; Clemente-Juan, J. M.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; Forment, A.; Gaita, A.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E. *From Magnetic Models to Multifunctional Materials. Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design.* Ed. Yamase i Pope, *Kluwer Academic/Plenum Publ.*, **2002**.
- ⁷¹ Yao, S.; Zhang, Z.; Li, Y.; Wang, E. *Dalton Trans.*, **2009**, 1786-1791

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS
AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9
Susana Romo del Amo
ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

Capítol I

CAPÍTOL II

Metodologia i

detalls computacionals

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS
AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9
Susana Romo del Amo
ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL II

Metodologia i detalls computacionals

Seleccionar el nivell de teoria adequat per a cada un dels sistemes a estudiar en un determinat problema i ser capaços d'avaluar la qualitat dels resultats obtinguts són dues de les tasques més complicades en el treball d'un químic teòric i/o computacional. Abans de portar a terme qualsevol estudi, s'han de tenir en compte tant les possibilitats com les limitacions dels models i mètodes a utilitzar, ja que una aplicació no apropiada dels mateixos ens poden portar a uns resultats sense sentit. En canvi, quan s'utilitzen adequadament, són una eina molt valuosa en l'anàlisi i en la interpretació de resultats experimentals, fins i tot, en la determinació de propietats moleculars de les quals no es disposen de valors empírics. Les limitacions computacionals han anat disminuint al llarg de la meua tesis fins al punt de poder calcular molècules de mida gran i amb un nombre de metalls elevat que fa uns anys eren inimaginables de calcular.

En aquest capítol s'exposa una breu revisió d'alguns dels mètodes quàntics més utilitzats, on la majoria d'ells s'han utilitzat en la elaboració de la present tesis doctoral.

2.1. Introducció

Per a descriure l'estat d'un sistema en mecànica quàntica, es postula l'existència d'una funció que depèn de les coordenades de les partícules i del temps, $\Psi(x,y,z,t)$, anomenada funció d'ona o funció d'estat. La funció d'ona conté tota la informació que és possible conèixer sobre el sistema. Dins d'una aproximació no relativista, Ψ s'obté de la equació de Schrödinger dependent del temps. Si la funció de l'energia potencial del sistema no depèn del temps, llavors el sistema pot estar en un dels seus estats estacionaris d'energia constant. Aquests estats estacionaris s'obtenen resolent l'equació de Schrödinger no relativista i independent del temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

En aquesta equació diferencial de valors propis, \hat{H} és l'operador de Hamilton associat a l'energia del sistema d'electrons i nuclis, Ψ és la funció d'onda que descriu l'estat del sistema i E és l'energia total del sistema de l'estat. El hamiltonià conté termes de moviment i d'atracció/repulsió entre les diferents partícules. Així, s'inclouen termes associats a l'energia cinètica dels nuclis i dels electrons, la repulsió entre els nuclis, l'atracció entre nuclis i electrons i la repulsió entre electrons.

L'equació de Schrödinger només es pot resoldre exactament per a sistemes de dues partícules mentre que és necessari l'ús d'aproximacions per a sistemes majors.

L'aproximació de Born-Oppenheimer simplifica el problema separant els moviments nuclear i electrònic, basant-se en que la massa dels nuclis és 1800 vegades més gran que la dels electrons, la qual cosa fa que es moguin molt més lentament. Així, el moviment electrònic pot descriure's com el camp creat per els nuclis fixos. D'aquesta manera, és possible plantejar el hamiltonià com la suma dels termes electrònic i nuclear, la qual cosa permet resoldre l'equació de Schrödinger electrònica i després l'equació de Schrödinger per el moviment nuclear.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

L'equació de Schrödinger electrònica continua sent irresoluble de

forma exacta per a sistemes de més d'un electró degut al terme de repulsió interelectrònica. Existeixen diversos mètodes per a la resolució de la equació de Schrödinger que es caracteritzen per els diferents nivells d'aproximacions matemàtiques. Una de las classificacions més utilitzades per els químics teòrics és la que distingeix entre els mètodes semiempírics, els mètodes *ab initio* i el mètode del funcional de la densitat.

2.2. Mètodes *ab initio*

El terme *ab initio* (o primers principis) fa referència a que els càlculs estan basats únicament en les lleis de la mecànica quàntica i no s'utilitzen altres dades experimentals que no siguin els valors de les constants físiques fonamentals (la velocitat de la llum, les masses i les carregues dels electrons i dels nuclis, la constant de Planck, etc.). Són mètodes que resolen l'equació de Schrödinger fent ús d'una sèrie d'aproximacions matemàtiques rigoroses. Alguns d'aquests mètodes són capaços de reproduir resultats experimentals, així com de proporcionar prediccions quantitatives precises dins d'un ampli rang de propietats moleculars, amb una gran demanda de recursos computacionals.

Com ja hem dit anteriorment, el terme de repulsió interelectrònic és el responsable que la equació de Schrödinger no pugui ser resolta analíticament en sistemes de més d'un electró. La primera aproximació important es va introduir amb la teoria de Hartree-Fock (HF)¹², on la funció d'ona que descriuen els electrons del sistema s'aproxima a un producte antisimmetritzat de funcions monoelectròniques, és a dir, es considera el moviment de cada un dels electrons independentment. L'efecte de la resta d'electrons sobre cada electró es té en compte a través d'un potencial mitjà. La funció d'ona Ψ s'expressa com un determinant de Slater (producte antisimètric de funcions monoelectròniques (que en àtoms són orbitals atòmics i en molècules són orbitals moleculars), de forma que es satisfà el principi d'antisimetria.

$$\Psi_0 = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$$

El conjunt de funcions monoelectròniques que proporcionen la millor funció d'ona es pot obtenir fent ús del principi variacional,

segons el qual, qualsevol funció definida correctament per a un sistema proporciona un valor esperat de l'energia major o igual que el valor exacte de l'energia de l'estat fonamental.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

L'aplicació d'aquest procediment dona lloc a les equacions de Hartree-Fock, en les que intervenen els orbitals atòmics/moleculars, les seves energies, els operadors de Coulomb i d'intercanvi. Com que les solucions de les equacions HF depenen de les funcions que es desitgen obtenir, la resolució de les mateixes es porta a terme utilitzant un mètode iteratiu anomenat mètode del camp autoconsistent o SCF³ i dona com a resultat un conjunt d'orbitals atòmics/moleculars i les energies dels orbitals.

El mètode de HF implica la resolució iterativa d'un sistema d'equacions integrodiferencials que en molècules suposa una gran dificultat, de manera que, només és factible per a àtoms i molècules diatòmiques. Per a sistemes majors, és necessari introduir una nova aproximació, proposada l'any 1951 per C. C. J. Roothaan i G. G. Hall, que consisteix en expressar els orbitals moleculars com una combinació lineal d'un conjunt de funcions de base. Aquestes funcions acostumen a estar centrades en els àtoms de la molècula i se solen anomenar, de forma general, orbitals atòmics, d'aquí que l'aproximació es simbolitzi amb l'acrònim OM-CLOA (Orbitals Moleculars- Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics). En aquest cas, l'aplicació del principi variacional ens porta a l'obtenció d'un sistema d'equacions conegudes com a equacions de Roothaan, on intervenen els coeficients de la expansió OM-CLOA, les energies dels orbitals i les integrals de Coulomb, d'intercanvi i de solapament. De la mateixa manera que en les equacions de Hartree-Fock, les equacions de Roothaan es resolen mitjançant el mètode SCF, donant com a resultat, en aquest cas, un conjunt d'energies orbitalàries i de coeficients.

Els electrons es repel·len i tendeixen a allunyar-se uns dels altres. Els moviments dels electrons estan correlacionats entre sí, de manera que la probabilitat de trobar dos electrons en el mateix punt de l'espai és nul·la. Dins de l'aproximació HF, cada electró nota la influència de la resta d'electrons com una distribució mitjana. Això comporta que la funció d'ona del sistema tingui en compte la correlació entre els electrons d'espí paral·lel per a satisfer el requisit d'antisimetria del principi d'exclusió de Pauli i, per tant, la funció s'anul·la quan dos

electrons tenen el mateix espí i les mateixes coordenades espacials. No succeeix el mateix amb els electrons amb espí oposats, per la qual cosa la probabilitat d'ocupar un mateix punt en l'espai no és nul·la. Per això es diu que el mètode HF no correlaciona el moviment d'aquests electrons. L'energia de correlació es defineix com la diferència entre l'energia exacta no relativista y l'energia HF: $E_{\text{correlació}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$. S'han desenvolupat diferents mètodes per el càlcul de l'energia de correlació. Tradicionalment, es coneixen amb el nom de mètodes post-HF, ja que agafen com a punt de partida el model HF, i sobre d'ell s'afegeixen les correccions. En funció de la estratègia utilitzada per a resoldre les equacions, els mètodes es classifiquen com variacionals o pertorbacionals i, segons la funció d'ona de partida, es poden diferenciar entre mètodes mono- i multiconfiguracionals.

El mètode variacional post-HF més bàsic és l'anomenat Interacció de Configuracions (CI).⁴ Aquest tipus de mètodes posa de manifest que la funció d'ona exacta no és pot expressar com un únic determinant, tal i com s'ha procedit en la teoria HF. En conseqüència, es construeixen altres determinants substituïnt un o més orbitals ocupats del determinant HF per orbitals virtuals. Això és equivalent a excitar un electró a un orbital de major energia. D'aquesta manera, s'obtenen configuracions monoexcitades, doblement excitades, triplement excitades, etc., segons el nombre d'electrons que s'excitin, 1, 2, 3, etc., des dels orbitals ocupats cap als orbitals buits. La funció d'ona molecular Ψ s'expressa com a una combinació lineal de les configuracions: $\Psi = \sum_i b_i \Phi_i$ on els coeficients b_i es determinen

aplicant el teorema variacional.

En els procediments *ab initio*, la funció d'ona s'obté mitjançant una doble expansió en sèrie: la funció polieletrònica s'expressa com una combinació lineal de determinants, els quals es construeixen a partir de funcions monoelèctroniques (orbitals), expressats a la seva vegada, com una combinació lineal de certes funcions de base, que es descriuran en l'apartat 2.6.

Un càlcul CI que inclou totes les configuracions possibles s'anomena càlcul "*full CI*" o FCI (càlcul IC complet), i representaria la solució exacta si el conjunt de funcions de base fos complet. Com que els càlculs FCI són inviàbles excepte per a molècules petites, es pot recórrer a un CI limitat, on la funció d'ona HF s'augmenta afegint solament un conjunt limitat de configuracions, truncant la expansió IC

a un cert nivell d'excitacions. Un dels mètodes IC més utilitzats és el CISD, on s'inclouen totes les mono- i di-excitations. Encara que es tracti d'un mètode fàcil de comprendre i d'implementar, presenta certes limitacions que fan poc factible l'aplicació en sistemes grans. En concret, els càlculs CI truncats presenten el problema de la inconsistència amb la mida. Així, l'energia d'un sistema A-B en el que A i B estan infinitament allunyats no és igual a la suma de les energies d'A i B obtingudes per separat.

Per altre banda, els mètodes pertorbatius separen el problema en una part resoluble de forma exacta i una part complicada per a la que no existeix una solució analítica general. La teoria de pertorbacions es basa en dividir el hamiltonià electrònic \hat{H} en dues parts: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$, a on \hat{H}_0 representa el sistema sense pertorbar i \hat{H}' és una pertorbació aplicada al \hat{H}_0 com una correcció. La pertorbació d' \hat{H}' ha de ser petit en comparació al \hat{H}_0 .

L'objectiu és relacionar les funcions pròpies i els valors propis desconeguts del sistema pertorbat amb les funcions i valors propis del sistema sense pertorbar. Així, la funció d'ona i l'energia del sistema poden expressar-se com una sèrie de potències del paràmetre λ :

$$\Psi = \Psi^0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots$$

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

El 1934, Møller i Plesset⁵ van proposar un tractament de pertorbacions on la funció d'ona sense pertorbar Ψ^0 era la funció de HF. La pertorbació \hat{H}' correspon a la diferència entre les veritables repulsions electròniques i el potencial interelectrònic de HF (que és un potencial mitjà). Les funcions $\Psi^{(n)}$ representen les correccions d'ordre n a la funció d'ona. Els valors $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots E^{(n)}$ corresponen a les energies de pertorbació d'ordre n de la energia de HF. El mètode es caracteritza per MP_n , en funció de l'ordre n que s'acabi la sèrie. L'energia MP_1 és idèntica al valor de HF i el MP_2 és el mètode pertorbatiu més simple i pràctic per a introduir la correlació electrònica i incorporar, únicament, correccions de les energia fins a segon ordre.

Els càlculs MP truncats en qualsevol ordre són consistents amb la mida. Per tant, combinat amb el menor cost computacional respecte als mètodes CI, els converteix en uns mètodes molt atractius, encara que no són variacionals, i ens poden portar a una energia per sota de la

vertadera. Per altre banda, presenten problemes amb els sistemes que tenen estats fonamentals de capa oberta o quan els càlculs es basen en una funció d'ona SCF sense restringir que poden conduir a errors seriosos en les energies calculades, com a conseqüència de la contaminació d'espí. Altres limitacions que presenta el mètode és que no treballa bé a geometries allunyades de l'equilibri i que generalment no és aplicable a estats electrònics excitats. No obstant, degut a la eficiència computacional i als bons resultats de les propietats moleculars, el mètode MP₂ és un dels mètodes més usats per a incloure els efectes de la correlació en les propietats d'equilibri de l'estat fonamental molecular.

La teoria de “*coupled-clusters*” (CC), desenvolupada per Čížek y Paldus⁶ en els anys 60, suggereix que la funció d'ona exacta pot descriure's com: $\Psi = e^{\hat{T}}\Phi_0$, on Ψ és la funció d'ona electrònica molecular exacta de l'estat fonamental; Φ_0 és la funció d'ona HF de l'estat fonamental i \hat{T} és un operador d'excitació: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \hat{T}_n$, on \hat{T}_1 és l'operador d'excitació d'una partícula, \hat{T}_2 és l'operador d'excitació de dues partícules, etc. La funció de l'operador $e^{\hat{T}}$ és expressar Ψ com una combinació de determinants de Slater que inclouen Φ i totes les possibles excitacions dels electrons des dels orbitals ocupats als virtuals. Per exemple, per a \hat{T}_2 ,

$$\Psi_{CCD} = e^{T_2}\Psi_{HF} = \left(1 + \underbrace{T_2}_{\text{dobles}} + \frac{T_2^2}{\underbrace{2!}_{\text{quadruples}}} + \frac{T_2^3}{\underbrace{3!}_{\text{hexuples}}} + \dots\right)\Psi_{HF}$$

S'inclouen les excitacions dobles i quàdruples connectades. Per aquest motiu, el mètode CC és consistent amb la mida.

En la pràctica, es fa una aproximació de l'operador \hat{T} on únicament es consideren alguns dels operadors que el componen. La teoria demostra que la contribució més important a \hat{T} la aporta \hat{T}_2 , donant lloc al mètode de clústers acoblats dobles (CCD, “*coupled-cluster double*”). El següent pas per a millorar el mètode és incloure l'operador \hat{T}_1 , donant lloc al mètode de clústers acoblats simples i dobles (CCSD). El mètode CCSDT, que inclou també les excitacions de tres partícules, proporciona resultats molt precisos per a les energies de correlació, però consumeix molt temps de càlcul i és factible

únicament per a molècules molt petites. Un dels mètodes actuals més utilitzats per a incloure de forma precisa la correlació electrònica és el CCSD(T), on l'efecte de les excitacions triples connectades s'inclouen de forma aproximada. L'últim mètode combina un alt grau de precisió i una major aplicabilitat, la qual cosa, permet, en la actualitat, el càlcul de molècules de mida mitjà. La gran avantatge dels mètodes CC és que són consistents amb la mida, al contrari del que passava amb els mètodes CI, però, a diferència d'aquests últims, no són variacionals.

Fins ara, els mètodes descrits pertanyen al grup dels anomenats “*single reference*” (SR) o d'una sola referència. És a dir, que utilitzen una única configuració electrònica o determinant de Slater com a funció d'ona d'ordre zero o com a funció de partida per a generar totes les excitacions que s'utilitzen per a la descripció de l'estat d'un sistema.

En canvi, existeixen sistemes i fenòmens per els quals una funció d'ona HF no constitueix un bon punt de partida. Per exemple, molts estats electrònics excitats i estats de transició en reaccions químiques, on la seva descripció requereix de varies configuracions electròniques. La necessitat de poder tractar de forma correcta aquest tipus de sistemes ha donat lloc al desenvolupament dels anomenats mètodes multiconfiguracionals. L'aproximació “*multiconfigurational self-consistent field*” (MCSCF) respon a aquesta classe de problemes. Aquest mètode apareix com una extensió del mètode Hartree-Fock per a tractar les situacions anteriorment descrites, i amb la finalitat de proporcionar una funció d'ordre zero qualitativament correcta. La funció d'ona MCSCF es construeix com una combinació lineal de configuracions adaptades a la simetria d'espai i d'espí. Els orbitals moleculars utilitzats en la construcció dels determinants i els coeficients de la expansió lineal s'obtenen després d'un procés d'optimització simultània fins a obtenir un valor estacionari de l'energia. En el cas d'una sola configuració, el procés MCSCF seria equivalent al model HF.

El mètode MCSCF més comunament utilitzat és l'anomenat “*complete active space SCF*” (CASSCF).^{7,8} En ell, els orbitals es classifiquen en inactius, actius i secundaris, depenent del paper que juguen en la construcció de la funció d'ona polieletrònica.

Els orbitals inactius estan doblement ocupats per electrons inactius. Els electrons actius es distribueixen en el conjunt d'orbitals actius, mentre que els orbitals secundaris (o virtuals) constitueixen la resta de l'espai orbital. La funció d'ona CASSCF es forma mitjançant

una combinació lineal de totes les configuracions possibles que es poden construir entre els orbitals actius i els electrons actius consistents amb la simetria espacial i d'espí requerit. L'elecció de l'espai orbital actiu no sempre és fàcil, més aviat, ha d'estar determinada per els aspectes químics del problema estudiat.

A nivell CASSCF es té en compte part de la correlació electrònica: la correlació estàtica o de llarg abast, relacionada amb la existència de configuracions electròniques quasi degenerades. La resta de la correlació electrònica, que reflecteix la interacció electró-electró de curt abast és molt fàcil d'introduir-la amb la funció CAS. La correlació dinàmica es pot aproximar, o bé, mitjançant mètodes variacionals com "*multireference CI*" (MRCI)^{9,10} o utilitzant la teoria de perturbacions mitjançant el mètode "*complete active space perturbation theory to second order*" (CASPT2)¹¹. L'aproximació CASSCF/MRCI consisteix en un càlcul CI, normalment considerant excitacions simples i dobles generades a partir de la funció CASSCF. Aquest tipus de càlculs comporta l'ús de grans recursos computacionals i, sovint, resulten impracticables. El mètode CASPT2 consisteix en un tractament de perturbacions a segon ordre, on la funció de referència és de tipus CASSCF. El mètode CASPT2 ha donat resultats d'alta qualitat, similar a l'obtinguda amb els càlculs MRCI, però amb un esforç computacional significativament menor. Sense entrar en més detall, la funció d'ona corregida de forma perturbacional a primer ordre, que ens proporciona l'energia de segon ordre, pot escriure's de la forma:

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi^{(0)}\rangle + c_1 |\Psi^{(1)}\rangle$$

on $|\Psi^{(0)}\rangle$ és la funció d'ona CASSCF i $|\Psi^{(1)}\rangle$ es construeix amb totes les configuracions simples i dobles externes al CAS.

El valor $w = c_0^2$, és el pes de la funció d'ona de referència. El seu valor absolut depèn del nombre d'electrons correlacionats, però comparant el valor de varis estats electrònics d'un mateix sistema proporciona un criteri de qualitat del tractament de perturbacions realitzat. Si w és significativament més baix que un o varis dels estats, el tractament de la correlació dinàmica mitjançant la teoria de perturbacions s'ha vist probablement afectada per estats intrusos, invalidant els resultats per aquest estat. Existeixen varis estratègies per a solucionar problemes d'aquesta mena, per exemple, la tècnica de "*level shift*".¹²

2.3. Mètodes semiempírics

Els mètodes semiempírics fan ús de paràmetres obtinguts a partir de dades experimentals amb el fi de simplificar el càlcul. Són mètodes relativament barats (en temps de computació) i poden aplicar-se a molècules molt grans. Es caracteritzen per realitzar estimacions de moltes de les integrals que apareixen en les equacions de Roothaan, o bé recorrent a dades espectroscòpiques o propietats físiques com l'energia de ionització o establint una sèrie de regles per a assignar un valor zero en algunes de les integrals. En general, resulten apropiats per a: a) estudiar sistemes molt grans per als quals no es poden utilitzar altres mètodes mecano-quàntics; b) obtenir estructures de partida prèvies a una optimització *ab initio* o DFT (“*density functional theory*”); c) caracteritzar estats fonamentals de sistemes moleculars per als quals el mètode semiempíric està ben parametritzat i ben calibrat; i d) obtenir informació qualitativa sobre una molècula (orbitals moleculars, carregues atòmiques o modes normals de vibració). En canvi, es troben limitats per les aproximacions del mètode i per la precisió en les dades experimentals dels paràmetres.

Els mètodes semiempírics més comuns es poden agrupar tenint en compte el tractament que fan de les interaccions electró-electró, tal i com es recull en l'esquema següent.

Mètodes semiempírics de molècules conjugades planes (només e_{π} de valència)

Mètode de l' e^{-}

Menysprea les repulsions $e^{-}e^{-}$.

Mètode de Hückel:

Menysprea les integrals de ressonància entre àtoms no enllaçats.
Menysprea les integrals de solapament per a àtoms diferents.

Mètode de Parriser-Parr-Pople (PPP):

Té en compte la repulsió $e^{-}e^{-}$ en el hamiltonià electrònic. Introduint l'aproximació del solapament diferencial zero (ZDO).

Mètodes semiempírics generals (totes les molècules; tots els e^{-} de valència)

Mètode de Hückel estès:

Avalua totes les integrals de ressonància. Avalua explícitament totes les integrals de solapament.

Mètodes basats en l'aproximació ZDO:

- CNDO: menysprea per complet el solapament diferencial.
- INDO: menysprea parcialment el solapament diferencial.
 - MINDO: INDO modificat.
- NDDO: menysprea el solapament diferencial diatòmic.
 - MNDO: NDDO modificat
 - AM1: model Austin 1
 - PM3: model de parametrització 3

Una de les aproximacions més utilitzades en mètodes semiempírics és l'aproximació del solapament diferencial zero (“*zero-differential overlap*”),¹³ que és utilitzada per a ignorar certes integrals, usualment integrals de repulsió de dos electrons, que és defineixen com,

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$$

$$\text{a on, } \begin{cases} 0 & \mu \neq \nu \\ 1 & \mu = \nu \end{cases}$$

D'aquesta manera es redueix el nombre d'integrals a $N(N+1)/2 \approx N^2/2$ d'un total de $N^4/8$ integrals que són utilitzades en mètodes *ab initio* i post Hartree-Fock.

2.4. LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSITAT (DFT)

Un procediment alternatiu, i conceptualment diferent, per a obtenir informació sobre d'un sistema i que permet calcular la seva energia incloent la correlació electrònica, apareix amb la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT, "*Density Functional Theory*"), desenvolupada por Hohenberg i Kohn en el 1964.¹⁴ Van demostrar que l'energia de l'estat fonamental d'un sistema electrònic esta únicament definida per la seva densitat electrònica $\rho_0(x,y,z)$. El mètode del funcional de la densitat no intenta calcular la funció d'ona molecular, sinó que consisteix en expressar l'energia electrònica de l'estat fonamental com un funcional de la densitat electrònica, $E_0 = E_0[\rho_0]$, on ρ_0 és una funció de només tres variables. Així, l'energia s'expressa com una suma de funcionals que depenen de la densitat electrònica. Alguns d'aquests sumands tenen en compte l'efecte de l'intercanvi electrònic i de la correlació electrònica. En definitiva, la teoria del funcional de la densitat intenta calcular E_0 i altres propietats moleculars de l'estat fonamental a partir de la densitat electrònica.

En els últims anys, els mètodes DFT han augmentat la seva popularitat perquè amb ells es poden aconseguir resultats de precisió similar a la obtinguda amb mètodes post-HF, però amb un cost computacional significativament menor. Per aquesta raó, els mètodes DFT representen, avui en dia, una gran alternativa per a estudiar sistemes amb un número elevat d'electrons. La seva elecció es basa, fonamentalment, en la mida dels sistemes, que impedeix la utilització d'altres mètodes més precisos. La teoria DFT es pot aplicar a sistemes relativament grans amb un cost computacional relativament baix, similar al dels càlculs HF, però incloent la correlació electrònica.

El mètode DFT, aplicat a l'estudi de sistemes en el seu estat fonamental, presenta una sèrie d'avantatges respecte el mètode HF. En general, proporciona bones geometries, bons moments dipolars, excel·lents freqüències vibracionals i una bona estimació de la termoquímica i de les barreres de reacció amb un cost similar al del mètode HF. La densitat electrònica DFT presenta característiques típiques de les densitats obtingudes amb mètodes *ab initio* d'elevada

precisió, i proporcionen excel·lents resultats amb molècules tradicionalment mal descrites a nivell HF.

Entre els principals inconvenients del mètode DFT cal destacar que tracta de forma incorrecta els sistemes amb un únic electró (donat que l'energia de correlació-intercanvi és diferent a zero), els sistemes amb enllaços dèbils (complexes de Van der Waals i de transferència de carrega) i la dissociació dels enllaços en espècies iòniques radicalàries en les que la càrrega i l'espí estan separats en diferents fragments o localitzats en el mateix fragment. Amb tot això, el principal inconvenient dels mètode DFT es troba en el fet que per a sistemes on el model escollit dóna resultats erronis la teoria no proposa una forma sistemàtica de millorar-los, a diferència dels mètodes *ab initio*, on un truncament a ordres majors de les aproximacions sempre porta a resultats millors si el comparem amb les dades experimentals.

2.4.1. Teoria¹⁵

El 1964, Pierre Hohenberg i Walter Kohn¹⁴ van demostrar que per a molècules amb un estat fonamental no degenerat, l'energia de l'estat fonamental, la funció d'ona i totes les demés propietats electròniques, estan determinades únicament per la densitat de la probabilitat electrònica de l'estat fonamental $\rho^0(x, y, z)$, una funció de només tres variables. D'acord amb la teoria DFT, l'energia de l'estat fonamental d'un sistema polieletrònic es pot obtenir utilitzant la densitat electrònica ρ^0 en lloc de la funció d'ona. Es diu que l'energia electrònica de l'estat fonamental E^0 és un funcional de ρ^0 i s'escriu $E^0 = E^0[\rho^0]$. En canvi, el teorema de Hohenberg-Kohn no proporciona la fórmula matemàtica exacte que relaciona l'energia amb la densitat electrònica, i és necessari recórrer a expressions aproximades.

El següent pas en el desenvolupament de la teoria DFT es va produir el 1965 quan Kohn i Sham idearen un mètode pràctic per a obtenir ρ^0 , i consegüentment obtenir E^0 a partir de ρ^0 .¹⁶ Segons Kohn i Sham, l'energia electrònica exacta de l'estat fonamental d'un sistema de n electrons ve donat per varis components:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

on φ_i són els orbitals de Kohn-Sham (KS) i la densitat de carrega exacta de l'estat fonamental ρ en la posició donada per les coordenades r ve donada per:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2$$

on la suma s'estén sobre tots els orbitals de KS ocupats i es coneix quan els orbitals han estat calculats. El primer terme de l'equació representa l'energia cinètica dels electrons; el segon terme representa l'atracció electró-nucli; el tercer representa la interacció de Coulomb entre la distribució total de carrega en r_1 i r_2 ; i l'últim terme és l'energia de correlació-intercanvi del sistema, que és també un funcional de la densitat que inclou totes les interaccions electró-electró no clàssiques. Dels quatre termes, el terme E_{XC} és l'únic que no sabem obtenir de forma exacte. En el cas que el coneguéssim, el mètode proporcionaria resultats exactes. No obstant, no és la situació habitual, encara que existeixin alguns sistemes model com és el cas del gas ideal d'electrons, per tant, hauríem d'escollir expressions aproximades per a E_{XC} , obtenint-se resultats aproximats.

Els orbitals de KS s'obtenen amb la resolució de les equacions de Kohn-Sham, que és el resultat de l'aplicació del principi variacional a l'energia electrònica $E[\rho]$. Les equacions de KS per els orbitals monoelèctronics $\varphi_i(r_1)$ tenen la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1)$$

on ϵ_i són les energies dels orbitals de KS i el potencial de correlació-intercanvi V_{XC} és la derivada del funcional d'energia de correlació-intercanvi:

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho}$$

Les equacions de KS es resolen de forma autoconsistent. Comença partint d'una densitat de carrega ρ obtinguda, que normalment és com una superposició de densitats atòmiques. A continuació, es calcula V_{XC} com una funció de r , utilitzant una expressió aproximada per a la dependència del funcional E_{XC} amb la densitat. Llavors, el conjunt d'equacions de KS es poden resoldre per a obtenir un conjunt inicial d'orbitals de KS que s'utilitzarà per a calcular una densitat ρ millorada amb la qual posteriorment es repetirà el procés fins que la densitat i l'energia de correlació-intercanvi hagin convergit segons el criteri de tolerància imposat.

Els orbitals de KS en cada iteració poden calcular-se numèricament o expressar-se en termes d'un conjunt de funcions de base. En aquest últim cas, la resolució de les equacions de KS equivaldria a trobar els coeficients de l'expansió de la base.

S'han desenvolupat diferents esquemes per a la obtenció de formes aproximades del funcional per a l'energia de correlació-intercanvi. Els diferents funcionals es classifiquen segons la manera que tracten els components de correlació i intercanvi. D'aquesta manera, es poden parlar d'aproximacions de densitat local (LDA, "*Local Density Approximation*") realitzada per Vosko, Wilk i Nusair (VWN),¹⁷ en les que s'assumeix que els efectes de correlació-intercanvi són locals i depenen únicament del valor de la densitat electrònica en cada punt i de correccions de gradient generalitzat (GGA, "*Generalized Gradient Approach*"), en las que no només té en compte el valor de la densitat en cada punt, sinó també com varia la densitat als seus voltants (exemples de funcionals GGA: BP86,^{18,19} PW92²⁰, PWP^{20,19}, OPBE,^{21,22} BLYP,^{18,23} LB94²⁴). Finalment, també s'ha explorat la introducció de l'intercanvi exacte en les expressions d'energia de correlació-intercanvi que es coneix amb el nom de mètodes híbrids. Els mètodes híbrids defineixen el funcional d'intercanvi com una combinació lineal de termes d'intercanvi HF, local i de correcció de gradient. Es combina, a continuació, amb un funcional de correlació local i/o de correcció de gradient (exemples de funcionals híbrids: B3LYP,^{25,23} B3P86,^{25,19} B3PW91^{25,20}).

En general, els mètodes LDA proporcionen resultats sorprenentment bons, tenint en compte la simplicitat del model en que es basen. Amb els mètodes LDA s'obtenen bones geometries, encara

que les distàncies d'enllaç apareixen una mica subestimades, bones freqüències vibracionals i densitats de càrrega raonables. No obstant, no són adequades ni per a tractar sistemes amb enllaços dèbils ni per a realitzar prediccions termoquímiques fiables. Aquests mètodes tenen una tendència general a exagerar la força dels enllaços, sobreestimant aproximadament un 30% de l'energia d'enllaç.

Amb les correccions GGA milloren les geometries, les freqüències i les densitats de càrrega LDA, obtenint-se errors mitjos de 6 kcal mol en tests termoquímics que funcionen raonablement bé per a sistemes amb enllaços amb ponts d'hidrogen, encara que continuen fallant en la descripció de complexos de van der Waals.

Però sens dubte, el desenvolupament dels funcionals híbrids ha suposat un avanç molt important per a la teoria del funcional de la densitat. Des de la seva aparició, a principis dels anys 90, els funcionals híbrids han experimentat un èxit sense precedents. En particular, el funcional B3LYP aviat s'ha convertit en el funcional més popular i àmpliament més utilitzat. Aquest èxit es recolza en el comportament sorprenentment bo del B3LYP i altres funcionals relacionats on es demostren en nombroses aplicacions químiques. En realitat, van sorgir per a millorar la descripció de l'energia de l'estat fonamental de molècules petites i han demostrat un comportament més fiable que els millors funcionals GGA per a càlculs d'entalpies d'atomització, geometries i freqüències vibracionals.

2.4.2. Càlcul de l'espectre electrònic²⁶

La teoria del funcional de la densitat ha resultat ser molt útil en la descripció de l'estructura electrònica de molècules de mida considerable, incloent propietats tal com energies d'enllaç, superfícies de potencial, geometries, estructura vibracional i distribucions de càrrega. No obstant, en la seva formulació original, la teoria DFT està limitada a les propietats de l'estat fonamental i a la resposta de les pertorbacions estàtiques externes com l'experimentada per camps elèctrics. Recentment, la teoria ha sigut generalitzada en incloure els efectes de les pertorbacions dependents del temps, conduint a la formulació que es coneix com la teoria del funcional de la densitat

depenent del temps (TD-DFT)^{26,27}.

La interacció d'una molècula amb la llum es pot modelitzar com la interacció amb un camp elèctric que varia sinusoïdalment en el temps. De manera que el sistema, inicialment en el seu estat fonamental, és sotmès a una pertorbació dependent del temps que modifica el seu potencial extern. Procedint de forma anàloga a la teoria DFT, es deriva l'equació de Kohn-Sham dependent del temps, on la densitat de carrega dependent del temps ve donada per la suma de les densitats dels orbitals. Llavors s'introdueix l'aproximació adiabàtica, que consisteix a utilitzar el mateix potencial de correlació-intercanvi que en la formulació independent del temps, però avaluat mitjançant la densitat de carrega a un temps t .

La polaritzabilitat dinàmica $\bar{\alpha}(\omega)$ descriu la resposta del moment dipolar a un camp elèctric dependent del temps. Es pot calcular a partir de la resposta de la densitat de carrega, obtinguda a partir de la teoria TD-DFT, i permet determinar l'espectre d'excitació electrònic dins de l'aproximació dipolar, ja que, d'acord amb la relació

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2},$$
 els pols de la polaritzabilitat dinàmica determinen

les energies d'excitació, ω_I , mentre que els residus, f_I , determinen les corresponents forces de l'oscil·lador.

Mitjançant aquest mètode, l'espectre d'excitació electrònica s'obté tot d'una vegada, com a solució d'un problema de pseudo-valors propis. La resolució del problema permet, d'igual manera, trobar la forma dels estats excitats Ψ_I . Així, és possible calcular les energies d'excitació ω_I , les forces d'oscil·lador f_I , i assignar els estats Ψ_I .

La precisió de la teoria TD-DFT pot variar en funció del funcional de correlació-intercanvi que s'utilitzi. En general, s'obtenen bons resultats per als estats excitats de valència més baixos en energia. No obstant, les energies dels estats excitats difosos més alts en energia i, en particular, dels estats excitats Rydberg, resulten subestimades en gran mesura. Aparentment, TD-DFT proporciona descripcions millors dels estats excitats dels radicals. Això es deu a que en DFT la funció d'ona de l'estat fonamental està ben representada per un únic determinant KS, amb poc caràcter multideterminantal i poca contaminació d'espí. En conclusió, TD-DFT representa una alternativa

als mètodes més precisos, com CASPT2, aplicable a sistemes grans però amb un cost computacional baix.

2.5. Funcions d'ona monodeterminantal SCF per a estats de capa oberta

En els càlculs SCF d'estats de capa tancada de molècules i àtoms, en els quals el número d'electrons és sempre parell, és habitual considerar que els dos electrons de cada parell estan descrits per la mateixa funció orbital espacial. Una funció d'ona HF on l'espí dels electrons estan aparellats ocupant el mateix orbital espacial, reben el nom de funció d'ona Hartree-Fock restringida (RHF). Dins de l'esquema HF, per a tractar els estats capa oberta dels àtoms i molècules existeixen dos procediments. En el mètode Hartree-Fock de capa oberta restringit (ROHF) es construeix un determinant de Slater amb un (o varis) orbital(s) ocupat(s) per un electró, mantenint la restricció que els espí-orbital* α i β comparteixin la mateixa part espacial. El procediment és, en general, només aplicable a estats de màxima multiplicitat d'espí. En el formalisme Hartree-Fock sense restringir (UHF) es permet que els orbitals espacials dels electrons amb espins diferents siguin diferents. El principal problema amb la funció d'ona UHF és que, a diferència de les funcions RHF i ROHF, no és una funció pròpia de l'operador d'espí \hat{S}^2 ; és a dir, el moment angular total d'espí per a una funció d'ona UHF no és una quantitat ben definida. Quan es treballa amb funcions d'ona UHF, es calcula el valor esperat de S per a la funció UHF i es compara amb el valor vertader per a l'estat fonamental $S(S+1)\hbar^2$. Si la discrepància entre ambdós valors no és significativa, el mètode UHF proporciona una funció d'ona molecular apropiada. En el cas contrari, la funció d'ona UHF es veurà sospitosa i es parlarà de "contaminació d'espí", fent referència a la incorporació de cert grau de "contaminació" produïda per estats d'espí superiors en la funció d'ona. La contaminació d'espí pot portar a ser molt significativa en els càlculs HF i Møller-Plesset no restringits (UHF, UMP2, UMP3, etc.) però és menys comú trobar-la en els càlculs DFT.²⁸

* *Un espí-orbital és el producte d'una funció espacial monoelèctronica per una funció de espín monoelèctronica.*

2.6. Conjunt de funcions de base.

La major part dels mètodes mecano quàntics moleculars comencen el càlcul amb l'elecció de les funcions de base. Com s'ha indicat anteriorment, els orbitals moleculars s'expressen com una combinació lineal d'aquestes funcions, per tant, la seva elecció resulta fonamental. Donada la impossibilitat d'utilitzar un conjunt infinit de funcions de base (com es requeriria per a obtenir la solució exacta dins del procediment escollit), en la pràctica s'utilitzen conjunts finits de funcions de base normalitzades. A l'hora d'escollir les funcions s'han de tenir en compte dos aspectes: el tipus de funcions escollides i el seu número. Dos són els principals tipus de funcions de base utilitzades:

a) Funcions de Slater (STO, orbitals de tipus Slater). Estan definides per:

$$\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y$$

on N és la constant de normalització, r és el radi de l'orbital, α és l'exponent de l'orbital, Y correspon a l'harmònic esfèric i $n = 0, 1, 2, \dots$ és un número quàntic principal efectiu. Van ser les primeres a utilitzar-se per a desenvolupar els orbitals atòmics ja que els orbitals hidrogenoides 1s, 2p, 3d ... són d'aquest tipus. No obstant, presenten un gran inconvenient: són molt poc manejables, donat que no permeten una resolució analítica i ràpida de les integrals.

b) Funcions Gaussianes (GTO, orbitals de tipus gaussiana). Les funcions Gaussianes poden representar-se per,

$$\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y$$

Com pot observar-se la diferencia bàsica entre la funció de Slater i la funció Gaussiana es troba en el terme exponencial que, en la funció Gaussiana, es troba elevada al quadrat. Aquesta petita diferencia introdueix una important avantatge a favor de les funcions Gaussianes. Van ser introduïdes amb la fi de solucionar el problema de la resolució analítica de les integrals d'energia. L'avantatge és que la multiplicació de dues Gaussianes dóna com a resultat un altre Gaussiana centrada entre les dues anteriors i les seves integrals també resulten ser Gaussianes. La desavantatge és que representen els orbitals pitjor que les funcions de Slater. Això comporta que per a obtenir una mateixa

descripció, es requereixen un número major de funcions. Una solució de compromís la constitueix la utilització de Gaussians concretes, construïdes com una combinació lineal de les GTO originals (Gaussians primitives) de forma que s'aproximi, per exemple, a una STO. Una de les bases que havien sigut més utilitzades és la STO-3G, en la que s'utilitzen tres funcions Gaussians per a representar un orbital de tipus Slater.

La segona qüestió que ens hi trobem, és decidir el número de funcions de base que s'han d'utilitzar en el càlcul. Atenent a la complexitat del conjunt de funcions que descriuen els orbitals atòmics es pot realitzar la següent classificació:

- Un conjunt de funcions de base mínim conté el mínim número de funcions de base necessàries per a cada àtom, és a dir, una funció per a cada orbital atòmic que pertanyi a les capes ocupades en l'estat fonamental de l'àtom corresponent. Ex. STO-3G.

Els resultats que s'obtenen usant bases mínimes són molt poc satisfactoris. Una estratègia per a solucionar el problema consisteix en utilitzar bases amb un número major de funcions. Existeixen dos possibilitats fonamentals per a construir bases majors, per una banda, es pot augmentar el número de funcions que s'utilitzen per a representar els orbitals de les capes ocupades (conjunts de base DZ, TZ..., i "*split-valence*"). Per altre banda, el conjunt de funcions de base es poden incrementar fent ús de funcions amb un número quàntic "*l*" superior al dels orbitals de valència de l'àtom (conjunts de base que inclouen funcions polaritzades).

- En els conjunts de base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ),..., Ntuple Z, augmenta la mida de la base al reemplaçar cada funció del conjunt mínim per N funcions.
- En el conjunt de bases de valència desdoblades (*split valence*), cada orbital atòmic de valència esta descrit per N funcions de base (DZ, TZ, ...) i cada orbital intern per una única funció de base. Ex. 6-31G: cada orbital intern està descrit per una funció Gaussiana concreta que és combinació lineal de 6 Gaussians primitives, i cada orbital atòmic de valència esta format por dos Gaussians concretes de 3 primitives i 1 primitiva,

respectivament.

- Els conjunts amb funcions de base polaritzades contenen funcions amb un moment angular major del requerit per a la descripció de cada àtom, així, permet canviar la forma de l'orbital. Ex. 6-31G**: afegix funcions de tipus d sobre els àtoms pesats (Li-Cl), i de tipus p sobre l'hidrogen.

Hi ha conjunts de base que inclouen funcions difoses. Són funcions de tipus s i p on la seva extensió espacial és molt major que les que participen en major mesura en la descripció dels orbitals de valència. Permeten als electrons ocupar una regió de l'espai més gran. Són importants en sistemes on els electrons es troben lluny del nucli, com molècules amb parells solitaris, anions, estats excitats... Ex. 6-31+G**: afegix funcions difoses sobre els àtoms pesats. Un segon + indica l'addició de funcions difoses també sobre els àtoms d'hidrogen. Els conjunts de funcions de base que hem parlat fins ara van ser introduïts per Pople.^{29,30} En aquests conjunts de funcions, els exponents i els coeficients de la contracció de les bases es van optimitzar sense tenir en compte els efectes de la correlació electrònica. Sens dubte, les funcions s'utilitzen, molt sovint, en càlculs post-HF, en els que sí es consideren aquests efectes. Per a superar aquesta contradicció, s'han construït diversos conjunts de funcions de base, entre els que destaquen els desenvolupats per Dunning i col. (cc-pVDZ, cc-pVTZ,...),³¹ dissenyats per al seu ús en els mètodes de càlcul que inclouen correlació electrònica. L'addició de funcions difoses polaritzades i no polaritzades donen les series augmentades aug-cc-pVDZ,..., adequades per els càlculs de correlació en anions i espècies amb enllaç d'hidrògen.³¹

Un altre tipus de funcions de base especialment dissenyades per ala seva utilització en els mètodes de correlació és la base d'orbitals naturals atòmics o "*Atomic Natural Orbitals*" (ANOs), dissenyades per Almlöf y Taylor³²

2.7. Eines per a l'anàlisi

En la formulació DFT la densitat electrònica total és molt important. En principi, totes les propietats moleculars poden ser extretes a partir d'aquesta única funció. A continuació es farà un breu

resum de les propietats que deriven de ρ i que mostren les característiques dels sistemes moleculars.

Anàlisi de les càrregues atòmiques

No existeix cap tècnica experimental que aconseguixi mesurar la càrrega en un àtom dins d'una molècula. No obstant, a nivell qualitatiu es pot determinar fàcilment a través de càlculs quàntics. Entre molts altres mètodes d'obtenció de les càrregues atòmiques, l'anàlisi de la població de Mulliken³³ és un mètode estàndard que fa una predicció acceptable d'aquesta magnitud. La càrrega neta d'un àtom es calculada com,

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu(A)} (PS)_{\mu\mu}$$

on Z_A és la càrrega nuclear, P és la densitat electrònica en forma de matriu i S representa la matriu de solapament entre els orbitals atòmics. Els elements són construïts per

$$P_{\mu\nu} = \sum_a^N C_{\mu a}^\alpha (C_{\nu a}^\alpha)^*$$
$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1)^* \phi_\nu(1) dr_1$$

respectivament. $(PS)_{\mu\mu}$ pot ser interpretada com el nombre d'electrons associat a l'orbital atòmic ϕ_μ . Aquesta partició de la càrrega és fortament dependent del conjunt de bases, apart d'altres serioses deficiències del mètode. El significat del valor absolut de les càrregues atòmiques no té sentit, només serveix per a compara el resultat de les càrregues calculades. Puntualment, s'ha utilitzat un altre anàlisi de les càrregues més recent que deriva de l'expansió multipolar atòmica, el mètode MDC-q (*"Multipole Derived Charges quadrupole"*) (s'han utilitzat en els capítols 7 i 8). L'anàlisi de les Càrregues Derivades Multipolars (moment quadrupolar)³⁴ presenta una descripció més acurada del potencial electrostàtic a partir de la distribució de la càrrega en la molècula. Aquest mètode segueix tres passos, el primer pas, s'escriu la densitat total com una suma de les densitats atòmiques; el següent pas, es defineixen un conjunt de multipols atòmics a partir de

les densitats atòmiques; i per últim, el conjunt de multipols atòmics es reconstrueixen exactament per distribuir les càrregues de tots els àtoms.

Quan el càlcul es porta a terme de forma “*unrestricted*”, la part espacial per els electrons α i β són tractats per separat. Dóna un nou anàlisi de la població, on els dos conjunts es combinen adequadament donant informació de la polarització d’espí, “*spin polarization*”. A part de la càrrega elèctrica total atribuïda a un sol àtom dins d’una molècula, podem predir la polarització d’espí en el cas d’electrons desaparellats a través del mateix anàlisi de la població de Mulliken o MDC-q. Aquest donarà l’excés dels electrons α respecte els electrons β de l’àtom i , conseqüentment, en les diferents regions de la molècula. El procediment matemàtic és equivalent al cas de capes tancades, no obstant, dues matrius de densitat s’han de construir, una per a cada conjunt d’electrons.

Potencial electrostàtic molecular

Per a l’estudi d’aspectes fonamentals com l’estructura molecular i la seva reactivitat, pot esdevenir de gran importància la interpretació del potencial electrostàtic molecular (PEM). L’energia potencial electrostàtic es defineix com el treball que cal fer per portar una càrrega puntual positiva (per exemple un protó) des de l’infinít fins a un punt donat, o sigui, una unitat de càrrega positiva posada en una posició \mathbf{r} de l’espai sota l’efecte d’un camp elèctric. El potencial electrostàtic (EP) és defineix com,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'$$

on \mathbf{r} és una posició espacial. La distribució de la càrrega d’una molècula és composta dels nuclis amb càrrega positiva i la densitat de càrrega negativa dels electrons. Així, el primer terme de la suma correspon a la contribució nuclear (càrregues positives, Z_A) i el segon terme a l’efecte de la distribució electrònica negativa que és integrada sobre tot l’espai $\rho(\mathbf{r}')$ i que formalment és una funció continua. Els valors de $V(\mathbf{r})$ donen informació sobre l’electròfilia o la nucleòfilia de les diferents regions d’una molècula, considerada com un simple electrostàtic. Calcular l’energia potencial electrostàtica en una

superfície és com posar una càrrega positiva a sobre la superfície i calcular l'energia potencial a cada punt.

La càrrega positiva és atreta per les zones riques en electrons (potencial negatiu) i repel·lida per les zones pobres en electrons (potencial positiu o menys negatiu). Per tant, sempre i que puguem representar $V(r)$ a qualsevol punt de l'espai pot ser representada sobre una superfície d'isodensitat de la molècula en 3-D, que agafant una quarta dimensió esdevé un mapa de color. Els mapes de potencial electrostàtic molecular donen una idea qualitativa de la polaritat d'una molècula.

La major utilització dels MEPs en el present treball està relacionat amb l'estudi de la basicitat en polioxometal·lats (veure capítol 6 i 7). S'ha realitzat un anàlisi d'un possible atac electròfil com la d'un ió H^+ formant un enllaç O-H en el clúster. No obstant, aquests mapes no donen tota la informació de la distribució de les càrregues i la corresponent basicitat de la molècula, ja que la basicitat és una propietat molt més complicada que un simple estudi (artificial) de les càrregues atòmiques, i a demés, el càlcul de les càrregues atòmiques és inherentment erroni. Aquest fet, podria provocar hipòtesis errònies al determinar la basicitat d'una molècula a partir del PEM.

2.8. Modelització del dissolvent

Fins fa uns anys els estudis teòrics es basaven en l'estudi de la molècula aïllada. Les propietats que s'obtenen es podien comparar amb els valors en fase gasosa. No obstant, la major part de la química té lloc en solució i el dissolvent pot desenvolupar un paper molt important en les propietats moleculars, o interactuar o reaccionar amb altres espècies. Com és el cas dels polioxometal·lats que existeixen fonamentalment en solució o en una matriu cristal·lina. A part de que el medi influencia a les propietats inherents dels POMs, també en el camí poden interactuar o reaccionar amb altres espècies. Un exemple d'aquesta interacció, és la reacció de transferència electrònica. Maestre i col.³⁵ i Rohmer i col.³⁶ van publicar un treball pioner on s'aplicava un camp extern sobre el clúster del POM. El mètode proposat estableix l'efecte de l'ambient reproduint el camp de potencial extern amb un conjunt de càrregues puntuals.

El fet d'introduir una molècula de solut polar en un dissolvent polar produeix una sèrie d'efectes d'orientació i inducció de moments dipolars sobre ambdós. El resultat d'aquests efectes és que el dissolvent adquireix una polarització global en la regió que rodeja a cada molècula de solut, generant un camp elèctric per a cada una de les molècules. El camp elèctric distorsiona la funció d'ona electrònica de la molècula de solut respecte a la funció d'ona de la molècula aïllada, produint-se un moment dipolar induït que la suma proporciona el moment dipolar permanent de la molècula aïllada. Per tant, la funció d'ona electrònica molecular i totes les propietats moleculars en dissolució diferiran en major o menor extensió de les obtingudes en fase gasosa.

La forma rigorosa de tractar els efectes del dissolvent sobre les propietats moleculars es porten a terme càlculs mecano-quàntics de la molècula de solut rodejada de moltes molècules de dissolvent. El càlcul requereix, a més a més, realitzar un valor mig sobre les possibles orientacions de les molècules de dissolvent per a obtenir valors mitjos de les propietats a una temperatura i pressió determinades. Un càlcul d'aquest tipus usualment és inabordable.

En la pràctica, la tècnica més utilitzada per a calcular els efectes del dissolvent probablement és la del model del dissolvent continu. En aquest cas, l'estructura del dissolvent s'ignora, i es modelitza com un dielèctric continu d'extensió infinita que rodeja una cavitat que conté la molècula de solut. El dielèctric continu es caracteritza per la seva constant dielèctrica i la molècula de solut pot tractar-se clàssicament com un conjunt de càrregues que interactuen amb el dielèctric o pot tractar-se mecanoquànticament. En el tractament mecanoquàntic, la interacció entre una molècula de solut i el continu que la rodeja es simula mitjançant un terme d'energia d'interacció que s'afegeix a l'hamiltonià electrònic molecular.

En la implementació mecanoquàntica usual del model de solvatació continu permet que canviïn la funció d'ona electrònica i la densitat de probabilitat electrònica de la molècula de solut en passar de fase gasosa a dissolució, de forma que s'arriba a l'autoconsistència entre la distribució de carrega del solut i el camp elèctric creat pel dissolvent. Qualsevol tractament en el que s'arribi a l'autoconsistència s'anomena model del camp de reacció autoconsistent (SCRF). Existeixen moltes versions dels models SCRF. Les diferències entre ells radiquen en l'elecció de la mida i de la forma de la cavitat que

conté la molècula de solut i en el càlcul de l'energia d'interacció solut-dissolvent.

El model de solvatació COSMO

Quan tractem un dissolvent com un material continu, el número de graus de llibertat associat a les molècules del dissolvent es redueixen dràsticament. El cost computacional d'aquesta tècnica és modesta comparada amb els mètodes que explícitament consideren totes les molècules. La idea d'aproximar el dissolvent com un material continu al voltant de la molècula de solut és antiga. La idea original de modelar el solvent a nivell teòric va sorgir de Born,³⁷ Kirkwood³⁸ i Onsager.³⁹ Nombrosos articles han estat publicats inspirats en aquestes primeres aproximacions.⁴⁰⁻⁴¹ En la meitat dels anys 90, Klamt i altres⁴² apliquen una nova aproximació en la definició de la molècula-formació de la cavitat del dissolvent, on van desenvolupar una descripció quantitativa del fenomen de solvatació. Aquest és "*conductor-like screening model solvation*" (COSMO). El model s'ha implementat en varis programes, com els paquets de programes MOPAC,⁴³ ADF⁴⁴ i TURBOMOLE.⁴⁵ El model de Klamt i col. assumeix que una molècula en solució hauria de ser observada com una càpsula en una cavitat envoltada per les molècules del dissolvent. Aquest dissolvent, enlloc de ser tractat com un grup de molècules discretes, es veu com un material continu caracteritzat per una constant dielèctrica, ϵ . El solut indueix una distribució de càrrega sobre la superfície del material continu, el qual s'oposa a la càrrega dins de la cavitat. Conceptualment, la distribució de càrrega correspon a la polarització del material continu. En principi, la distribució de càrrega al llarg de la superfície que forma la cavitat del dissolvent és igual a la càrrega dins de la molècula. El model es transcriu a una expressió matemàtica que estimi l'energia total electrostàtica, expressada com,

$$E^S = \int_S \sum_A \frac{Z_A \rho_S(r_S)}{|R_A - r_S|} dr_S + \int_S \int_S \frac{\rho_S(r_S) \rho_S(r'_S)}{|r_S - r'_S|} + \int_V \int_S \frac{\rho_S(r) \rho_S(r_S)}{|r - r_S|}$$

El primer terme representa la interacció de les càrregues de la superfície, $\rho_S(r_S)$, amb el nucli de la molècula de solut, Z_A . El segon terme explica la auto-interacció entre les càrregues del dissolvent, i el tercer és la interacció electrostàtica de les càrregues del solvent amb la

densitat electrònica del solut, $\rho(s)$. La distribució de càrrega sobre la superfície de la cavitat del dissolvent es representa per càrregues discretes puntuals. És molt important avaluar la representació del model, o sigui, el nivell de descripció de la superfície al voltant del solut. L'aproximació fonamental és considerar la cavitat com la unió de les esferes de Van der Waals (VdW) centrades en els àtoms de la molècula de solut.

Connolly,⁴⁶ Gibson i Scheraga,⁴⁷ Kundrot,⁴⁸ i Perrot *i col.*⁴⁹ han investigat les propietats analítiques de les superfícies de VdW. L'aproximació bàsica consisteix a convertir la superfície de la cavitat en un discret conjunt de políedres. Molts mètodes s'han determinat per a reproduir la superfície, no obstant, un dels més comuns és el que genera una família de triangles, on cada un ocupa una càrrega. Silla i col. van desenvolupar un algorisme més eficient (GEPOL) que calcula la superfície i el volum de la cavitat, amb millor exactitud i més baix cost que el mètode de Connolly.⁵⁰ Així, les expressions matemàtiques poden ser reformulades en termes d'aquesta fórmula.

L'efecte del solvent en la modelització de POMs

Els polioxometal·lats estan altament carregats, per això, existeixen en fase condensada, on el camp extern estabilitza l'anió. Malgrat això, degut a les limitacions computacionals, molts càlculs es porten a terme en fase gas.⁵¹ La introducció del solvent en la modelització de POMs ha estat estudiada teòricament per el nostre grup.⁵² Els càlculs DFT i l'anàlisi de les geometries i els orbitals dels polioxoanions en fase gas i en solució porten a concloure que la qualitat dels resultats depenen de la càrrega molecular, q , i la mida del clúster en termes del nombre de centres metàl·lics, m . Demostrant que quan la relació q/m supera un valor de ~ 0.8 , els càlculs DFT pels anions aïllats falla en la descripció de la diferència entre la banda dels orbitals oxo ocupats i el conjunt d'orbitals virtuals deslocalitzats majoritàriament en els àtoms metàl·lics. En aquests casos, és essencial la incorporació d'un camp extern generat per un solvent a través d'un model continu per a una correcta descripció de les geometries i dels orbitals.

2.8. Detalls Computacionals

El funcional de la densitat

Per tal de portar a terme el treball amb una certa consistència i així poder comparar els resultats acuradament, s'ha mantingut la mateixa precisió de càlcul per a tots els resultats presentats aquí. Seguint aquesta política evitem diferències artificials produïdes per simples aspectes dels càlculs. En les parts on s'aplica un nivell o mètode de càlcul diferent, s'explica amb detall la motivació per la qual s'ha portat a terme.

La major part dels càlculs DFT presentats en aquesta tesi són portats a terme amb el paquet de programes **ADF** (des de la versió del 2003 fins a la versió del 2005)⁵³. S'ha utilitzat l'aproximació local de la densitat (LDA) per a la caracterització de l'intercanvi electrònic homogeni del gas (el mètode $X\alpha$ ⁵⁴) juntament amb la parametrització Vosko–Wilk–Nusair (VWN) per a la correlació. Per a la correcció del gradient s'inclou el funcional Becke i Perdew (el funcional XC BP86¹⁸⁻¹⁹) per a la correlació i l'intercanvi, respectivament. Un altre dels funcionals més utilitzats al llarg de la present tesi correspon al funcional OPBE que combina l'intercanvi optimitzat de Handy i Cohen (OPTX)²¹ amb el funcional de correlació de Perdew, Burke i Ernzerhof (PBE)²². Les característiques d'aquests funcionals s'han resumit anteriorment en el present capítol.

Un dels camins que s'han de seguir per a simplificar els càlculs d'àtoms molt pesats correspon a aquell on es descarten alguns dels electrons de l'àtom a través d'un càlcul previ. Hi ha electrons molt interns i inerts anomenats electrons *core*. Aquests electrons es poden mantenir congelats o, per altra banda, poden ser tractats com a simples potencials efectius del *core*. L'energia i els nivells dels orbitals d'aquests electrons són calculats en un pas previ del procediment. En el procés de buscar la densitat electrònica total del sistema, els electrons del *core* no es tenen en compte per l'enllaç més que en l'extensió que afecten a l'energia dels electrons de valència. Les correccions relativistes del fragment *core* són generats amb el programa auxiliar DIRAC⁵³ amb l'aproximació regular d'ordre zero, ZORA⁵⁵, inclòs en el paquet ADF.

Escollir el conjunt de bases i el funcional adequat ha estat un dels punts claus per a la obtenció de resultats correctes mantenint una precisió i temps de càlcul òptims. Agafant com a referència previs treballs publicats amb sistemes similars realitzats prèviament.^{35,56} Per a descriure els electrons de valència dels àtoms s'ha utilitzat el conjunt de bases STO tipus triple- ζ + polarització. Els electrons interns del core (O: 1s; P: 1s-2p, Tc, Mo: 1s-3d; Fe: 1s-2p; W: 1s-4d o 1s-4f) són congelats i descrits per un sòl orbital de Slater.⁵⁷

Un altre dels paquets de programes que s'ha utilitzat més esporàdicament ha estat el paquet de programes **TURBOMOLE**.⁴⁵ Aquest paquet s'utilitza en càlculs *ab initio* d'estructures electròniques d'anions grans, amb més de 100 àtoms. Els càlculs realitzats a través d'aquest paquet de programes s'ha utilitzat majoritàriament el mètode DFT amb el funcional híbrid B3LYP, que el paquet ADF no inclou, i puntualment el mètode HF.

Les bases utilitzades són bases GTO⁵⁸. Per els àtoms lleugers (heteroàtoms i oxígens), s'han utilitzat tipus triple- ξ + polarització,⁵⁹ mentre que per els àtoms pesats (Mo, V, Tc i W) aquestes són doble- ξ per a les capes ns i np, i triple- ξ per a les capes nd i (n+1)s. En tots els càlculs, els electrons més interns del core (O: 1s; P: 1s-2p, V: 1s-2p; Mo: 1s-3d; Co, Fe: 1s-2p; W: 1s-4d) són assignats per un potencial de core efectiu petit (ECP).⁶⁰

L'aplicació del COSMO en els POMs

El resultat presentats en aquesta tesi s'han obtingut aplicant el mètode COSMO dins del programa ADF i TURBOMOLE.⁴⁴ La estratègia general per a obtenir l'energia en solució es porta a terme en dos passos. El primer pas, correspon a la optimització de la geometria en fase gas; i en el segon pas, s'introdueix el solvent en l'operador de Fock autoconsistent, optimitzant tan la geometria com la funció d'ona. El solvent es caracteritza per un grup de paràmetres. Es construeix la cavitat de la superfície de l'anió que queda envoltada per la superfície que simula el solvent, seguint l'algoritme GEPOL93, en el qual el radi del solvent és 1.4 Å. La superfície converteix les coves de les superfícies de VdW en part còncaves suavitzades. La descripció de les cavitats de les superfícies (només conegudes com "*tassellation*",

guarnir amb borles) és caracteritzen com una fina superfície dividida en petits triangles. S'ha usat el valor 5, que representa una descripció de la forma d'allisar que té per defecte el programa ADF. El solut es caracteritza per el radi de cada un dels àtoms, encara que els radi de l'oxigen és un dels més importants a tenir en compte, ja que és l'únic que s'exposa al solvent. El valor s'ha fixat a 1.52 Å considerant una càrrega formal de -2. Per al metalls de transició com W, Mo, V, Fe i Co el radi utilitzat és de 1.26 Å. Aquests valors s'han agafat de la llibreria de dades atòmiques.⁶¹ Els àtoms interns com el P i Si, no és necessari un valor de radi acurat ja que no interacciona amb el solvent. La polaritzabilitat del material continu és governada per la constant dielèctrica del solvent, ϵ . Aquest valor serà 78.4 per a l'aigua, i 37.0 per a l'acetnitril. Sempre i que l'equació COSMO sigui estrictament correcte per a conductors, una funció escalar s'introdueix en els termes del solvent dielèctric. En l'expressió de l'energia total del sistema (solut + solvent), s'introdueix el factor

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x}$$

on x és un paràmetre empíric. Molts autors escullen $x = 0.5$ ^{41,43,62} mentre que altres agafen 0.0.⁶³ Nosaltres hem utilitzat el primer valor en els nostres càlculs. Pye i col.⁴⁴ va provar varis compostos iònics i neutre amb diferents superfícies abans comentades, obtenint diferències modestes de les energies de solvatació en molècules petites; no obstant, en sistemes grans difereixen notablement.

Ab initio (CASSCF i CASPT2)

L'últim programa que s'ha utilitzat al llarg d'aquesta tesis, generalment com a complement dels càlculs DFT, és el paquet de programes **MOLCAS**⁶⁴ La filosofia computacional del paquet de programes MOLCAS es basa en el desenvolupament de mètodes multiconfiguracionals. Per tant, tracta al mateix nivell de precisió estats altament degenerats, similars als produïts en estats excitats, o estats de transició de moltes reaccions químiques, com en estats diradicaloids, sistemes de metalls pesats, etc.

Per el càlcul dels POMs s'han utilitzat bases del tipus ANO-L (“*Large Atomic Natural Orbitals*”)⁶⁵ per els oxígens, heteroàtom, els hidrògens i els metalls paramagnètics, contractat [4s3p1d] per O, [4s3p]

per el P, [2s] per al H,⁶⁶ [5s4p3d1f] per al Co i Fe⁶⁷. Per al Vanadi i el molibdè s'han fet servir les bases LANL2DZ amb un ECP de Hay i Wat⁶⁸ amb 13 electrons de valència per al vanadi i 14 per el molibdè.

Referències i notes

- ¹ Hartree, D.R. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1928**, *24*, 328.
- ² Fock, V.A. *Z. Phys.*, **1930**, *15*, 126.
- ³ Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 2nd. edition. McGraw-Hill. New York, **1989**.
- ⁴ Meckler, A. *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 1750.
- ⁵ Møller, C. Plesset, M.S. *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 618.
- ⁶ Čížek, J. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4256. Čížek, J. *Adv. Chem. Phys.*, **1969**, *14*, 35. Čížek, J. Paldus, J. *Int. J. Quantum Chem.*, **1971**, *5*, 359.
- ⁷ a) Roos, B.O. Taylor, P.R. Siegbahn, P.E.M. *Chem. Phys.*, **1980**, *48*, 157; b) Roos, B.O. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1980**, *14*, 175.
- ⁸ Roos, B.O. en *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, (K.P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., **1987**, 399.
- ⁹ Huron, B. Rancurel, P. Malrieu, J.P. *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 5745.
- ¹⁰ Buenker, R.J. Peyerimhoff, S.D. *Theor. Chim. Acta*, **1974**, *35*, 33.
- ¹¹ a) Andersson, K. Malmqvist, P.-Å. Roos, B.O. Sadlej, A.J. Wolinski, K. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5483. b) Andersson, K. Malmqvist, P.-Å. Roos, B.O. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 1218. c) Andersson, K. Tesis Doctoral, Universidad de Lund, Suecia, **1992**.
- ¹² Roos, B. O.; Anderson, K.; Fulscher, M. P.; Serrano-Andres, L.; Pierlot, K.; Merchán, M.; Molina, V. *J. Molec. Struct. Theochem* **1996**, *388*, 257. Roos, B. O.; Anderson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245(2-3)*, 215. Khun, O.; Hachey, M. R. D.; Rohmer, M. M.; Daniel, C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322 (3-4)*, 199.
- ¹³ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley and Sons, 1999, 81 - 82.
- ¹⁴ Hohenberg, P. Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **1964**, *136*, 864.
- ¹⁵ a) Caballol, R. Solá, M. Química Teórica y Computacional, (J. Andrés, J. Beltrán, eds.), Publicacions de la Universitat Jaume I, 2000, 79. b) Chong, D.P. (ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, 1995. c) Foresman, J.B. Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2^a Ed., Gaussian Inc., 1996.
- ¹⁶ Kohn, W. Sham, L.J. *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.
- ¹⁷ Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

-
- ¹⁸ Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524; *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- ¹⁹ Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406.
- ²⁰ Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800.
- ²¹ Handy, N. C.; Cohen, A. *J. Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
- ²² Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865. Filatov, M.; Thiel, W. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 847. Filatov, M.; Thiel, W. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *62*, 603. Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Daku, L. M. L.; Hauser, A.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044110.
- ²³ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- ²⁴ Van Leeuwen, R.; Baerends, E. J. *Physical Review A*, **1994**, *49(4)*, 2421-2431.
- ²⁵ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ²⁶ a) Casida, M.E. en *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1, (D.P. Chong, ed.), World Scientific, 1995. b) Jamorski, C.; Casida, M. E.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5134. c) Bauernschmitt R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454. d) Bauernschmitt, R.; Häser, M.; Treutler, O. Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573. e) Casida, M.E. Jamorski, C. Casida, K.C. Salahub, D.R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4439.
- ²⁷ a) Gross, E.K.U. Kohn, W. *Adv. Quantum Chem.*, **1990**, *21*, 255. b) Bauernschmitt, R. Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 454. c) Bauernschmitt, R. Häser, M. Treutler, O. Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *264*, 573.
- ²⁸ Baker, J. Scheiner, A.S. Andzelm, J. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *216*, 380. Laming, G.J. Handy, N.C. Amos, R.D. *Mol. Phys.*, **1993**, *80*, 1121.
- ²⁹ Hehre, F. W. J. Radom, L. Schleyer, P. V. R. Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, 1986.
- ³⁰ Davidson, E.R. Feller, D. *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 681.
- ³¹ a) Dunning Jr., T.H. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007; b) Kendall, R.A. Dunning Jr., T.H. Harrison, R.J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 6796; c) Woon, D.E. Dunning Jr., T.H. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1358.
- ³² Almlöf, J. Taylor, P.R. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 4070.
- ³³ Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.

-
- 30 Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- ³⁴ Swart, M.; van Duijnen, P. Th.; Snijders, J. G. *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 79
- ³⁵ Maestre, J. M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Casañ-Pastor, N.; Gómez-Romero, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3444.
- ³⁶ Rohmer, M.-M.; Bénard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J. M.; Poblet, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1019.
- ³⁷ Born, M. *Z. Phys.* **1920**, *1*, 45.
- ³⁸ Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 351.
- ³⁹ Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- ⁴⁰ Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.
- ⁴¹ Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161.
- ⁴² a) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1993**, 799. b) Andzelm, J.; Kölmel, C.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9312. c) Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 2224. d) Klamt, A.; Jonas, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- ⁴³ Stewart, J. J. P. *QCPE Bull.* **1993**, *13*, 42.
- ⁴⁴ Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396.
- ⁴⁵ TURBOMOLE versió 5.6 i 6.0. The Quantum Chemistry group, University of Karlsruhe, Germany, **1988**.
- ⁴⁶ Connolly, M. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, *16*, 548. Connolly, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1118. Connolly, M. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *18*, 499.
- ⁴⁷ Gibson, H. D.; Scheraga, H. A. *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 1247. Gibson, H. D.; Scheraga, H. A. *Mol. Phys.* **1986**, *64*, 641.
- ⁴⁸ Kundrot, C. E.; Ponder, J. W.; Richards, F. M. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 402.
- ⁴⁹ Perrot, G.; Cheng, B.; Gibson, K. D.; Vila, J.; Palmer, K. A.; Nayeem, A.; Maigret, B.; Scheraga, H. A. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 1.
- ⁵⁰ Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1047. Silla, E.; Tuñón, I.; Pascual-Ahuir, J. L. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1077. Tuñón, I.; Silla, E.; Pascual-Ahuir, J. L. *Protein Eng.* **1992**, *5*, 715. Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tuñón, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127.
- ⁵¹ Borshch, S. A. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3116. Duclusaud, H.; Borshch, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2825. Bridgeman, A. J.;

-
- Cavligliasso, G. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 239. Poblet, J. M.; López, X.; Bo, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297, i les referències.
- ⁵² López, X.; Feranandez, J. A.; Romo, S.; Francois, J. P.; Kazansky, L.; Poblet, J. M. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1542.
- ⁵³ ADF 2003.01, 2004, 2005. Department of Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41. Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 322. Te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84. Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- ⁵⁴ Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Vol. 4. McGraw-Hill, New York, **1974**.
- ⁵⁵ Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- ⁵⁶ Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casañ-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749.
- ⁵⁷ 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**. Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2886.
- ⁵⁸ Bases de Gaussian per atoms del Li al Kr. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Triple zeta valence quality per àtoms del Li al Kr. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829
- ⁵⁹ Bases auxiliars per els àtoms de transició i el seu ús aproximat dels potencials de Coulomb. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- ⁶⁰ Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- ⁶¹ A survey of atomic data can be found in www.webelements.com.
- ⁶² Baldrige, K.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6622.
- ⁶³ Truong, T. N.; Stefanovich, E. V. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 253. Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.

- ⁶⁴ MOLCAS 5.4, Lund University; Sweden, 2001. Andersson, K.; Baryssz, M.; Bernhardsson, A.; Blomberg, M. R. A.; Carissan, Y.; Cooper, D. L.; Cossi, M.; Fleig, T.; Fülcher, M. P.; Gagliardi, L.; de Graaf, C.; Hess, B. A.; Karlström, G.; Lindh, R. Malqvist, P.-Å.; Neogràdy, P.; Olsen, J.; Roos, B. O.; Schimmelpfenning, B.; Schütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P.E.M.; Stålring, J.; Thorsteinsson, T.; Veryazov, V.; Wierzbowska, M.; Widmark, P.-O.
- ⁶⁵ K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, and B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87.
- ⁶⁶ Widmark, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 291.
- ⁶⁷ Pou Amerigo, *Theor. Chim. Acta*, **1995**, *92*, 149.
- ⁶⁸ Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

CAPÍTOL III

**Antecedents i estudi previ
amb anions mixtes de
Lindqvist que contenen
V/Mo/W**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL III

Antecedents i estudi previ amb anions mixtes de Lindqvist que contenen V/Mo/W

Durant els últims quinze anys, varis grups teòrics han establert que la química computacional pot donar un nou punt de vista en la comprensió de les propietats dels polioxometal·lats. Una de les finalitats de la química computacional és explicar fenòmens només parcialment compresos. La química computacional s'ha comprovat que pot ser una eina molt poderosa en l'anàlisi de sistemes químics. Varies tècniques han estat desenvolupades i plenament aplicades en l'estudi de sistemes químics des de molècules petites fins a sòlids extensos. No obstant, abans de realitzar qualsevol estudi és necessari saber quin és el mètode més idoni per els sistemes que volem estudiar. Moltes vegades s'utilitza un sistema similar però relativament més petit com a model. Els estudis preliminars ens sistemes models ens donen pautes per abordar després els sistemes més grans o més complexos. Per aquest motiu, a l'hora de racionalitzar les propietats redox del POMs hem agafat com a model un dels POMs més petits, o sigui, l'anió de Lindqvist de formula M_6O_{19} . En aquest sistema hem pogut realitzar càlculs *ab initio* que amb anions més grans és encara molt difícil o inabordable avui en dia.

En el present capítol, es presenta l'estudi de la primera reducció de l'anió de Lindqvist, $[VM_5O_{19}]^{9-}$, utilitzant varis mètodes computacionals a diferents nivells de càlcul, i comparant els resultats entre ells. El present capítol ens ha servit de model per a posteriors estudis realitzats en el nostre grup de química quàntica.

3.1. Introducció

La química computacional dels metalls de transició ha arribat a la seva maduresa, bàsicament, degut a la extensa acceptació dels mètodes basats en el funcional de la densitat (DFT). En els anys 1970, l'aproximació *ab initio* Hartree-Fock (HF) proporciona una punt de partida raonable per a l'estudi de molècules orgàniques de mida petita o mitjana i per a comprendre el mecanisme de reaccions entre molècules orgàniques petites. Uns anys més tard, la teoria de pertorbació de Møller-Plesset, la interacció entre configuracions, la teoria "couple-cluster" i altres mètodes donen una millor descripció quantitativa. Per a metalls de transició, l'error en el mètode HF, l'anomenada energia de correlació, és generalment massa gran. Part de l'energia de correlació pot ser introduïda usant mètodes DFT. Aquest mètodes aconseguixen reproduir fidelment estructures i energies d'enllaç amb esforços computacionals moderats. Moltes estructures organometàl·liques i polinuclears s'han descrit usant mètodes DFT.¹ Els estudis computacionals d'alt nivell en POMs només ha començat relativament tard, això es degut a una combinació de tres factors, la elevada mida dels polioxoanions, la presència de metalls de transició i l'alta càrrega negativa, fan que, a la pràctica, presentin limitacions computacionals. En els últims quinze anys, uns quants grups s'han especialitzat activament i han fet importants progressos en descriure i racionalitzar les propietats electròniques i magnètiques de POMs. El primer estudi a nivell HF va ser realitzat per Marc Bénard i col.² Posteriorment els investigadors han preferit usar mètodes DFT, tal i com implementa el paquet de programes ADF.³ També s'han realitzat alguna càlculs d'heteropolianions mitjançant la metodologia extended Hückel.⁴

Una de les propietats més característiques dels POMs és que la seva identitat queda preservada en el procés de reducció d'un o més electrons, al ser capaç de ser reduïts diverses vegades preservant la seva integritat estructural amb només subtils canvis en la seva geometria. A finals dels anys 60, C. Tourné i G. Tourné van estudiar com la substitució podia afectar les propietats dels POMs.⁵ Quan un W^{VI} o un

Mo^{VI} és substituït per un, o més metalls de transició com V^{V} , Nb^{V} o Ti^{IV} , les propietats redox dels POMs experimenten una gran variació que són racionalment caracteritzades experimentalment⁶ i teòricament.⁷ L'electroquímica i l'espectroscòpia EPR han ajudat a determinar la localització o deslocalització dels electrons metàl·lics en els HPAs reduïts. Per exemple, Hervé i col.⁶ van determinar en la reducció electroquímica dels anions XMo_2VW_9 i XMoV_2W_9 (on X = Si, P) que els centres de V són els primers en reduir-se. No obstant, per a l'anió PMoV_2W_9 , els autors assignen la primera reducció al procés $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$. L'estudi teòric de la reducció comença amb l'anió SiVW_{11} on s'obté l'espècie marró $\text{SiV}^{\text{VI}}\text{W}_{11}$, indicatiu que s'està reduint el vanadi, en comptes de formar-se l'heteropoli "blue", SiVW_{11}e , en el que l'electró es deslocalitza en els àtoms de tungstè.⁸ El mateix passa en la segona reducció del SiMoV_2W_9 i la tercera del SiV_3W_9 , l'ió vanadi es redueix abans que els àtoms de tungstè. Els compostos de vanadi en general tenen una química rica i complicada. Els polioxometal·lats que contenen vanadi han estat l'objecte d'interès degut a les seves grans aplicacions electro-, foto-, i termo-òptiques, i potencials nanocomplexes de sòlids moleculars.⁹⁻¹³ La barreja de valència $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{V}}$ en el clúster produeix unes propietats magnètiques inusuals.¹⁴ Experimentalment, en general quan un complex heteropoli "blue" conté un nombre parell d'electrons deslocalitzats, els espins estaran sempre completament aparellats. Inicialment aquest comportament va ser atribuït al seu fort acoblament antiferromagnètic¹⁵, però més recentment, s'ha vist teòricament que en realitat correspon a una combinació de repulsió electrònica i deslocalització electrònica on només pot estabilitzar-se l'estat singlet.¹⁶

Un dels POMs pioners amb elevat nombre d'àtoms de tungstè i molibdè va ser abordat en les dècades passades.¹⁷ Una de les estratègies usades durant els últims anys per a determinar les característiques d'aquesta família de clústers ha estat incorporar unitats en l'estructura inicial. Un d'aquests clústers determinat per Hill i col.¹⁸ en la meitat dels 90 és el complex derivat de l'anió de Keggin amb fórmula $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ que es redueix fins a vuit vegades. L'estructura electrònica d'aquest polioxoanió va ser caracteritzada per Maestre i col. a finals dels 90 amb càlculs DFT aplicant el funcional BP.¹⁹ Aquest autors van arribar a la conclusió que sis dels vuit electrons es deslocalitzaven entre els centres de Mo, mentre que els altres dos

electrons es localitzaven en els dos centres de V. A més a més, van trobar que aquesta localització produïa un fort acoblament ferromagnètic, on els seus moments d'espín s'alineen paral·lelament. Recentment Rodríguez-Forteza²⁰ desmentia que existís acoblament entre els centres V, en trobar-se bastant allunyats. Generalment, la metodologia DFT descriu prou bé les estructures electròniques dels POMs. No obstant, López i col.²¹ van mostrar que el mètode DFT/BP fallava en descriure la distribució electrònica dels electrons d entre els diferents centres metàl·lics (V i Mo) en el clúster $[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{VO})_4]^{5-}$, sintetitzat per Xu i col.²² que es redueix fins a deu vegades. El funcional BP86 prediu una distribució 6(V)/4(Mo) mentre que els càlculs portats a terme a nivell CASSCF i a nivell DFT/B3LYP prediuen una configuració 8(V)/2(Mo), més d'acord al repartiment.

En els inicis de la realització de la present tesi, vaig realitzar un estudi usant diversos mètodes computacionals amb estructures simples. L'isopolianió més petit i altament simètric resultat de la fusió de sis octàedres units per el vèrtex és l'estructura de Lindqvist, de fórmula general $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^n$. En aquest anió un dels àtoms d'oxigen es troba enllaçat a sis centres metàl·lics. El primer anió d'aquest tipus, $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, va ser determinada per Lindqvist i col.²³ En ser un dels polioxometal·lats més simples s'ha utilitzat per a portar a terme l'estudi de l'efecte de la reducció utilitzant diferents mètodes teòrics. S'ha demostrat durant anys que la teoria del funcional de la densitat dona estructures optimitzades amb molt bona concordança amb els valors experimentals.^{24, 25, 26} No obstant, a l'hora de determinar correctament l'estat fonamental d'estats pròpiament multiconfiguracionals amb un mètode monodeterminantal s'ha observat que es poden obtenir resultats erronis.

3.2. Derivats de vanadi en anions de Lindqvist

Primerament centrarem la nostra atenció en els anions de Lindqvist totalment oxidats, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{VMo}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ i $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. Després passarem a l'estudi de la primera reducció dels anions monosubstituïts. La presència de l'àtom de vanadi fa que existeixin dos possibles vies en la reducció de la molècula, quan l'electró "extra" es localitza en el àtom de vanadi o es deslocalitza entre els àtoms de Mo o W. Segons els treballs realitzats prèviament tant de

tipus experimentals com computacionals, demostren que l'electró afegit es localitza en l'àtom més electronegatiu, o sigui, en principi la localització en l'àtom de V és més favorable que la deslocalització en els àtoms metàl·lics veïns.¹¹

Descripció electrònica dels anions totalment oxidats: $[M_6O_{19}]^{2-}$ i $[VM_5O_{19}]^{3-}$ on $M = Mo^{VI}$ o W^{VI}

Les estructures de Lindqvist es basen en un conjunt de sis octàedres MO_6 , distribuïts en els vèrtexs i compartint un vèrtex comú. L'estructura resultant exhibeix una simetria O_h en anions amb un únic metall, M_6O_{19} , on totes les posicions dels metalls són equivalent. En les estructures de Lindqvist existeixen tres tipus diferents d'enllaços metall-oxigen associats als tres oxígens diferent que hi ha: l'oxigen central, l' O_c forma sis enllaços metall-oxigen amb tots sis metalls que l'envolten; els oxígens enllaçats a dos ions que els anomenarem oxígens pont O_b ; i els oxígens terminals (O_t), enllaçats a un únic àtom de metall.

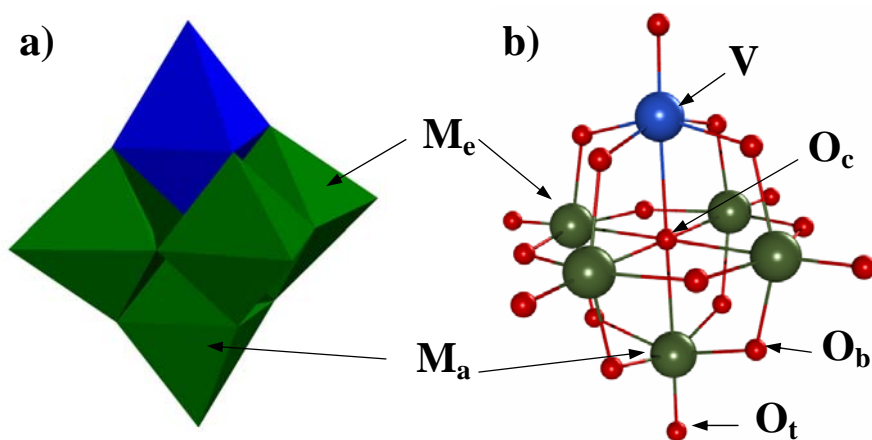


Figura 3.1. Representació polièdrica (a) i, en boles i bastons (b) de l'anió $[VW_5O_{24}]^{n-}$. On també s'indiquen les diferents classes d'àtoms d'oxigen en: oxigen octaèdric (O_c), oxigen pont (O_b) i oxigen terminal (O_t).

Amb la substitució d'un àtom de Mo^{VI} o W^{VI} per un àtom de V^V , s'obté l'anió VM_5 ($M = Mo$ o W) reduint-se la simetria de l'anió

d'O_h a C_{4v}. En l'anió VM₅O₁₉ es poden diferenciar entre dos tipus de metalls, els quatre metalls veïns a l'àtom substituït que es troben en posició equatorial, M_e, i un àtom en posició axial, M_a, contrari a l'àtom de vanadi (figura 3.1).

Si comparem les geometries resultants obtingudes amb els diferents mètodes (taula 3.1) amb les dades experimentals, en general, es troba que les geometries LDA i GGA són millors que les obtingudes a nivell HF. Aquest últim mètode sobreestima les distàncies entre el metall i el lligand (M-L), com a conseqüència de les deficiències inherents en el tractament de la correlació electrònica. Per altre banda, en general, les geometries calculades a nivell LDA tendeixen a sobreestimar les distàncies d'enllaç. No obstant, les desviacions LDA són més petites que amb el mètode HF. Les geometries experimentals són ben reproduïdes amb bases de mida mitjana i amb funcionals GGA amb baix cost computacional. Amb el funcional d'intercanvi i correlació BP86, es redueix la desviació mitjana de les distàncies M-L en relació a les HF. La distància M=O segueix sent lleugerament superior al valor experimental, amb una desviació de només 0.03 Å. En general, els càlculs DFT reproduïxen la geometria acceptablement bé, amb l'excepció de les distàncies M=O_t, que sistemàticament són més llargues que les distàncies experimentals. Una comparació sistemàtica entre les geometries experimentals i teòriques de diferents heteropolianions amb estructures de Keggin i Wells-Dawson, amb el funcional BP86 presenten una desviació de la distància M=O_t al voltant dels 0.05 Å.⁸ En estructures més petites, com les que aquí es presenten, [M₆O₁₉]²⁻ (M = Mo i W) o [W₁₀O₃₂]⁴⁻, aquesta desviació és més petita, (~0.03 Å).²⁷ Per als anions de Lindqvist altament carregats es reproduïx la geometria experimental de manera menys precisa, probablement produït pels grans efectes que provoquen el camp cristal·lí, ja que els polioxoanions només existeixen en fases condensades. Aquests efectes van ser estudiats, primer per Bénard i col.,²⁸ on van introduir l'efecte del camp cristal·lí mitjançant càrregues formals al voltant del POM. Posteriorment, López i col.²⁹ van estudiar l'efecte del solvent com un continu. En aquest estudi es comparaven els resultats obtinguts entre els anions amb diferent càrrega calculats de forma aïllada i amb el solvent, arribant a la conclusió que la qualitat dels resultats depenia de la càrrega de l'anió, *q*, i de la mida del clúster que la podem aproximar pel nombre de centres metàl·lics, *m*. Quan la relació *q/m* era superior a 0.8, els càlculs DFT de l'anió aïllat fallaven

en la descripció de l'estructura electrònica així com la diferència entre la banda oxo i la banda metàl·lica. Així, a mesura que la relació q/m del POM augmenta, la reproducció de la geometria i de l'estructura electrònica és menys precisa. A part, la introducció de l'intercanvi exacte (intercanvi HF) en l'energia del funcional (anomenat com B3LYP) pot millorar lleugerament les geometries però a un cost computacional major que amb els funcionals GGA.

La presència del vanadi en l'estructura genera una petita distorsió com a conseqüència de la disminució en la simetria del clúster a C_{4v} reflectida en l'angle W_eO_cV , que es troba al voltant dels 88° . Acompanyada d'una lleugera disminució en la distància $V-O_t$, a 1.684 \AA , si la comparem respecta a la $W-O_t$.

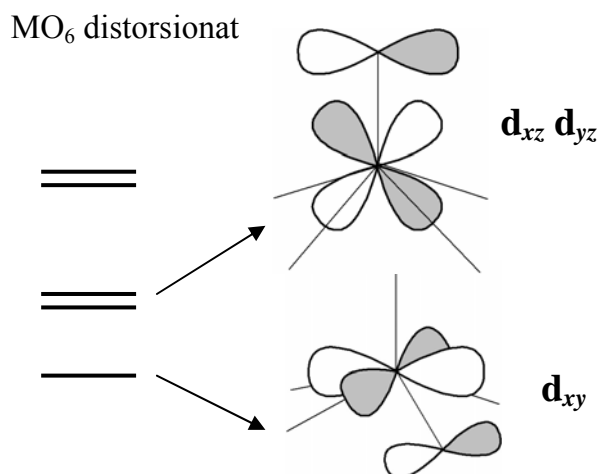
Taula 3.1. Paràmetres estructurals calculats dels anions $XM_5O_{19}^{n-}$ on $X = Mo, W$ o V i $M = Mo, W$. Les distàncies són en angstroms i els angles en graus.

XM_5	mètode	M-O _c	M-O _b	M-O _t	XO _c M
Mo₆	HF	2.354	1.908	1.646	90
	BP86	2.334	1.955	1.729	90
	B3LYP	2.368	1.943	1.705	90
	raig-X^{a)}	2.312-2.324	1.88-1.96	1.671-1.678	90
W₆	HF	2.368	1.922	1.678	90
	BP86	2.337	1.942	1.730	90
	B3LYP	2.388	1.954	1.726	90
	raig-X^{b)}	2.33	1.92	1.69	90
V₆	BP86	2.231	1.900	1.684	90
VMo₅	HF	2.285	1.887	1.537	88.5
	BP-GTO	2.347	1.918	1.623	
	BP-STO	2.363	1.918	1.626	88.0
	B3LYP	2.336	1.911	1.603	88.3
	raig-X^{c)}	2.337	1.912	1.634	
VW₅	HF	2.320	2.035	1.533	
	BP-GTO	2.361	1.915	1.688	87.7
	BP-STO	2.387	1.920	1.619	87.9
	B3LYP	2.383	1.912	1.622	87.7
	raig-X^{d)}	2.296	1.964	1.67	

a) Valors extrets de la referència 30. b) Valors extrets de la ref. 31. c) Valors extrets de la ref. 32. d) Valors extrets de la ref. 33.

En absència de metalls paramagnètics, els POMs, en general, tenen una estructura electrònica bastant simple, composta d'un conjunt d'orbitals doblement ocupats, on els orbitals més elevats d'energia es troben deslocalitzats en els lligands oxo, i un conjunt d'orbitals desocupats que corresponen al conjunt d'orbitals d dels metalls que formen un antienllaç amb els corresponents orbitals dels àtoms d'oxigen. Aquests conjunts d'orbitals virtuals es troben perfectament separats dels orbitals ocupats. (figura 3.2).²⁴ El conjunt d'orbitals doblement ocupats els anomenarem com a *banda oxo*, i el conjunt d'orbitals deslocalitzats majoritàriament en els àtoms de Mo o W com a *banda metàl·lica*, (o de molibdè o de tungstè depenent del metall que predomina en el complex). Cal precisar que aquests conjunts d'orbitals no conformen una banda en el sentit estricta de la paraula, especialment quan es tracta d'anions de mida petita o mitjana que se són que es discuteixen en la present tesis. No obstant, fem servir aquest terme ja que és pràctic a l'hora de classificar els orbitals.

Els ions metàl·lics es troben coordinats a sis lligands amb una coordinació aproximadament octaèdrica. En conseqüència, els cinc orbitals $d(M)$ es divideixen en dos subgrups, els orbitals t_{2g} , i a energies més altes, els orbitals e_g . Degut a que els metalls en el POM es troben en estats d'oxidació elevats, fan dels orbital t_{2g} els més interessants d'aquests clústers. Dins de la molècula, les unitats octaèdriques MO_6 es deformen lleugerament perdent la simetria puntual octaèdrica, com a conseqüència, els orbitals d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} són desestabilitzats de manera diferent depenent de l'efectivitat de la interacció antienllaçant amb els orbitals p dels lligands oxo. La interacció antienllaçant entre els orbitals d_{xz} i d_{yz} i el corresponent orbital p de l'oxigen terminal és més important, ja que la distància $M=O$ és la més curta i l'orientació és la més favorable. Conseqüentment, el LUMO en els POMs sempre és una combinació entre els orbitals d_{xy} dels metalls i els orbitals p dels àtoms d'oxigen pont. Un fet similar succeeix amb els orbitals $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} .



Els orbitals *d* dels sis metalls que componen l'anió M₆ es barrejaran entre sí depenent de la simetria i de l'efectivitat antienllaçant amb els oxígens que l'envolten, ja que provocaran una major o menor estabilització dels orbitals. En el cas dels isopolianions que contenen només un metall, M₆O₁₉, la barreja serà molt gran contribuint tots per un igual en cada un dels orbitals, tal com es mostra en la representació 3D de l'orbital LUMO en la figura 3.2.

Els POMs són fàcilment reduïbles en solució ja que el LUMO (el primer orbital desocupat), té caràcter de no enllaç que pertany a l'orbital *d_{xy}*, que és sempre molt baix en energia. La diferència entre aquestes bandes varia segons els metalls que componen el sistema i del mètode que s'utilitza. Aquesta diferència entre la banda oxo i la banda metàl·lica ens dóna una idea aproximada de la facilitat que té l'anió per a reduir-se i de l'estabilitat que té l'anió. En la taula 3.2 es mostra les diferències HOMO-LUMO dels anions Mo₆, W₆ i V₆ utilitzant varis mètodes computacionals. En realitat, l'anió V₆ no existeix com a tal, simplement s'ha calculat per mostrar que el primer orbital desocupat (LUMO) es troba energèticament més proper a la banda oxo que en l'anió Mo₆, i els orbitals *d_{xy}* dels ions Mo⁶⁺ estan per sota dels orbitals del metall en l'homòleg tungstat (W₆).

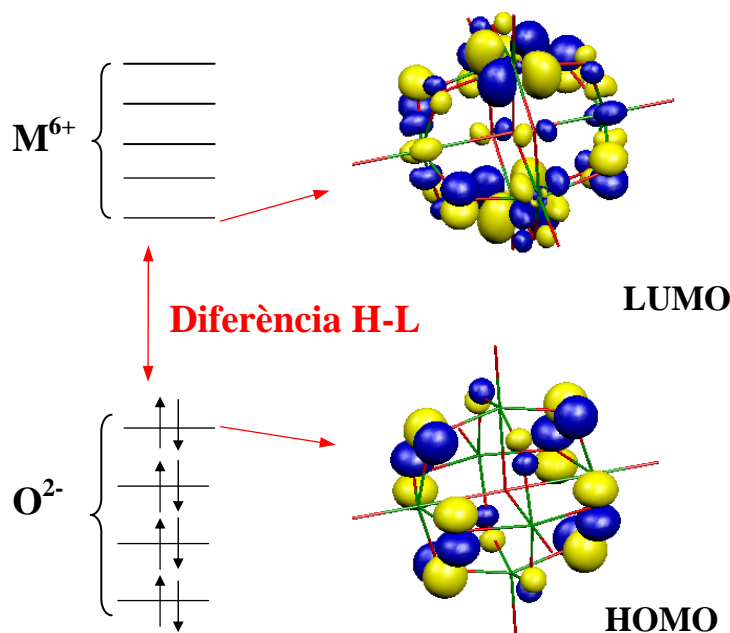


Figura 3.2. Esquema pels orbitals moleculars frontera de l'anió de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$ on $M = W$ o Mo . La separació entre la banda metàl·lica, M^{6+} , i la banda oxo, O^{2-} , representa la diferència HOMO-LUMO, i s'adjunta una representació 3D dels orbitals frontera de l'anió $[W_6O_{19}]^{2-}$ amb el funcional BP86.

El mètode HF sembla exagerar la diferència HOMO-LUMO, amb un valor de 11.2 (Mo) i 12.2 eV (W); que si fos verídica, seria impossible produir-se la reducció dels anions molibdat i tungstat ja que s'hauria d'aplicar una energia molt elevada. Mentre que amb els funcionals GGA i híbrids aquesta diferència és inferior. Exactament, amb els funcionals GGA les diferències HOMO-LUMO dels dos anions Mo_6 i W_6 són de 2.5 i 3.4 eV, respectivament. Aquestes diferències són majors si utilitzem el funcional híbrid B3LYP, sent de 3.9 i 4.6 eV, respectivament (taula 3.2).

Taula 3.2. Diferències d'energia (en eV) entre l'últim orbital doblement ocupat (HOMO) i el primer orbital virtual (LUMO) dels anions Mo_6 , W_6 i V_6 utilitzant varis mètodes computacionals, HF i DFT.

Mètode	Diferència H-L		
	Mo_6	W_6	V_6
RHF	11.2	12.2	
BP86 (STO)	2.5	3.4	2.2
B3LYP	3.9	4.6	

Segons els resultats obtinguts amb els anions M_6 totalment oxidats, sembla coherent que el LUMO del corresponent VMo_5 o VW_5 hagi de predominar els orbitals d del vanadi. També ens dona una idea de la barreja que es produirà entre els orbitals V/Mo o V/W en els anions vanadomolibdats o vanadotungstats, ja que segurament els orbitals d dels àtoms de molibdè es trobaran molt més barrejats amb els orbitals del vanadi en trobar-se més propers energèticament que no pas amb els orbitals dels àtoms de tungstè.

Tal com es mostra en la figura 3.3, a nivell DFT obtenim una estructura electrònica on el primer orbital que trobem just després de la banda oxo és l'orbital d_{xy} de l'àtom de vanadi. Per damunt d'aquest orbital ens apareix el primer orbital virtual deslocalitzat majoritàriament en els àtoms de Mo o W. Més amunt ben separats energèticament dels orbitals d_{xy} (Mo o W) tenim l'orbital d_{xz} i d_{yz} de l'àtom de vanadi. A nivell RHF obtenim una descripció electrònica on els dos primers orbitals es troben localitzats en l'àtom de V, sent més estables que el primer orbital deslocalitzat en els àtoms de Mo o W. Aquesta estructura no sembla ser la correcta si ens fixem amb les dades experimentals que prediuen una primera reducció de V^{V} a V^{IV} , i en una segona reducció es forma l'heteropoli "blue". En canvi, la interpretació de la configuració electrònica obtinguda a nivell RHF desprèn la possibilitat d'una segona reducció en l'àtom de vanadi.

Com que el primer orbital desocupat és l'orbital $d_{xy}(\text{V})$, la separació H-L dels anions VMo_5 i VW_5 , que es presenten en la taula 3.3, quasi no varien entre els anions molibdat i tungstat, i, amb l'excepció dels valors RHF, aquestes diferències són molt similars a l'obtinguda en l'anió V_6 . Amb els funcionals GGA la diferència H-L es

troba al voltant dels 2.3-2.6 eV, lleugerament inferiors que els valors obtinguts amb el funcional híbrid B3LYP, que és d'uns 4 eV.

Taula 3.3. Diferències d'energia (en eV) entre l'últim orbital doblement ocupat (HOMO) i el primer orbital virtual (LUMO) dels anions VMo_5 i VW_5 .

Mètode	VMo_5	VW_5
RHF	11.4	12.8
BP86-GTO	2.3	2.4
BP86-STO	2.4	2.6
PW91	2.4	2.5
B3LYP	3.8	4.0

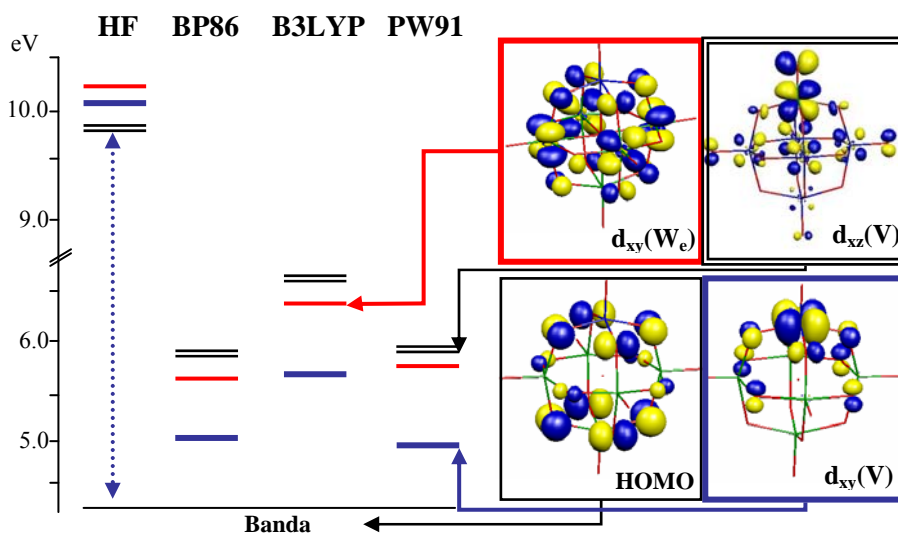


Figura 3.3. Esquema dels primers orbitals moleculars de l'anió de Lindqvist $[\text{V}^{\text{V}}\text{W}_5\text{O}_{19}]^{2-}$. Es representa en blau l'orbital de no enllaç localitzat en l'orbital $d_{xy}(\text{V})$, en negre els orbitals antienllaçants, $d_{xz}(\text{V})$ i $d_{yz}(\text{V})$; i en vermell el primer orbital desocupat amb major participació dels àtoms de W, $d_{xy}(\text{W}_e)$. En el cas de l'anió VMo_5 l'esquema és molt similar, la única diferència recau en les energies dels orbitals centrats en els àtoms de Mo que es troben més estabilitzats energèticament quedant més propers als orbitals $d(\text{V})$.

Si ens guiem dels valors anterior de la taula 3.3, semblen indicar que el primer metall en reduir-se hauria de ser l'àtom de V. No obstant, en tots dos casos, el primer orbital deslocalitzat en l'àtom de Mo o W es troba molt proper a l'orbital $d_{xy}(V)$, i podria existir una competència entre la localització i la deslocalització en els cinc àtoms de molibdè o tungstè en afegir un electró “extra”.

Estudi de la primera reducció en l'anió $[VM_5O_{19}]^{3-}$ ($M = Mo$ i W)

En aquest apartat es presenta un estudi exhaustiu de la primera reducció de l'anió de VM_5 on $M = Mo$ o W . Per a dur-lo a terme, s'han determinat els possibles estats excitats més estables i l'estat fonamental de cada un dels anions usant diferents nivells de càlcul. D'aquesta manera determinarem l'estabilitat relativa entre les espècies reduïdes, en la que es localitza l'electró “extra” en l'àtom de vanadi i en la que es deslocalitza entre els àtoms de Mo o W.

Taula 3.4. La diferència d'energia entre la reducció en l'àtom de V o en els cinc àtoms de Mo o W (en kcal mol⁻¹) de l'anió $[VM_5O_{19}]^{3-}$ on $M = Mo$ o W .

Mètode	Estabilitat Relativa ^{a)}	
	VMo₅	VW₅
ROHF ^{b)}	+93	+131
B3LYP ^{b)}	+20	+34
BP86 (GTO) ^{b)}	+7	+18
BP86 (STO) ^{c)}	+6	+18
CASSCF	+17	+31
CASPT2	+10	+30

- a) Representen les diferències d'energia entre la reducció en l'àtom de vanadi i els cinc àtoms de molibdè o tungstè.
b) S'han obtingut utilitzant bases GTO (Orbitals Tipus Gaussian).
c) S'han obtingut utilitzant bases STO (Orbitals Tipus Slater).

En la taula 3.4 es mostren les diferències d'energia entre la reducció en l'àtom de vanadi i en els cinc àtoms de molibdè o tungstè. Les energies positives signifiquen que en tots els casos l'electró prefereix la localització en l'àtom de V. Es comparen els resultats obtinguts a nivell ROHF i CASPT2 amb els obtinguts a nivell DFT

amb els funcionals BP86, PW91 i B3LYP. La funció de referència CASSCF s'ha construït a partir d'un CAS mínim que conté dos orbitals, un orbital no enllaçant de l'àtom de V, $d_{xy}(V)$, i un orbital molecular que és una combinació dels cinc orbitals d_{xy} dels àtoms de Mo o W. La optimització de cada un dels estats ha estat portada a terme a través del mètode SA ("State Average"). En el mètode SA s'optimitzen els orbitals fent un promig dels estats implicats.

L'estat fonamental que s'obté utilitzant qualsevol del mètodes utilitzats és l'estat on l'electró es localitza en l'àtom de V (taula 3.4), reproduint correctament el comportament experimentalment on la primera reducció es produeix en l'àtom V. A més a més, la major diferència d'energia en els anions VW_5 respecte als anions VMo_5 descriu la major diferència d'electronegativitat que existeix entre els àtoms de V i de W que entre els àtoms de V i de Mo. Aquest fet també s'observa en la densitat d'espí de la taula 3.5, que són lleugerament menors en l'anió VMo_5 que en l'anió VW_5 .

Taula 3.5. La densitat d'espí per a alguns dels àtoms en anions $[VM_5O_{19}]^{4-}$ on $M = Mo$ o W .

VM_5	mètode	centre reduït	V	M_a	M_e
VMo_5	BP86 (STO)	V	0.89	0.01	0.03
	BP86 (STO)	Mo	-0.03	-0.06	0.19
	CASSCF	V	0.97	0.0	0.0
	CASSCF	Mo	0.0	0.0	0.39
VW_5	BP86 (STO)	V	0.99	0.00	0.02
	BP86 (STO)	W	-0.03	-0.02	0.20
	CASSCF	V	0.88	0.0	0.0
	CASSCF	W	0.0	0.0	0.39

Si ens centrem primerament amb els resultats obtinguts dels càlculs puntuals a nivell RHF, l'estat més estable de l'anió VMo_5 és un estat amb simetria 2B_1 , estat que resulta quan l'electró es localitza en l'orbital d_{xy} de l'àtom de vanadi. L'obtenció d'aquest estat com a estat fonamental era d'esperar, ja que en l'estructura electrònica de l'anió VMo_5 l'orbital $d_{xy}(V)$ és el primer orbital desocupat que trobem immediatament després de la banda oxo (esquema 3.2). En deixar relaxar la geometria de l'anió reduït l'estat fonamental passa a ser

l'estat amb simetria 2E , estat localitzat en el àtom de V però l'electró extra es col·loca en l'orbital d_{xz} o d_{yz} . Com que no hem introduït cap correlació electrònica de cap mena, provoca un augment en la distància V-O_t que s'allarga 0.5 Å respecte l'oxidat de 1.54 Å, fet que produeix una disminució de l'efecte antienllaçant entre l'orbital d_{xz} o d_{yz} i l'orbital p de l'àtom d'oxigen terminal. A nivell RHF, el primer estat que correspon a que l'electró es deslocalitzi en els molibdèns o tungstèns, 2A_2 , es troba a unes 93 i 131 kcal mol⁻¹ (4.0 i 5.7 eV) respectivament, respecte de l'estat fonamental, 2E .

Quan s'introdueix la correlació electrònica, en general, les diferències d'energia entre l'estat més estable i els estats excitats disminueixen significativament. S'observa una forta estabilització de l'estat 2A_2 en el que l'electró està deslocalitzat en els metalls equatorials quedant a uns 6-7 kcal mol⁻¹ (0.3 eV) per al molibdat i 17 kcal mol⁻¹ (0.7 eV) per al tungstat amb el funcional BP86. Amb el funcional híbrid B3LYP, les diferències augmenten a 20 i 34 kcal mol⁻¹ (0.9 i 1.5 eV). Els altres estats localitzats en el vanadi queden bastants propers, sent els primers a reduir-se molt abans que els altres estats centrats en els àtoms de Mo. Els resultats obtinguts s'aproximen prou bé als obtinguts prèviament per el nostre grup amb els anions de Keggin a nivell DFT, on la diferència entre la localització o deslocalització de l'electró extra en l'anió SiM₁₁V és molt similar a la obtinguda amb els anions de Lindqvist, VM₅, que es troba al voltant de les 20 kcal mol⁻¹ (0.9 eV) (M = W) i unes 5 kcal mol⁻¹ (M = Mo) (0.2 eV).⁸ La introducció de la correlació dinàmica (CASPT2) no produeix grans canvis significatius en la diferència entre la reducció en l'àtom de vanadi i en els cinc àtoms de Mo o W, unes 10 kcal mol⁻¹ (0.4 eV) (M = Mo) i 30 kcal mol⁻¹ (1.3 eV) (M = W). Els resultats a nivell CASPT2 queden entremig dels valors obtinguts a nivell BP86 i B3LYP. Els funcionals GGA subestimen lleugerament la diferència entre l'estat fonamental i el primer estat deslocalitzat en els àtoms de Mo o W obtenint-se diferències menors. Aquesta diferència també es veu reflectida en la densitat d'espí (taula 3.5), on és major la localització de l'electró en els càlculs CASSCF que no pas utilitzant el funcional BP86. En canvi, a nivell B3LYP s'obtenen diferències més similars a les obtingudes a nivell CASPT2. Encara que aquestes són més similars en l'anió VW₅ que en l'anió VMo₅. En resum podem dir que els càlculs DFT descriuen prou bé les propietats redox de polioxoanions. Al llarg

d'aquesta tesi s'ha emprat fonamentalment el funcional BP amb bases de tipus Slater.

Referències i notes

- ¹ Davidson, E. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 351.
- ² Laidlaw, W. G.; Bénard, M. *J. of Comp. Chem.*, **1987**, *8*(5), 727-735.
- ³ Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391 i les referències.
- ⁴ Jansen, S. A.; Singh, D. J.; Wang, S-H. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 146. Wang, S-H.; Jansen, S. A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2130. Wang, S-H.; Jansen, S. A.; Singh, D. J. *J. Cat.* **1995**, *154*, 137.
- ⁵ Tourné, C.M.; Tourné, G.F.; Malik, S.M.; Weakley, T.J.R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3875
- ⁶ Cadot, E.; Fournier, M.; Teze, A.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 282
- ⁷ López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574.
- ⁸ Lopez, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749.
- ⁹ Bi, L. -H.; Li, B.; Wu, L. -X. *Journal of Coordination Chemistry*, **2009**, *62*(4), 531 - 539
- ¹⁰ Xu, Z., -H.; Liu, J.; Wang, E. -B.; Qin, C.; Wu, Q.; Shi, Q. *J. of Molec. Struct.* **2008**, *873*, 41-45
- ¹¹ Harmalkar, S. P.; Leparulo, M. A.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105* (13), 4286-4292.
- ¹² Butler, A.; Clague, M. J.; Meister, G. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625.
- ¹³ (a) Yamase, T.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307-325. (b) Liu, S. Q.; Kurth, D. G.; Mohwald, H.; Volkmer, D. *Adv. Matter.* **2003**, *14*, 225-271.
- ¹⁴ Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239-271.
- ¹⁵ (a) Kozik, M.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2748. (b) Kozik, M.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3159. (c) Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1697. (d) Kozik, M.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7604. (e) Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10384.
- ¹⁶ (a) Borshch, S. A.; Bigot, B. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 398. (b) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *Chem. Phys.* **1995**, *195*, 1. (c) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *Chem. Phys.* **1995**, *195*, 17. (d) Borrás-Almenar, J.

-
- J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *Chem. Phys.* **1995**, *195*, 29.
- ¹⁷ Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A.; Pope, M. T. *Polyoxometal-late Molecular Science*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003.
- ¹⁸ Chen, Q.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2403.
- ¹⁹ Maestre, J. M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3444.
- ²⁰ Rodríguez-Fortea, A.; de Graaf, C.; Poblet, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 88.
- ²¹ López, X.; de Graaf, C.; Maestre, J. M.; Bénard, M.; Rohmer, M. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 856.
- ²² Xu, Y.; Zhu, H.-G.; Cai, H.; You, X.-Z. *Chem. Commun.* **1999**, 787.
- ²³ Lindqvist, I. *Arkiv Kemi* **1952**, *5*, 247.
- ²⁴ Poblet, J. M.; López, X.; Bo, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297.
- ²⁵ Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G. *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 143-159.
- ²⁶ (a) López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Sarasa, J. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2634-2638 (b) Maestre, J. M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Daul, C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1883. (c) López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9571. (d) Maestre, J. M.; Sarasa, J. P.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3071. (e) Kholdeeva, O. A.; Trubitsina, T. A.; Maksimovskaya, R. I.; Golovin, A. V.; Neiwert, W. A.; Kolesov, B. A.; Lopez, X.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2284.
- ²⁷ Bridgeman, A.; Cavigliasso, G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6114.
- ²⁸ Rohmer, M. -M.; Bénard, M.; Blaudeau, J. -P.; Maestre, J. M.; Poblet, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1019.
- ²⁹ López, X.; Fernández, J. A.; Romo, S.; Paul, J. F.; Kazansky, L.; Poblet, J. M. *J. Comp. Chem.*, **2004**, *25* (12), 1542-1549
- ³⁰ Allock, H. R. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 12. H. R. Allcock, E. C. Bissell, and E. T. Shawl, *J. Am. Chem. Soc.* *94*, 8603 (1972).
- ³¹ Fuchs, J.; Freiwald, W.; Hartl, H. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1978**, *34*, 1764.
- ³² Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int.* **1990**, Ed. 30, 34.
- ³³ Huang, W.; Todaro, L.; Francesconi, L. C.; Polenova, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5928.

CAPÍTOL IV

Estudi de l'espectre electrònic de polioxoanions amb estructures d'Anderson

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS
AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9
Susana Romo del Amo
ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL IV

Estudi de l'espectre electrònic de polioxoanions amb estructures d'Anderson

Un dels factors claus en la determinació i caracterització d'un polioxometal·lat és la determinació dels seu espectre electrònic. Determinar computacionalment l'espectre electrònic de molècules relativament grans, com és el cas dels polioxoanions, és encara un desafiament i encara està lluny de ser una de tasca rutinària. Per això, s'ha iniciat l'estudi amb sistemes petits que contenen un àtom paramagnètic en la seva estructura, com és el cas dels anions d'Anderson amb fórmula $[XMo_6O_{24}H_6]^{n-}$, on $X = Cr^{3+}, Fe^{2+,3+}, Co^{2+,3+}$. S'ha analitzat l'estructura electrònica a nivell DFT, TD-DFT i també amb mètodes pertorbatius de segon ordre com el CASPT2. Els càlculs amb DFT estàndard tendeixen a estabilitzar molt més els estats de baix espí, mentre que el TD-DFT dona una descripció prou correcta tant de l'estat fonamental com dels estats excitats, obtenint-se resultats comparables als aconseguits a nivell CASPT2 però a un cost computacional significativament més baix.

4.1. Introducció

El nostre grup ha demostrat que és factible a partir de les eines de la química computacional l'estudi de propietats químiques de POMs completament oxidats o amb un nombre baix d'electrons en orbitals *d* dels metall. No obstant, la interpretació de l'estructura electrònica esdevé més complicada quan els ions metàl·lics són reemplaçats per metalls amb estats d'oxidació baixos. Existeix una llarga família de polioxoanions que contenen un o varis metalls de transició en estats d'oxidació baixos que en conseqüència tindran electrons *d*. Els derivats de metalls de transició són especialment interessants degut a les seves aplicacions en catàlisi i en magnetisme molecular. Les interaccions entre electrons deslocalitzats i localitzats en complexos "heteropoly blue" amb metalls paramagnètics han estat exhaustivament tractats per Baker, Casañ-Pastor, Coronado i col.¹ amb mesures de susceptibilitat magnètiques i estudis RMN. Històricament, les primeres mesures de susceptibilitats d'espècies heteropoli oxidades portades a terme per Simmons² i altres.³ mostraven variació magnètica. Complexes isoestructurals de l'anió α -Keggin no reduïts de fórmula $[\text{MO}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$, que contenen dos àtoms paramagnètics (representats com M i M'), mostraven un inusual antiferromagnetisme. Més tard, el comportament antiferromagnètic es va observar en un complex heteropoli que contenia tres octàedres $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$ ⁴ adjacents i en un complex que contenia tres àtoms de Cu^{II} que estaven connectats a través de dos conjunts heteropoli.⁵ Així mateix, Baker y col.⁶ observaren variació ferromagnètica en un complex heteropoli que contenia quatre octàedres coplanaris $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6$. L'estudi teòric de l'acoblament magnètic de dos electrons és un fenomen complex que ha rebut l'atenció de diversos grups teòrics en els últims anys, tant en sòlids com en compostos moleculars.^{7,8} La combinació de la conducció d'electrons i la localització d'espí fa que siguin apropiats per a formar materials híbrids, orgànic/inorgànic.⁹

Malgrat la dificultat intrínseca d'aquest tipus de sistemes s'han reportat ja alguns estudis teòrics de POMs amb metalls de transició. Recentment, Musaev i col. han descrit les propietats electròniques d'alguns anions γ -Keggin que inclouen metalls de transició.¹⁰ Prèviament, els grups de Poblet¹¹ i Borshch¹² varen estudiar complexos que contenien ions Fe^{III} . Shaik, Neumann i col.laboradors han avaluat la viabilitat de les espècies $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ i les seves propietats catalítiques.¹³

Maestre i col. van descriure teòricament l'espectre electrònic d'anions de Keggin amb ions paramagnètics en la seva estructura.^{14,15} Va ser el primer intent d'utilitzar mètodes DFT per a interpretar l'espectre electrònic d'un polioxometal·lat. L'estudi es va portar a terme fent ús del mètode sumatori, mitjançant l'estratègia desenvolupada per Daul.¹⁶ El mètode sumatori es basa en el fet que l'energia d'un multiplet pot ser sovint expressada com una suma ponderada de les energies de simples determinants.¹⁷ Les ponderacions són obtingudes a través de propietats de simetria. Per a una configuració determinada, totes les energies dels seus possibles determinants no redundants es poden trobar a partir d'un únic conjunt d'orbitals. Mitjançant un càlcul *restricted*, on tots els orbitals individuals d'una representació ocupada parcialment són ocupats equitativament, s'obté un estat artificial anomenat AOC (configuració ocupada mitjana). Així, els orbitals obtinguts es fan autoconsistents i amb un càlcul *unrestricted* sense deixar-lo relaxar (amb una sola iteració) s'obtenen les energies dels determinants. Gràcies a programes que exploten la simetria, mitjançant el desenvolupament de Daul¹⁸ que efectua una extensió sistemàtica del mètode mencionat, s'obtenen resultats excel·lents.¹⁹ No obstant, aquest mètode és farragós, llarg i lent, ja que es tracta d'un procediment quasi manual. A més a més, la limitació principal recau en que només podem estudiar sistemes amb simetria. Recentment, l'aparició de la metodologia TD-DFT²⁰⁻²² simplifica extraordinàriament l'obtenció de l'espectre electrònic d'una molècula, així com la determinació dels estats excitats. En general, la teoria del funcional depenent del temps, TD-DFT ("*Time Dependent Density functional theory*"), representa una alternativa als mètodes més precisos, com CASPT2, aplicable a sistemes més grans i amb menor cost computacional.^{23,24} Una introducció als mètodes TD-DFT es presenta en la secció 2.7.2.

S'ha començat l'estudi amb polioxometal·lats de mida petita que contenen un sol metall paramagnètic, com és el cas dels anomenats anions d'Anderson. Els anions d'Anderson formen part d'aquest gran grup de compostos inorgànics anomenats polioxoanions o polioxometal·lats (POMs) amb fórmula $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (al llarg del text ens referirem a ells com XM_6). Estan formats per sis octàedres lleugerament distorsionats, MO_6 on M sol ser Mo^{VI} o W^{VI} , formant un hexàgon al voltant d'un octàedre central que conté l'heteroàtom, XO_6 (veure figura 4.1).²⁵ L'heteroàtom pot ser un àtom de la part dreta de la

taula periòdica com Te, I o Al, o un metall paramagnètic, com Co, Fe, Cr, etc. Els anions d'Anderson reben el nom del seu descobridor²⁶ que en 1937 va proposar l'estructura de l'heteropolianió $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ i l'isopolianió $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Però no va ser fins 1948 quan Evans va confirmar l'estructura de l'anió $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$,²⁷ i en 1950 Lindqvist va determinar l'estructura de l'isopolianió heptamolibdat que no presenta una estructura planar com en el cas dels heteropolianions d'Anderson.²⁸ Els polioxometal·lats amb estructura d'Anderson-Evans han estat sistemàticament estudiats durant els darrers anys. En l'any 2000 Lorenzo-Luis i Gili van fer un recull de les estructures d'Anderson-Evans sintetitzades i caracteritzades fins llavors.²⁹

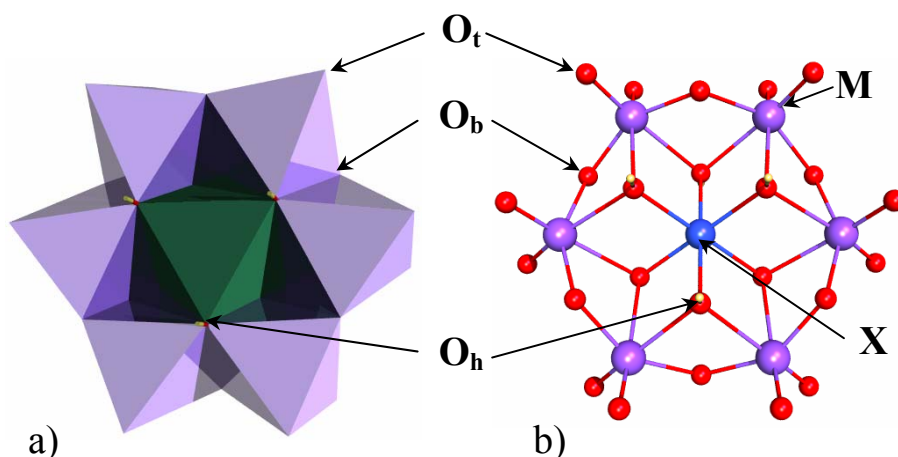
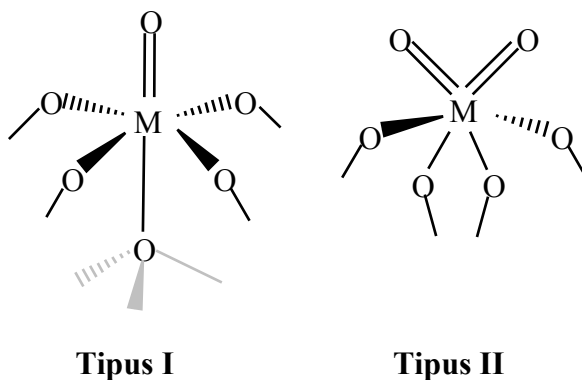


Figura 5.1. Representació polièdrica (a) i, en boles i pals (b) de l'anió $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ on $\text{X} = \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ i $\text{M} = \text{Mo}$ o W . On també s'indiquen les diferents classes d'àtoms d'oxigen en: oxigen octaèdric (O_h), oxigen pont (O_b) i oxigen terminal (O_t).

En les estructures d'Anderson podem identificar fins a tres tipus diferents d'oxígens depenent del nombre d'àtoms metàl·lics als que estan enllaçats. Els sis oxígens que formen l'octaèdre central enllaçats a la vegada amb l'ió central i dos àtoms de tungstè, s'anomena oxigen octaèdric (O_h); els àtoms d'oxigen que es troben entre els àtoms de tungstè s'anomenen oxígens pont (O_b) i els oxígens només enllaçats a

un àtom de tungstè, són els oxígens terminal (O_t) (figura 4.1). Els sis àtoms d'oxigen que formen l'octàedre central estan protonats si el metall central es troba en un estat d'oxidació baix. No obstant, tots els heteropolianions d'Anderson es protonen fàcilment a pHs àcids donant lloc a estructures de fórmula $[X^{n+}(OH)_6M_6O_{18}]^{-(6-n)}$ on $M = W^{VI}$ o Mo^{VI} .³⁰

En general, els POMs no contenen més de dos oxígens terminals. Segons la classificació de Pope,^{25,31} tal i com es presenta en l'esquema següent, els POMs amb només un grup oxo terminal corresponen als sistemes del tipus I, mentre que si contenen dos grups oxo terminals corresponen al tipus II, on hi són inclosos els anions amb estructures d'Anderson.



La bibliografia que existeix per els anions d'Anderson amb metalls paramagnètics és molt extensa i alhora molt antiga, per la qual cosa, la cerca de les dades experimentals ha estat reiteradament complicada. Per a l'aníon de $Co(OH)_6Mo_6$ i $Cr(OH)_6Mo_6$ són dos dels anions més extensament estudiats i han estat publicats nombrosos estudis tan en caracteritzant-los com en l'estudi en catàlisi homogènia i heterogènia.^{32,33}

En estudis previs amb polioxometal·lats de Keggin amb metalls paramagnètics es demostra que la teoria del funcional de la densitat descriu satisfactòriament la geometria i algunes de les propietats moleculars extrems de l'estructura molecular de POMs.^{11,15} La descripció teòrica dels POMs amb metalls de transició comença amb la correcta reproducció de la multiplicitat de l'estat fonamental. Seguint el

mateix camí s'han determinat les energies relatives entre l'estat fonamental i els estats excitats dels anions d'Anderson. S'ha investigat la capacitat del mètode DFT per predir correctament la multiplicitat dels anions XM_6 (on $X = Cr^{3+}$, $Fe^{2+,3+}$ o $Co^{2+,3+}$ i $M = Mo^{6+}$ o W^{6+}) comparant-lo amb mètodes multiconfiguracionals. En segon terme, un cop obtinguda una bona descripció de l'estat fonamental i d'alguns estats excitats, s'han determinat les transicions d-d i les transferències de càrrega entre els lligands oxo i els metalls de transició, comparant els resultats obtinguts a nivell TD-DFT i *ab initio*. Totes les estructures que es presenten han estat optimitzades a nivell DFT amb el funcional BP86³⁴ restringint la simetria de la molècula a D_{3d} i fent ús de l'aigua com a solvent.

Bridgeman i col. han descrit mitjançant la metodologia DFT l'estructura electrònica dels alguns anions totalment oxidats, o sigui, quan el metall central es tracta d'un W, Mo, Te, I o Al.³⁵ Recentment, Alizadeh i col. han estudiat la geometria, les freqüències vibracionals i les propietats electròniques d'aquests anions usant mètodes HF i DFT.³⁶ Seguint el mateix camí, han estudiat teòricament un anàlisi vibracionals dels anions $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-/3-}$ ($X = Fe^{2+}/Co^{3+}$).³⁷

En absència d'ions paramagnètics l'estructura electrònica és simple, els orbitals moleculars doblement ocupats més alts en energia es troben deslocalitzats entre els lligands oxo; a una energia ben separada per sobre de la banda oxo es troba el conjunt d'orbitals virtuals amb una alta contribució dels ions metàl·lics, és el que anomenem banda metàl·lica.³⁸ La incorporació d'un metall paramagnètic en el centre de l'anió d'Anderson no altera les característiques de l'estructura electrònica de l'esquelet M_6O_{24} , on tant la banda oxo com la banda metàl·lica es troben ben separades energèticament. Entremig d'aquestes dues bandes s'insereix el conjunt d'orbitals $3d$ del metall paramagnètic. L'octàedre central que conté el metall paramagnètic es troba lleugerament distorsionat respecte la coordinació octaèdrica. La disminució de la simetria de l'anió, a D_{3d} , provoca una distorsió de l'octàedre central fent que els orbitals $3d$ del metall es trobin agrupats en tres nivells diferents, tal com es mostra en la figura 4.2.

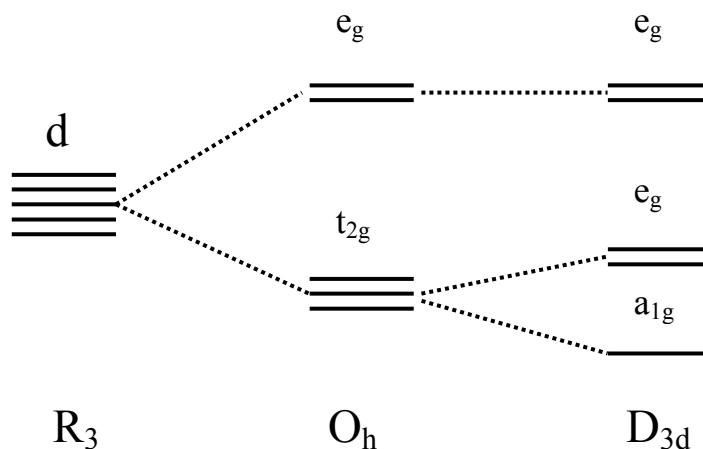
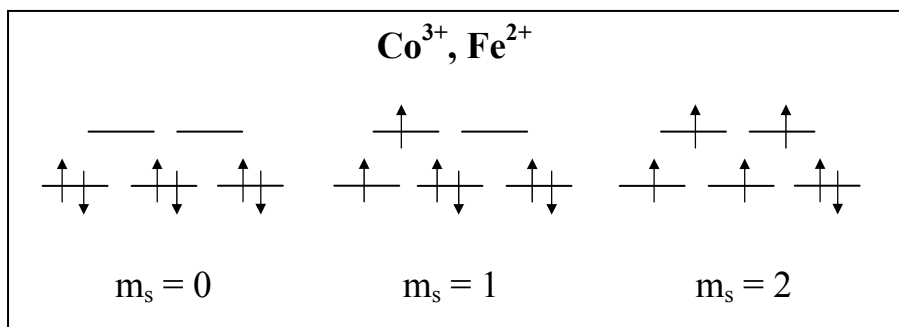
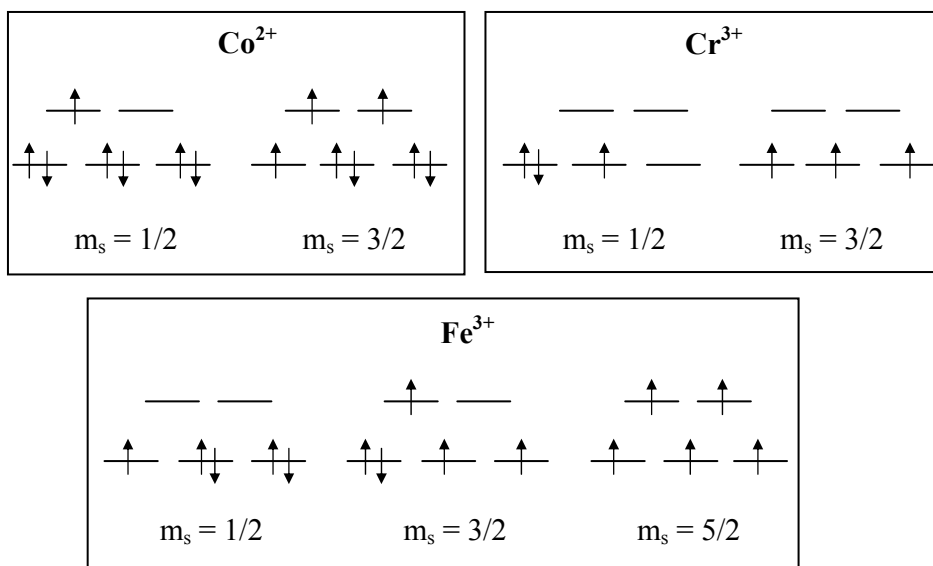


Figura 4.2. L'efecte del camp dels lligands en les energies dels orbitals $3d$ de l'heteroàtom.

Segons el nombre d'electrons d de l'àtom paramagnètic es poden donar diferents configuracions. En el següent esquema es presenten les configuracions més estables pels anions que s'han estudiat.





Per exemple, per a l'ió Co(III) o Fe(II), amb sis electrons d , existeixen tres possibles configuracions de més baixa energia quan el metall es troba en un entorn octaèdric: la configuració d'espí baix ($m_s=0$), t_{2g}^6 ; la configuració amb dos electrons desaparellats ($m_s=1$), $t_{2g}^5 e_g^1$; i la configuració d'espí alt ($m_s=2$), $t_{2g}^4 e_g^2$.

Per a $X = \text{Co(II)}$ (d^7) podem trobar dues configuracions amb diferent valor de m_s ($1/2$ o $3/2$) que a priori poden tenir energies competitives amb un o tres electrons desaparellats. La configuració d'alt espí de l'anió de Co(II) és $t_{2g}^5 e_g^2$ i la de baix espí és $t_{2g}^6 e_g^1$. Mentre que les dues configuracions de l'anió de Cr(III) que hem estudiat són del tipus t_{2g}^3 , on la configuració amb els tres electrons amb espí α correspon al quadruplet i dos amb espí α i un amb espí β dona lloc a un estat doblet.

El descens de simetria a D_{3d} implica la separació dels orbitals t_{2g} en un orbital de simetria a_{1g} i dos orbitals degenerats, e_g (figura 4.2). La conseqüència directa és l'aparició d'altres possibles configuracions segons la redistribució dels electrons entre els dos conjunts d'orbitals. Per exemple, la configuració d'alt espí de l'anió de Co(III), $t_{2g}^4 e_g^2$, es converteix en dues configuracions amb energies similars, $a_g^1 e_g^3 2e_g^2$ i $a_g^2 1e_g^2 2e_g^2$. Quelcom semblant succeeix amb els altres metalls paramagnètics. Les possibles configuracions en un entorn amb simetria D_{3d} seran presentades al llarg del text allí on s'escaigui.

4.2. Estructures d'Anderson amb ions Co^{3+} i Co^{2+} .

Estat fonamental dels anions $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ i $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ ($M=\text{W}^{\text{VI}}$ o Mo^{VI})

Quan l'esquelet Mo_6O_{24} encapsula l'ió $d^6 \text{Co}^{3+}$ el comportament magnètic del polioxotungstat és clarament diamagnètic el que indica que l'estat fonamental és un singlet.³⁹ Els càlculs DFT estàndards són capaços de reproduir aquest comportament ja que indiquen que la configuració de més baixa energia és $a_{1g}^2 1e_g^4$, que prové de la configuració octaèdrica d'espí baix t_{2g}^6 . Per tant, l'estat fonamental per l'anó $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ és $^1A_{1g}$. El mateix es troba pel corresponent tungstat. Entrem però a descriure amb una mica més de detall l'estructura electrònica d'aquests compostos.

Tots els anions d'Anderson presenten una estructura electrònica semblant que es caracteritza per una diferència constant entre la banda ocupada oxo i la banda metàl·lica buida d'aproximadament 3.6 eV per als molibdat i de 4.2 eV per als tungstats. L'últim orbital doblement ocupat està deslocalitzat entre els orbitals p dels àtoms d'oxigen coordinats a l'àtom central amb una energia que depèn de la càrrega però no de si es tracta d'un tungstat o molibdat. Per tant, la major diferència d'energia entre les bandes que s'observa en els anions tungstat es deu a la major inestabilitat dels orbitals d dels àtoms de tungstè respecte els orbitals d dels àtoms de molibdè.⁴⁰ Entremig d'aquestes dues bandes apareixen alguns orbitals d majoritàriament localitzats sobre el metall paramagnètic.

En la figura 4.3 es presenten alguns orbitals moleculars frontera de l'estat fonamental per l'anó $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$. El primer orbital que pertany majoritàriament a l'àtom paramagnètic es troba a tan sols

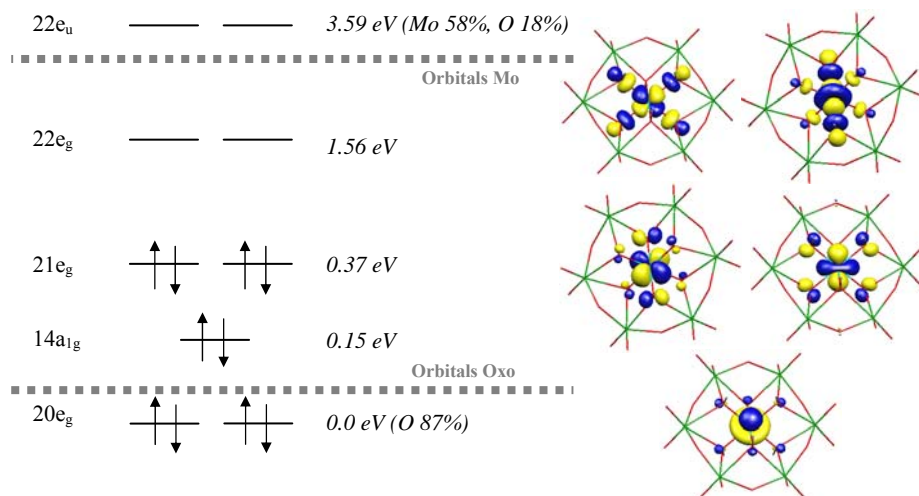


Figura 4.3. Les energies dels orbitals frontera (en eV) de l'anió $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6$ i una representació 3D dels orbitals on hi participa majoritàriament els orbitals d de l'àtom de Co. Les energies dels orbitals són referides a l'orbital més alt d'energia que correspon a la banda oxo.

0.15 eV per sobre de la banda oxo. Aquest orbital molecular doblement ocupat, no enllaçant, amb simetria a_{1g} , correspon formalment a l'orbital d_{z^2} de l'àtom de Co. A una energia lleugerament més alta (0.37 eV) es troben els orbitals degenerats també doblement ocupats amb simetria e_g . Majoritàriament corresponen als orbital d_{xy} i d_{xz} del metall. A una energia ben diferenciada (1.56 eV), es troben els dos orbitals desocupats, antienllaçants, també degenerats que completen els cinc orbitals d del cobalt. El conjunt d'orbitals $2e_g$, presenten una contribució majoritària del orbitals $d_{x^2-y^2}$ i d_{yz} de l'heteroàtom. L'elevada diferència entre els orbitals doblement ocupats i el primer virtual fa que les configuracions més baixes d'energia tendeixin a tenir el màxim d'electrons en el conjunt d'orbitals t_{2g} . La major part de la densitat electrònica en cada un dels orbitals es troba localitzada sobre l'àtom de cobalt, i la resta de la densitat es troba deslocalitzada majoritàriament en els orbitals p corresponents dels àtoms d'oxigen octaèdrics. Els anions CoW_6 presenten una distribució electrònica molt

similar, on la diferència més significativa recau en la diferència entre la banda oxo i la banda metàl·lica.

En la Taula 4.1 i 4.2 es presenten algunes de les distàncies i angles més representatius dels anions molibdat $[X^{n+}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{-(6-n)}$ i dels anions tungstat $[X^{n+}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{-(6-n)}$, respectivament. La bona concordança amb els valors experimentals^{39,41-44} confirmen que els càlculs BP86 prediuen prou bé els paràmetres estructurals, encara que les distàncies M-O_t són lleugerament més llargues que les experimentals, tal com s'ha observat en estudis previs de POMs en els que també es feia ús del funcional BP86.⁴⁵

Taula 4.1. Paràmetres estructurals calculats pels estats fonamentals dels anions $\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{n-}$.

X		X-O _h	M-O _h	X-Mo	Mo-O _t	O _h -X-O _h
Co(III)	BP86	1.912	2.376	3.413	1.741	95.5
	Raig-X ^a	1.968		3.363	1.724	95.8
Co(II)	BP86	2.091	2.346	3.472	1.750	97.5
	Raig-X ^a	2.073		3.330	1.712	97.4
Fe(III)	BP86	2.030	2.431	3.499	1.741	95.1
Fe(II)	BP86	2.098	2.349	3.476	1.754	94.6
Cr(III)	BP86	1.990	2.480	3.486	1.738	94.9
	Raig-X ^b	1.975		3.323	1.707	95.5

^a Referència 41 ^b Referències 32, 33, 43

Taula 4.2. Paràmetres estructurals calculats dels estats fonamentals dels anions $\text{XW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{n-}$.

X		X-O _h	M-O _h	X-W	W-O _t	O _h -X-O _h
Co(III)	BP86	1.925	2.430	3.473	1.744	95.0
Co(II)	BP86	2.088	2.346	3.472	1.756	97.6
Fe(III)	BP86	2.032	2.426	3.492	1.745	94.7
Fe(II)	BP86	2.106	2.347	3.465	1.757	97.0
Cr(III)	BP86	1.992	2.431	3.491	1.742	94.9
	Raig-X ^a	1.95-2.00				

^a Ref. 32, 33, 43

En realitat, les dades de raig-X són una mitjana de totes elles, ja que la simetria real de la molècula és C_i. No obstant, les distàncies difereixen en un rang molt petit fent que l'aproximació a la simetria D_{3d} sigui adequada pel present estudi. No s'observen diferències

estructurals entre el anions molibdat i tungstat. Les distàncies X-O_h i M-O_h són similars per ambdós anions, Co^{III}Mo₆ i Co^{III}W₆. Encara que difereixen lleugerament de les dades experimentals. El mateix succeeix en la distància X-M de 3.47 Å per ambdós anions, que és 0.1 Å més llarga a la de l'estructura de raig-X. L'octàedre central XO₆ es troba lleugerament distorsionat, on l'angle O_h-X-O_h difereix uns 5° respecte l'octàedre ideal de 90°.

La reducció de l'anió [Co^{III}(OH)₆W₆O₁₈]³⁻ dona com a resultat la formació del complex de Co(II) amb una configuració d⁷. L'estat fonamental de l'anió de Co(II) en un entorn octaèdric amb un camp lligand no massa fort, formalment és un quadruplet amb tres electrons desaparellats, per tant, en aquest cas, la configuració corresponent a l'estat fonamental és t_{2g}⁵e_g².

En el cas dels anions paramagnètics, amb diferent nombre d'electrons α i β, primer trobem una sèrie d'orbitals amb espí α centrats en l'àtom paramagnètic, i a energies lleugerament més altes hi han els orbitals amb espí β, també centrats en el metall. Majoritàriament, els orbitals d'espí β desocupats es troben entremig dels orbitals pròpiament deslocalitzats en els orbitals dels metalls molibdat o tungstat (banda metàl·lica). Encara que la diferència entre la banda oxo i la banda metàl·lica es manté invariable en el procés de reducció, mantenint-se en 3.6 i 4.2 eV per els anions molibdat i tungstat, respectivament.

La densitat d'espí determinada per a l'anió Co^{II}Mo₆ corrobora que en aquest sistema l'ió central té tres electrons desaparellats que corresponen a un complex d'espí alt (taula 4.3), tal i com s'havia predit experimentalment. La configuració de l'estat fonamental és 1e_g⁴a_{1g}¹2e_g², representada en la figura 4.4. Com que l'orbital a_{1g} es troba parcialment ocupat, l'orbital d'espí α es troba lleugerament per sobre de l'orbital degenerat completament ocupat amb simetria e_g, sent aquest el primer orbital per damunt de la banda oxo. Com succeïa en l'anió de Co(III) la major contribució en aquests orbitals pertany als orbitals *d* de l'àtom de Co i la resta de la densitat es troba deslocalitzada en els àtoms d'oxigen coordinats a l'àtom central.

lleugerament al mateix temps que la distorsió de l'octàedre central on l'angle O-X-O augmenta lleugerament quedant a uns 8° respecte l'octàedre ideal de 90° .

Per a les estructures de Keggin, l'allargament de la distància X- O_h va acompanyada d'un allargament de la distància Mo- O_t o W- O_t . Aquest efecte no s'observa en els anions d'Anderson, ja que en l'estructura d'Anderson els ions Mo o W es troben enllaçats a dos oxígens terminals, i no es forma el fragment lineal O_h -M- O_t com succeeix en les estructures de Keggin.⁴⁶ En conseqüència no s'observa un efecte trans en les molècules d'Anderson.

Estats excitats dels anions de Co^{2+} i Co^{3+} .

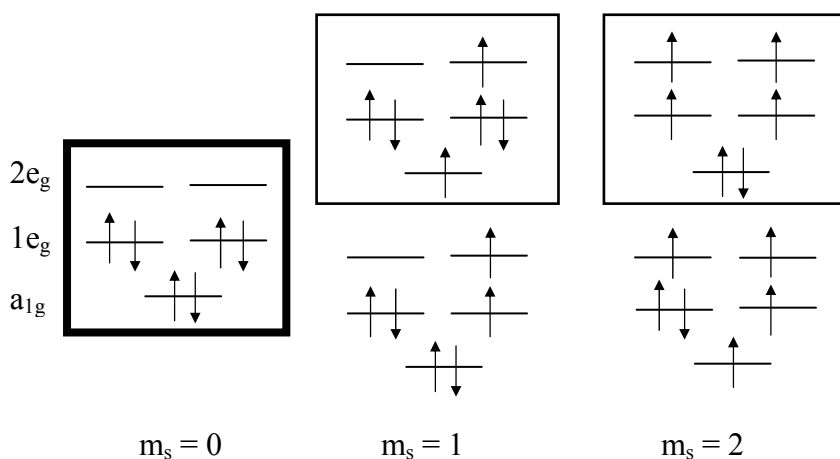
Encara que els mètodes DFT estudiats sovint són capaços de reproduir la geometria d'un sistema d'estructura electrònica complexa, una descripció acurada d'aquesta requereix un tractament a nivell superior. Amb aquesta finalitat hem determinat l'estat fonamental i els estats excitats amb intercanvi de multiplicitat utilitzant mètodes multireferencials i també per mitjà de càlculs TD-DFT. Mitjançant el mètode TD-DFT amb intercanvi de multiplicitat ("*spin-flip*"), seguint el procediment descrit per Wang i col,⁴⁷ s'han calculat els estats excitats a partir de l'estat fonamental. Aquest mètode permet calcular les energies relatives entre els estats excitats amb multiplicitat S i S+1. Per tant, el càlcul de la doble excitació es realitza a partir de l'estat excitat anterior. Aquest esquema proporciona una estratègia per a calcular energies d'estats excitats amb la teoria del funcional de la densitat que ha estat aplicada a molts compostos amb metalls de transició.^{48,49}

Cal remarcar que per els quatre nivells computacionals utilitzats les energies dels estats electrònics difereixen bastant en la predicció de les energies relatives entre l'estat fonamental i els estats excitats (taula 4.4). No obstant, tots concorden en la predicció de l'estat fonamental.

Taula 4.4. Energies relatives DFT i CASPT2 (en eV) per als diferents estats d'espí de l'aníó $\text{XM}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{n-}$

X	2S+1	M=Mo			M=W	
		BP86	TD-BP86	TD-OPBE	CASPT2	BP86
Co³⁺(d⁶)	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	3	+1.33	+1.03	+0.72	+0.56	+1.29
	5	+1.16	+1.40	+1.34	+0.21	+1.13
Co²⁺(d⁷)	2	+0.33	+0.87	+1.21	+0.43	+0.37
	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe³⁺(d⁵)	2	+0.02	+3.49	+2.14	+2.26	+0.02
	4	+0.43	+1.32	+0.85	+1.79	+0.45
	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe²⁺(d⁶)	1	+0.37	+1.66	+2.01	+2.02	+0.46
	3	+1.08	+1.26	+1.78	+1.65	+1.13
	5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr³⁺(d³)	2	+2.02	+2.45	+2.52	+1.86	+2.77
	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Com ja s'ha comentat anteriorment, l'estat fonamental de l'aníó de Co(III) és l'estat singlet $^1\text{A}_{1g}$, on l'orbital t_{2g} es troba totalment ocupat amb sis electrons ($m_s = 0$), que correspon a la configuració en un entorn amb simetria D_{3d} , $a_{1g}^2 1e_g^4$. Per tant, la configuració d'espí intermèdia i la d'espí alt correspondrien a estats excitats. En el següent esquema es presenten en un requadre vermell les configuracions més estables per a cada una de les configuracions amb diferent valor de m_s en un entorn amb simetria D_{3d} , on s'emmarca amb un requadre més gruixut l'estat fonamental de l'aníó en qüestió.



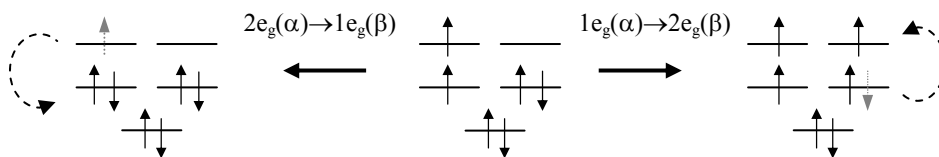
La configuració d'espí intermèdia amb dos electrons desaparellats ($m_s=1$) és $t_{2g}^5 e_g^1$ o les que correspondria amb la simetria de l'àtom central, $a_{1g}^1 1e_g^4 2e_g^1$ o $a_{1g}^2 1e_g^3 2e_g^1$. La configuració més estable és la primera que correspon a excitar un electró amb espí β de l'orbital a_{1g} a l'orbital $2e_g$ amb espí α . La configuració d'alt espí ($m_s=2$) amb quatre electrons desaparellats, $t_{2g}^4 e_g^2$ també ens porta a dues configuracions en la simetria D_{3d} , $a_{1g}^1 1e_g^3 2e_g^2$ o $a_{1g}^2 1e_g^2 2e_g^2$, sent aquesta última la configuració més estable. En tots els casos, sempre s'obté com a configuració més estable aquella que és més aviat monoconfiguracional i que només s'ocupen completament els orbitals amb espí α o β i no es produeix una ocupació fraccionària, com per exemple, e_g^1 o e_g^3 on es troba mig electró repartit equitativament entre els dos orbitals e_g .

Amb un mètode DFT estàndard la diferència entre els estats singlet i triplet més estable de l'anió de Co(III)Mo_6 és d'1.3 eV (30 kcal mol⁻¹) (taula 4.4). Amb una diferència d'energia semblant es troba l'estat quintuplet més estable, exactament és d'1.1 eV (26 kcal mol⁻¹). La substitució dels metalls de transició perifèrics de molibdèns a tungstèns, no produeix canvis significatius en les energies relatives entre els estats amb diferents valors de m_s .

Un dels mètodes de referència en la descripció d'estats excitats ha estat el mètode multireferencial CASPT2.⁵⁰ Per a la realització d'un correcte anàlisi dels estats excitats a nivell CASPT2 és essencial escollir un espai CAS correcte on s'incloguin totes les interaccions que

es volen estudiar. Per aquest motiu, s'ha realitzat un estudi previ augmentant de mica en mica l'espai CAS amb l'anió molibdat de Co(III)Mo_6 . Els resultats obtinguts tant a nivell CASSCF com CASPT2 ens porten a concloure que el CAS òptim és aquell que conté 12 orbitals i 10 electrons del metall, CAS(10,12). Els orbitals actius corresponen a 5 orbitals $3d(\text{Co})$, 2 orbitals $2p(\text{O})$ i 5 orbitals $3d'(\text{Co})$ que proporcionen a la funció d'ona la suficient flexibilitat per a descriure acuradament els efectes de les transferències de càrrega entre el metall central i els lligands. La resta d'orbitals moleculars i electrons romanen congelats en el càlcul. Aquest espai actiu recull tots els efectes de correlació en els orbitals $3d$ de l'ió paramagnètic. La optimització d'estructures a nivell CASSCF significa un cost computacional massa elevat, i com hem vist en l'apartat anterior, la geometria determinada a nivell BP86 no difereix significativament de l'experimental. Par això, les energies CASPT2 dels estats han estat obtingudes amb l'estructura optimitzada a nivell DFT amb el funcional BP86 (taula 4.4). Els càlculs d'energia s'han realitzat amb el grup de simetria C_{2h} , que és el subgrup abelià més gran del grup puntual D_{3d} . Amb aquest mètode, les diferències entre l'estat fonamental i el primer estat triplet disminueix a 0.56 eV (13 kcal mol⁻¹) i la diferència entre l'energia de l'estat fonamental i el primer estat quintuplet és de 0.21 eV (5 kcal mol⁻¹) (taula 4.4).

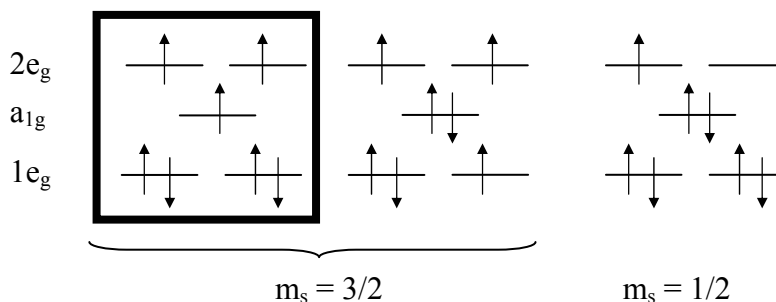
Els càlculs a nivell TD-DFT descriuen prou correctament l'estat fonamental i els estats excitats, obtenint-se resultats comparables als realitzats a nivell CASPT2 (taula 4.4). La diferència singlet-triplet calculada amb el funcional BP86 és d'1.03 eV (25 kcal mol⁻¹). Com ja hem comentat anteriorment el mètode TD-DFT amb intercanvi de multiplicitat només permet calcular les energies relatives entre els estats excitats amb multiplicitat S i S+1. Per tant, el càlcul de l'estat d'alt espí, quintuplet, s'ha realitzat a partir de l'estat excitat anterior, que en aquest cas és l'estat triplet. Com que la configuració d'alt espí més estable correspon a la configuració $a_{1g}^2 1e_g^2 2e_g^2$; haurem de partir del triplet $a_{1g}^2 1e_g^3 2e_g^1$, que no correspon a l'estat excitat més estable, seguint el camí descrit a continuació.



Per tant, l'energia relativa singlet-quintuplet, $a_{1g}^2 1e_g^4 \rightarrow a_{1g}^2 1e_g^2 2e_g^2$, correspon a la suma de les energies obtingudes en les transicions singlet-triplet, $a_{1g}^2 1e_g^4 \rightarrow a_{1g}^2 1e_g^3 2e_g^1$ i triplet-quintuplet, $a_{1g}^2 1e_g^3 2e_g^1 \rightarrow a_{1g}^2 1e_g^2 2e_g^2$.

L'energia obtinguda amb el mètode TD-DFT és d'1.40 eV. A part del mencionat funcional BP86, també s'ha aplicat el funcional OPBE,⁵¹ que suposadament dóna una descripció correcta de la multiplicitat de l'estat fonamental en complexos de Fe(II) i Fe(III).⁵² En els complexos que ens ocupen els funcionals BP86 i OPBE tenen comportaments similars, encara que els resultats energètics amb el funcional OPBE són una mica més similars als CASPT2 (Taula 4.4). Les energies relatives dels triplet i quintuplet amb el funcional OPBE a nivell TD-DFT són 0.72 eV (16 kcal mol⁻¹) i 1.34 eV (35 kcal mol⁻¹), respectivament.

Per a l'anió de Co(II) (d⁷) en un entorn octaèdric només existeixen dues configuracions amb energies similars amb valors de m_s diferents, la configuració de baix espí ($m_s=1/2$), $t_{2g}^6 e_g^1$ i la configuració d'alt espí ($m_s=3/2$), $t_{2g}^5 e_g^2$. L'estat fonamental és un quadruplet, $^2 A_{2g}$, on la configuració més estable d'alt espí en un entorn amb simetria D_{3d} és $a_{1g}^1 1e_g^4 2e_g^2$, emmarcada amb un requadre vermell. La configuració de baix espí en un entorn amb simetria D_{3d} és $a_{1g}^2 1e_g^4 2e_g^1$.



La diferència entre aquests dos estats amb el mètode DFT estàndard és de tan sols de 0.3 eV (9 kcal mol⁻¹). Una energia similar és la que s'obté amb el mètode CASPT2. Per tant, en aquest cas, sembla que el mètode DFT estàndard reproduceix bastant bé la diferència entre aquests dos estats. En canvi, a nivell TD-DFT aquesta transició es produeix a una energia més elevada, al voltant d'1 eV per ambdós funcionals.

4.3. Estructures d'Anderson amb ions Fe³⁺ i Fe²⁺.

Estat fonamental dels anions [Fe^{III}(OH)₆M₆O₁₈]³⁻ i [Fe^{II}(OH)₆M₆O₁₈]⁴⁻ (M=W^{VI} o Mo^{VI}).

Els anions de [Fe³⁺(OH)₆M₆O₁₈]^{3-/4-} experimentalment s'han determinat d'espí alt. Els anions Fe(III)Mo₆ (d⁵) i Fe(II)Mo₆ (d⁶) presenten una estructura electrònica similar a la de l'anió de Co(II). Primer trobem una sèrie d'orbitals amb espí α centrats en l'àtom paramagnètic, i a energies lleugerament més altes que les dels orbitals d'espí α es troben els orbitals amb espí β, també centrats en el metall. Per l'anió de Fe(III) l'estat fonamental és el sextuplet, ⁶A_{1g}, on els cinc orbitals *d* d'espí α estan ocupats amb la configuració a_{1g}¹1e_g²2e_g². Tres dels cinc orbitals *d* de l'àtom de ferro es troben entremig dels orbitals doblement ocupats que pròpiament pertanyen a la banda oxo (figura 4.5). La gran estabilitat dels orbitals amb espí α produeix que els orbitals anàlegs amb espí β també es trobin molt propers a la banda oxo, on el primer que trobem es troba a només 1.16 eV. La proximitat de l'orbital desocupat 1e_g amb espí β afavorirà les transicions entre els orbitals *d* i la possible reducció que podria experimentar l'anió. La diferència entre la banda oxo i la banda metàl·lica segueix mantenint-se al voltant dels 3.6 (Mo) i 4.2 eV (W), com succeïa amb els anions de Co. Per tant, la diferència entre les dues bandes no es troba influenciada per l'àtom central.

En el càlcul DFT la densitat d'espí es troba lleugerament deslocalitzada, ja que només 4.2e dels cinc electrons estan localitzats sobre l'àtom de Fe(III) (Taula 4.3). Amb els mètodes multiconfiguracionals la densitat d'espí està més localitzada; 4.8e és la densitat d'espí sobre l'àtom central obtinguda a nivell CASSCF. La sobreestimació de la deslocalització de la densitat d'espí en els mètodes

DFT ha estat observada en altres estudis⁵³ i pot ser atribuïda al terme “self-interaction” i el tractament aproximat de la interacció d’intercanvi.

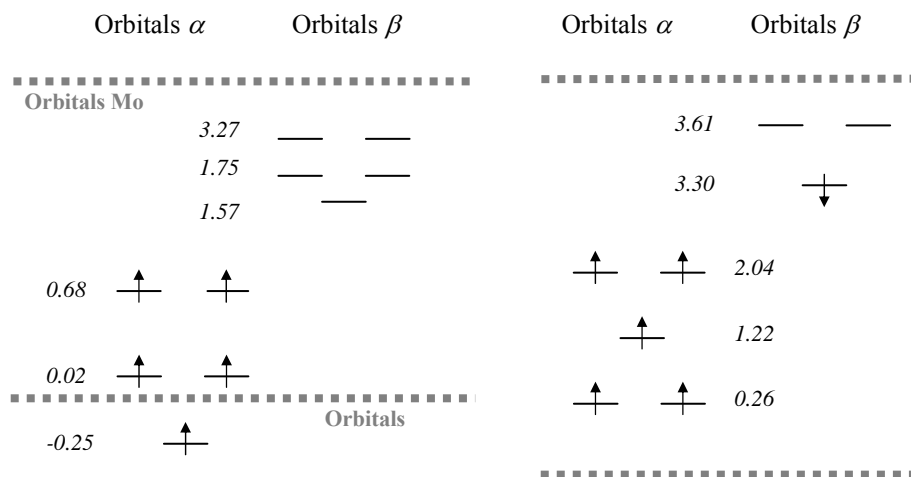


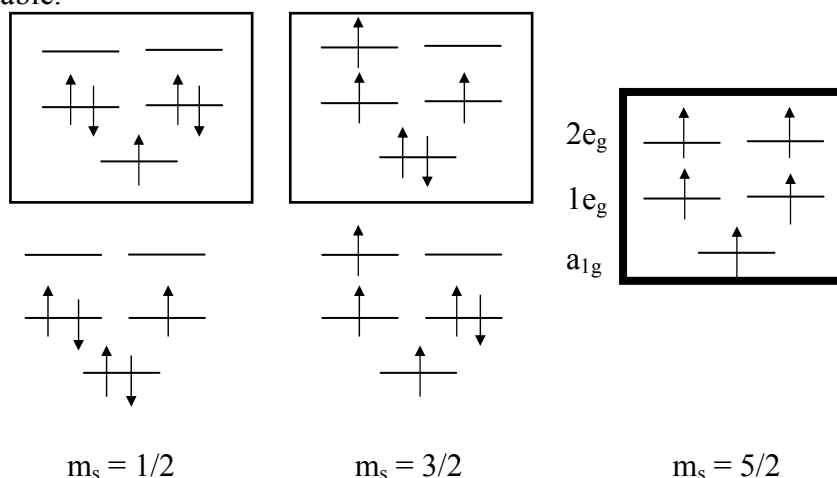
Figura 4.5. Energies dels orbitals frontera (en eV) de l’estat fonamental dels anions $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mo}_6$ i $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mo}_6$. Les energies dels orbitals estan referides a l’orbital més alt d’energia que correspon a la banda OXO.

La incorporació d’un electró al primer orbital β ens porta a l’aníó de $\text{Fe}(\text{II})$. La configuració més estable correspon a ocupar completament l’orbital amb simetria a_{1g} , per tant la configuració fonamental és $a_{1g}^2 e_g^2 2e_g^2$ (figura 4.5). La reducció de l’àtom de ferro es veu reflectida en la disminució en la densitat d’espí, sobretot a nivell CASSCF que es redueix quasi una unitat mentre que només ho fa en 0.5 unitats a nivell DFT. Un efecte clar en el procés de reducció es reflecteix en la desestabilització tant dels orbitals amb espí α com β , ja que en el sistema reduït ja no apareixen intercalats amb la banda oxo.

En general, la geometria que presenten els dos anions no difereix significativament de les estructures dels anions de cobalt. Tampoc s’observen variacions notables entre els anions molibdat i tungstat, on la distància X-M es manté en 3.5 Å (taula 4.1 i 4.2). La geometria calculada és similar a la determinada mitjançant raig-X.⁵⁴

Estats excitats dels anions $[Fe^{3+}(OH)_6M_6O_{18}]^{3-}$ i $[Fe^{2+}(OH)_6M_6O_{18}]^{4-}$

L'estat fonamental de l'anió de Fe(III) és formalment un sextuplet, ${}^6A_{1g}$, que correspon a la configuració d'alt espí ($m_s=5/2$), $a_{1g}^1e_g^22e_g^2$ que prové de la configuració octaèdrica $t_{2g}^3e_g^2$. La configuració d'espí amb tres electrons desaparellats ($m_s=3/2$) és $t_{2g}^4e_g^1$, o la que correspondria amb la simetria de l'àtom central, $a_{1g}^1e_g^32e_g^1$ o $a_{1g}^2e_g^22e_g^1$. La segona configuració és la més estable de les dues, $a_{1g}^2e_g^22e_g^1$. La configuració de baix espí ($m_s=1/2$), t_{2g}^5 , amb tan sols un dels electrons desaparellats també ens porta a dues configuracions en la simetria D_{3d} , $a_{1g}^2e_g^3$ i $a_{1g}^1e_g^4$, sent la darrera la configuració més estable.

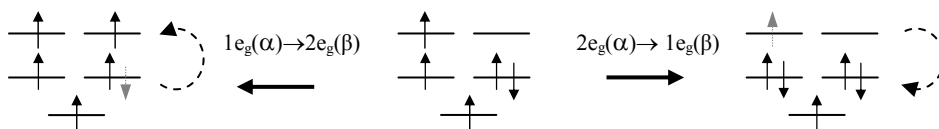


Els resultats DFT estàndard de l'anió de Fe(III) ens porten erròniament a una possible degeneració entre l'estat doblet i sextuplet (taula 4.4). Mentre que la diferència sextuplet-quadruplet és de 0.4 eV. La degeneració entre l'estat d'espí alt i baix es deu a que el funcional BP86 tendeix a sobreestimar l'estabilitat dels determinants de baix espí respecte als determinants d'alt espí.

En canvi, la degeneració es corregeix quan incorporem mètodes multiconfiguracionals. Ara, la diferència sextuplet-doblet i sextuplet-quadruplet a nivell CASPT2 és de 2.25 i 1.79 eV, respectivament.

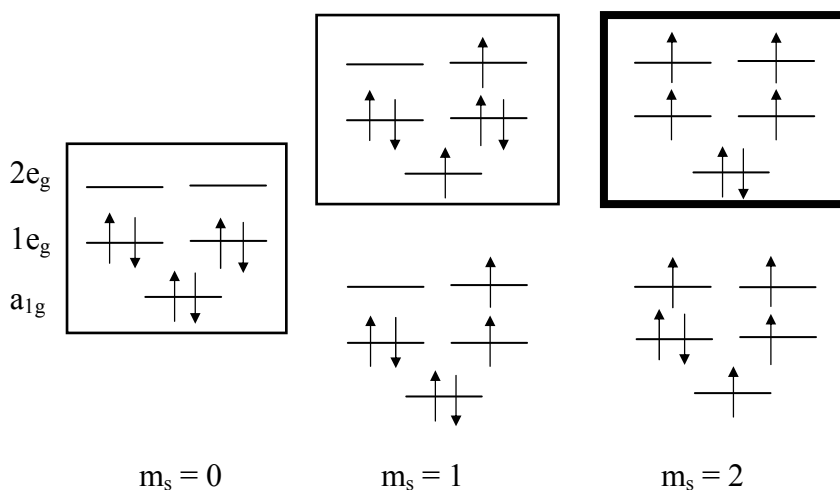
El mateix succeeix amb la metodologia TD-DFT, on també s'observen resultats comparables als resultats CASPT2. L'obtenció de

l'energia de l'estat doblet s'ha realitzat a partir de l'estat quadruplet corresponent amb intercanvi d'espí, on amb una sola excitació d'un electró obtenim l'estat sextuplet, $a_{1g}^1 1e_g^3 2e_g^1 \rightarrow a_{1g}^1 1e_g^2 2e_g^2$, i amb una relaxació d'un electró obtenim l'estat doblet, $a_{1g}^1 1e_g^3 2e_g^1 \rightarrow a_{1g}^1 1e_g^4$, seguint el camí presentat a continuació.



La diferència d'energia entre els estats a nivell TD-DFT es troba al voltant de 2.2 eV. Encara que amb el funcional BP86 aquesta diferència és exageradament gran, sent de 3.5 eV.

L'estat fonamental de l'anió de Fe(II) (d^6) és formalment un quintuplet, $^5A_{2g}$, que correspon a la configuració d'alt espí ($m_s=4/2$), $a_{1g}^2 1e_g^2 2e_g^2$.



El primer estat excitat ($m_s=1$) més estable a nivell TD-DFT i CASPT2 correspon a la configuració $a_{1g}^1 1e_g^4 2e_g^1$ amb dos electrons desaparellats. Mentre amb el DFT estàndard ens queda a 1.1 eV respecte l'estat fonamental i abans d'aquest tenim l'estat singlet a tan sols 0.4 eV (9 kcal mol⁻¹). Un altre cop, l'estat d'espí alt i baix estan incorrectament descrits produint una estabilitat errònia. En canvi, a

nivell CASPT2 i TD-DFT la transició es produeix a una energia més elevada, al voltant de 2 eV.

4.4. Estructures d'Anderson amb ions Cr^{3+}

L'anió de Cr(III) té formalment tres electrons en l'orbital $3d$, experimentalment s'ha determinat que és d'espí alt. L'estat fonamental de l'anió de Cr(III) és un quadruplet on tots tres electrons es troben desaparellats, $a_{1g}^1 1e_g^2$ (figura 4.6). La diferència entre els orbitals t_{2g} i e_g que correspondrien en una configuració octaèdrica és elevada, on la diferència entre l'orbital $1e_g$ i $2e_g$ és de gairebé 3 eV. El que provoca que els orbitals $2e_g$ amb espí α es trobin inserits en la banda de tungstè. La qual cosa provocarà que les transicions d-d apareguin a energies més altes, o a longituds d'ona inferiors que en la resta d'anions.

En aquest cas, la densitat d'espí de l'àtom de crom és lleugerament superior a la que li pertoca, sent de 3.1 e (taula 4.3).

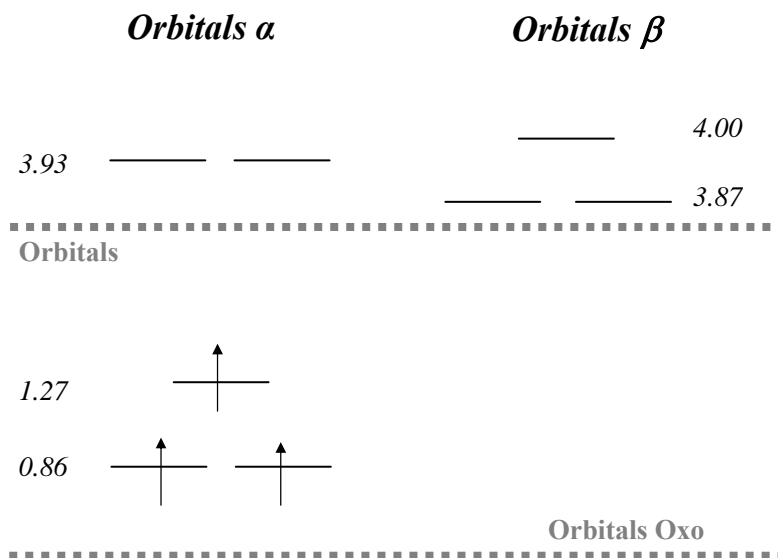
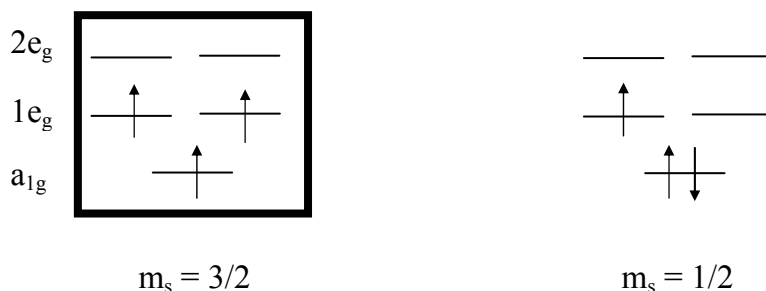


Figura 4.6. Les energies dels orbitals frontera (en eV) i la composició de l'estat fonamental de l'anió $\text{Cr}^{III}\text{Mo}_6$. Les energies dels orbitals són referides a l'orbital més alt d'energia que correspon a la banda oxo.

La configuració monoexcitada torna a deixar mig ocupat un dels orbitals degenerats, obtenint-se una única configuració $a_{1g}^2 1e_g^1$ o $a_{1g}^2 1e_g^1$, sent la primera la configuració més estable.



Al contrari de l'aníó de Fe(III), la diferència entre l'estat d'alt i baix espí en l'aníó de Cr^{3+} és gran, de ~ 2.0 eV (~ 50 kcal mol $^{-1}$) quan els càlculs es fan a nivell DFT. Aquesta energia no difereix significativament dels resultats obtinguts amb els altres nivells de càlcul, CASPT2 i TD-DFT. A nivell CASPT2 disminueix lleugerament a 1.8 eV i augmenta a 2.5 eV amb el TD-DFT per ambdós funcionals.

En general, per a les quatre molècules en que l'estat fonamental és d'espí alt, el funcional BP86 tendeix a sobreestimar l'estabilitat dels determinants de baix espí respecte als determinants d'alt espí (taula 4.4). Aquest fet comporta que la diferència d'energia entre els estats de baix i alt espí en els anions paramagnètics sigui molt petita, i sigui excessivament gran en els anions diamagnètics. Aquest comportament és particularment crític per als compostos de Fe(III) on el funcional BP86 prediu una degeneració dels determinants $m_s=1/2$ i $m_s=5/2$. La monocupació d'un orbital degenerat fa augmentar l'error de la determinació, ja que s'ha intentat calcular un estat pròpiament multideterminantal amb un únic determinant.

4.5. Espectres electrònics

Els espectres electrònics són una eina fonamental per verificar la bondat de les energies calculades per l'estat fonamental i excitats d'una molècula. En sentit contrari els càlculs teòrics precisos són molt sovint una ajuda inestimable per a la interpretació i assignació de les bandes d'un espectre. En aquesta secció analitzarem els espectres electrònics dels anions $Co(III)Mo_6$ i $Cr(III)Mo_6$ a partir de les

transicions electròniques calculades teòricament.^{55,56} L'elecció d'aquests dos anions es deu en part a que disposem de major informació i molt més recent que per a la resta d'anions estudiats en l'apartat anterior.

En general, si el metall central és un metall de transició, podem trobar diversos tipus de transicions espectroscòpiques. Primer, podem trobar transicions monoelectròniques o bielectròniques tipus d-d dins dels orbitals del propi ió central. Segon, hi han les transicions de transferència de càrrega dels lligands als metalls perifèrics (TC1), dels lligands a l'ió central X (TC2) i de l'ió central X als metalls perifèrics (TC3), tal i com es mostra en la figura 4.7.

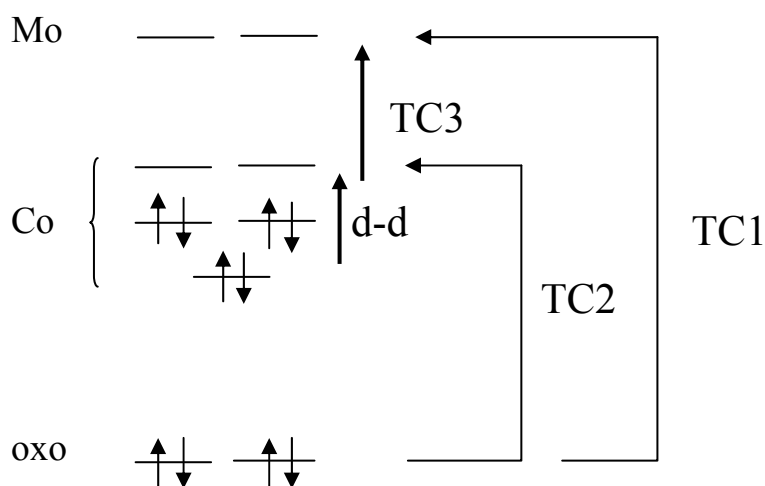


Figura 4.7. Representació esquemàtica de les transicions d-d i d'algunes transicions de transferència de càrrega en l'anió $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6$.

Espectre de l'anió $[\text{Co}(\text{III})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$

L'espectre d'absorció experimental de l'anió $\text{Co}(\text{III})\text{Mo}_6$ es presenta en la figura 4.8.⁵⁶ L'espectre presenta dues bandes intenses a longituds d'ona petites (200-300 nm) que s'atribueixen al procés de transferència de càrrega (TC1) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$,⁵⁷ i unes bandes amples de baixa intensitat que apareixen en la regió del visible (400-700 nm) que s'assignen a les transicions d-d en l'ió paramagnètic. En la taula 4.5

s'han recopilat els resultats obtinguts amb els mètodes TD-DFT i CASPT2 i les dades experimentals.

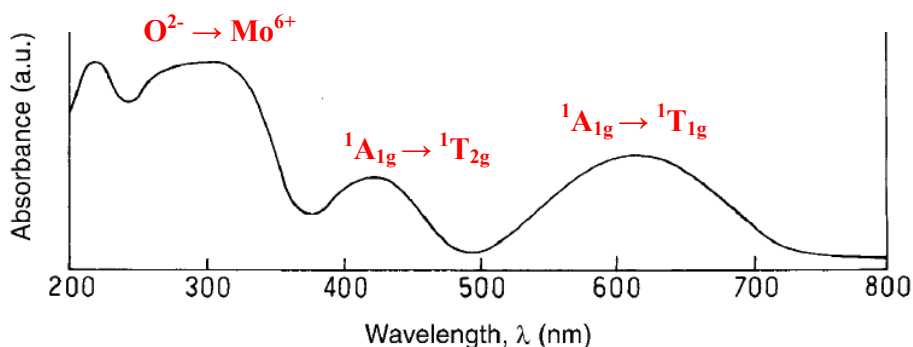


Figura 4.8. Espectre UV experimental de l'anió $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6$, en solució aquosa. (extret de la referència 56 pàg. 601)

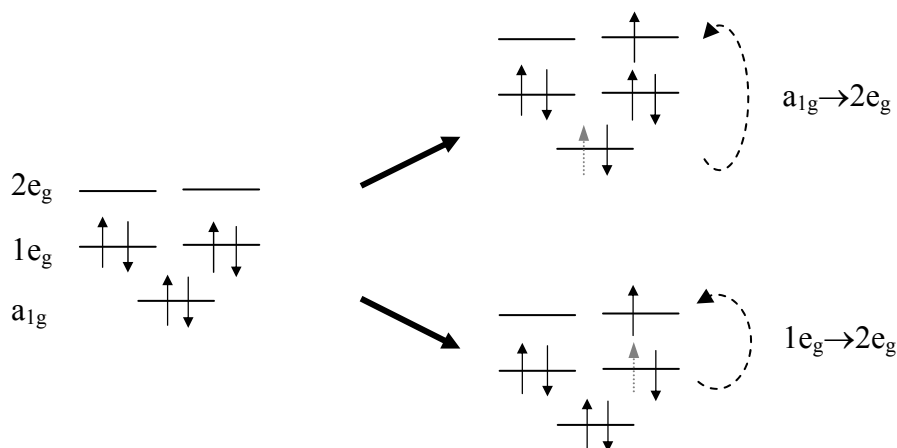
Taula 4.5. Energies i força de l'oscil·lador de les transicions d-d i de les transferències de càrrega a nivell DFT i CASPT2 (en eV) de l'anió $[\text{Co}(\text{III})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$.

Excitació	TD-BP86		TD-OPBE		CASPT2		exp.	
	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	λ (nm)
O→Mo	3.88	$2.0 \cdot 10^{-3}$	4.06	$7.0 \cdot 10^{-2}$	3.94	$6.0 \cdot 10^{-4}$	3.87	310
O→Mo	4.60	$7.2 \cdot 10^{-2}$	4.23	$1.1 \cdot 10^{-2}$	4.13	$5.2 \cdot 10^{-4}$	4.96	250
O→Co	1.73	$1.4 \cdot 10^{-2}$	1.73	$1.5 \cdot 10^{-2}$	2.86	$5.9 \cdot 10^{-3}$		
O→Co	2.28	$1.1 \cdot 10^{-2}$	2.23	$1.4 \cdot 10^{-2}$	2.93	$1.2 \cdot 10^{-2}$		
Co→Mo	3.43	$5.1 \cdot 10^{-3}$	3.24	$3.8 \cdot 10^{-3}$				
Co→Mo	4.44	$8.2 \cdot 10^{-3}$	3.79	$2.7 \cdot 10^{-3}$				
d-d (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$)	1.47	0	1.52	0	1.82	0	2.03	610
d-d (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$)	2.09	0	1.97	0	3.01	0	2.98	416

^a Extreta de la referència 56.

Encara que la banda de transferència de càrrega dels lligands oxo als metalls perifèrics, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ és molt ampla es poden distingir dos màxims relatius d'intensitat al voltant dels 250 (4.96) i 310 nm

(3.87 eV) (taula 4.5). L'espècie Co(III) (d^6) en un entorn octaèdric es troba caracteritzada per la presència de dues transicions d-d sense intercanvi d'espí des de l'estat fonamental $^1A_{1g}$ als estats més alts $^1T_{1g}$ i $^1T_{2g}$, les quals apareixen al voltant dels 700-500 i 500-400 nm, respectivament.⁵⁸ El descens de la simetria fa que es trenqui la degeneració dels estats $^1T_{1g}$ i $^1T_{2g}$, donant lloc als estats $^1A_{2g} + ^1E_g$ i $^1A_{1g} + ^1E_g$, respectivament, que s'obtindrien a energies similars. Les configuracions que donen lloc als estats corresponents es representen en l'esquema següent.



L'excitació d'un electró de l'orbital a_{1g} a l'orbital $2e_g$ correspon a l'estat $^1E_{1g}$ i l'excitació d'un electró de l'orbital $1e_g$ a l'orbital $2e_g$ corresponen als estats $^1A_{1g}$, $^1A_{2g}$ i 1E_g .

Els espectres dels dos anions exhibeixen unes bandes intenses a longituds d'ona petites (200-300 nm) que s'atribueixen al procés de transferència de càrrega $O^{2-} \rightarrow Mo^{VI}$,⁵⁹ i unes bandes amples de baixa intensitat que apareixen en la regió del visible (400-700 nm) que s'assignen a les transicions d-d en l'ió paramagnètic. En la taula 4.5 i 4.6 es presenten els resultats obtinguts amb els mètodes TD-DFT i CASPT2 i les dades experimentals per a cada un dels anions estudiats.

L'espectre d'absorció experimental de l'anió $CoMo_6$ presenta dos màxims d'intensitat a 610 nm (2.03 eV) i a 416 nm (2.98 eV), respectivament (Taula 4.5). En realitat, en comptes de dos màxims s'hauria de poder diferenciar fins a quatre màxims que corresponen a

les quatre transicions en la simetria D_{3d} . No obstant, les bandes són més amples del que es podria esperar en aquest tipus de transicions, en el que els dos pics de cada una de les bandes no estan resolts podent-se diferenciar tan sols un màxim en cada una de les bandes. La existència d'un centre d'inversió en l'ió paramagnètic fa que siguin les transicions d-d prohibides sent la força de l'oscil·lador igual a zero. Conseqüentment, aquestes senyals acostumen a ser poc intenses en l'espectre d'absorció i es deuen a moviments vibracionals de la molècula que eliminen el centre d'inversió. Les transicions d-d amb el mètode CASPT2 es calculen a 1.8 i 3.0 eV. En general, els resultats CASPT2 presentats reproduïen prou bé les energies de les transicions amb una precisió de 0.2 eV.⁶⁰

La funció d'ona de l'estat fonamental de l'àtom de Co és pràcticament monoconfiguracional: $a^2_{1g}1e^4_g$. No obstant, les excitacions d-d són altament multiconfiguracionals. Aquest fet dificulta la possibilitat de reproduir amb precisió les transicions d-d amb el mètode TD-DFT.⁶¹ Els nostres resultats per aquest sistema donen una desviació inferior a 1 eV respecte les dades experimentals. On la primera transició d-d s'ha determinat en 1.5 eV i la segona al voltant dels 2 eV. Les transferències de càrrega $O^{2-} \rightarrow Mo^{VI}$ de la molècula de $Co(III)Mo_6$ apareixen amb tots els mètodes emprats al voltant dels 4.0 eV (veure taula 4.5), coincidint amb el pic experimental més baix que s'assigna a aquest procés. Aquests estats juntament amb els que es troben a una energia més alta completen les transferències de càrrega determinades experimentalment.

No obstant, existeixen altres processos que no han estat mencionats en l'espectre experimental, corresponents a les anomenades transferències d'un electró des de l'àtom d'oxigen a l'ió Co ($O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$) i de l'ió Co al Mo ($Co^{3+} \rightarrow Mo^{6+}$). Ambdós mètodes, TD-DFT i CASPT2, prediuen les transicions a energies significativament més petites que les excitacions $O \rightarrow Mo$, amb una força d'oscil·lador similar (taula 4.6). Per tant, podrien contribuir a les bandes observades al voltant dels 400–700 nm, que s'atribueixen a les transicions d-d de l'ió paramagnètic. Les energies de les excitacions TD-DFT són molt baixes quedant en la regió fora de tota senyal d'activitat òptica (> 700 nm).

Espectre electrònic de $[Cr(III)Mo_6O_{24}H_6]^{3-}$

Una situació molt semblant es presenta en l'espectre electrònic de l'anió $CrMo_6$. En l'espectre experimental^{55,56} (figura 4.9) apareixen unes bandes intenses i amples (200- 400 nm) que s'atribueixen a les transferències de càrrega $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ i dues bandes de baixa intensitat assignades a les transicions d-d de l'ió de Cr (al voltant dels 400 i 550 nm).^{62,63}

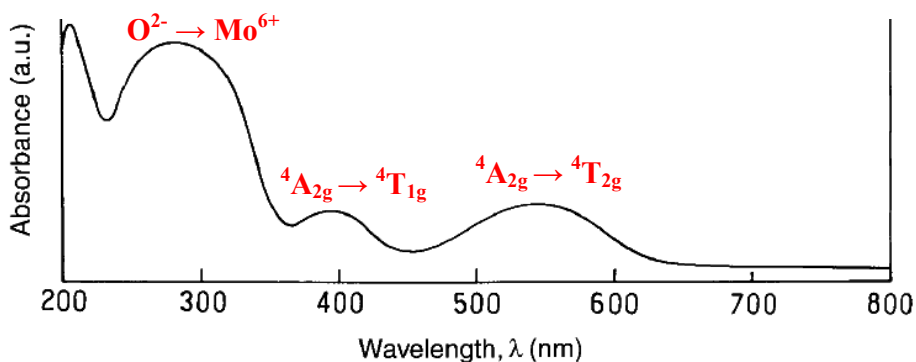
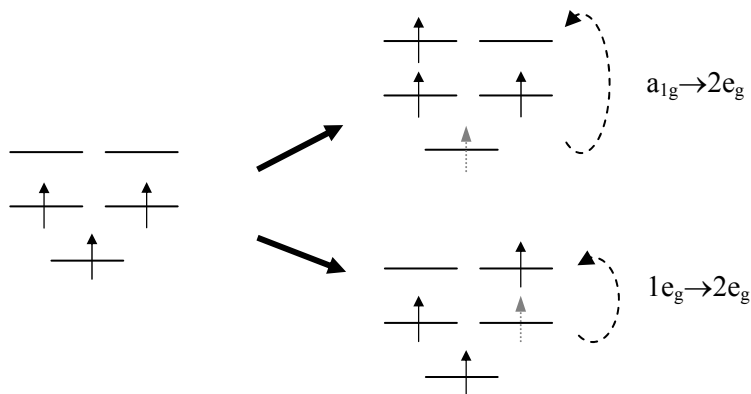


Figura 4.9. Espectre UV experimental de l'anió $Cr^{III}Mo_6$, en solució aquosa. (extret de la referència 56 pàg. 602)

La banda de transferència de càrrega dels lligands oxo als metalls perifèrics, $O^{2-} \rightarrow Mo^{VI}$, presenta un màxim a 294 nm (4.22 eV) (taula 4.5). En una configuració octaèdrica s'han observat fins a tres transicions d-d de l'àtom de Cr(III), des de l'estat fonamental $^4A_{2g}$ al $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$ i $^2T_{2g}$, respectivament.⁶³ No obstant, en el complex $Cr(III)Mo_6$ només s'han observat dues d'elles ja que la tercera transició se solapa en la regió de l'UV amb les bandes atribuïdes a les transferències de càrrega. Les dues bandes en l'anió de $CrMo_6$ presenten dos màxims localitzats a 550 (2.55 eV) i 406 nm (3.05 eV).⁶⁴ Segons la bibliografia referent a l'anió $CrMo_6$, l'espectre presenta un màxim a 350 nm (3.50 eV) el qual s'assigna a la transferència de càrrega $O^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$.

L'estat fonamental de l'anió de Cr(III) és l'estat d'alt espí $^4A_{2g}$, que correspon a la configuració electrònica $a_{1g}^1e_g^2$. A l'igual que en l'anió $Co(III)Mo_6$, el descens de la simetria fa que es trenqui la

degeneració dels estats ${}^4T_{1g}$ i ${}^4T_{2g}$, donant lloc als estats ${}^4A_{2g} + {}^4E_g$ i ${}^4A_{1g} + {}^4E_g$, respectivament. Les configuracions implicades en aquests estats es representen en l'esquema següent.



L'excitació d'un electró de l'orbital a_{1g} a l'orbital $2e_g$ correspon a l'estat ${}^1E_{1g}$ i l'excitació d'un electró de l'orbital $1e_g$ a l'orbital $2e_g$ corresponen als estats ${}^1A_{1g}$, ${}^1A_{2g}$ i 1E_g .

El dos mètodes, CASPT2 i TD-DFT, reproduïen amb relativa exactitud les energies de les transicions d-d del metall central (taula 4.6) amb un error inferior a 0.5 eV. La primera transició a nivell TD-DFT apareix a una energia de 2.6 eV (70 kcal mol⁻¹) mentre que a nivell CASPT2 es troba al voltant dels 2 eV. En canvi, la segona transició d-d es prediu amb els dos mètodes a 3.1 eV (85 kcal mol⁻¹). Aquestes transicions tornen a ser prohibides sent la força de l'oscil·lador igual a zero. En canvi, a energies similars apareixen les transicions $Cr^{3+} \rightarrow Mo^{6+}$, tal i com succeïa en l'espectre electrònic de l'anió $Co(III)Mo_6$. A energies lleugerament més altes es troben una col·lecció d'estats implicats en el procés de transferència de càrrega $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ i $O^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$. La diferència més important respecte l'espectre de l'anió $Co(III)Mo_6$ recau en la transferència de càrrega $O^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$ que es prediu a una energia molt més gran que les transicions d-d, considerant que aquestes es donen a una energia semblant a les observades en el complex de Co. Aquest fet es deu a que com els orbitals $2e_g$ amb espí α es troben per sobre de la banda de molibdè, l'energia necessària en el procés $O^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$ serà similar a les transferències de càrrega $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$. Aquesta transferència es reproduïx a nivell CASPT2 amb relativa exactitud. En canvi, amb la

metodologia TD-DFT es produeix a una energia lleugerament superior, al voltant de 4 eV.

Taula 4.6. Energies i força de l'oscil·lador de les transicions d-d i de les transferències de càrrega a nivell DFT i CASPT2 (en eV) de l'anió $[\text{Cr(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$.

Excitació	TD-BP86		TD-OPBE		CASPT2		exp.	
	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	λ (nm)
O→Mo	3.67	$1.5 \cdot 10^{-3}$	3.64	$1.9 \cdot 10^{-3}$	3.05	$1.6 \cdot 10^{-2}$	4.22	294
O→Mo	3.88	$9.7 \cdot 10^{-3}$	3.86	$1.2 \cdot 10^{-2}$	3.14	$1.8 \cdot 10^{-2}$		
O→Cr	3.89	$9.6 \cdot 10^{-3}$	3.96	$2.1 \cdot 10^{-3}$	3.46	$8.1 \cdot 10^{-3}$	3.54	350
O→Cr	4.13	$1.8 \cdot 10^{-2}$	4.11	$7.9 \cdot 10^{-2}$	4.44	$3.4 \cdot 10^{-3}$		
Cr→Mo	2.38	$2.9 \cdot 10^{-3}$	2.36	$3.0 \cdot 10^{-3}$				
Cr→Mo	3.18	$8.2 \cdot 10^{-4}$	3.16	$8.5 \cdot 10^{-4}$				
d-d (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$)	2.65	0	2.64	0	1.90	0	2.55	550
d-d (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)	3.08	0	3.12	0	2.99	0	3.05	406

^a Extreta de les referències 55, 56.

Una de les conclusions d'aquest capítol és que globalment el mètode TD-DFT reproduïx els resultats CASPT2 i en conseqüència aquest mètode pot ser de gran utilitat en l'estudi dels espectres electrònics de POMs grans amb ions paramagnètics.

Referències i notes

- ¹ (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.; Baker, L. C. W. In *Polyoxometal-lates: 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. (m) Kozik, M.; Baker, L. C. W. In *Polyoxometal-lates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*; Pope, M. T.; Müller, A., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1994**.
- ² (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.
- ³ (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.
- ⁴ Mossoba, M. M.; O'Connor, C. J.; Pope, M. T.; Sinn, E.; Hervé, G.; Tezé, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6864.
- ⁵ 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.

-
- ⁶ (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.
- ⁷ 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.
- ⁸ 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.
- ⁹ (a) Ouahab, L.; Triki, S.; Grandjean, D.; Bencharif, M.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaès, P. *en Metzger, R. M.; Day, P.; Papavassillou G. C. (eds.), Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics* (Plenum Press: NATO-ASI series, **1991**, B248,185. (c) Coronado E.; Gomez-Garcia C. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273. (d) Ouahab L.; *C. R. Acad. Sci. Paris, t.1, Ser. IIC* **1998**, 369. (e) Ouahab L. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1909. (f) Ouahab L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *1501*, 178–180.
- ¹⁰ Musaev, D.G.; Morokuma, K.; Geletii, Y.V.; Hill, C.L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7702. Wang Y.; Zheng G.; Morokuma K.; Geletii Y. V.; Hill C. L.; Musaev D. G. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5230.
- ¹¹ Maestre, J.M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J.M.; Casañ-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749.
- ¹² Duclusaud, H.; Borshch, S. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3489.
- ¹³ Kumar, D.; Derat, E.; Khenkin, A.M.; Neumann, R.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17712; de Visser, S. P.; Kumar, D.; Neumann, R.; Shaik, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5661.

-
- ¹⁴ Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1883.
- ¹⁵ Fernández, J. A.; López, X.; Bo, C.; de Graaf, C.; Baerends, E. J.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(40), 12244-12253.
- ¹⁶ Tesis doctoral de J. M. Maestre, *Propiedades electrónicas y magnéticas en polioxometal·latos de Lindqvist y de Keggin*, **2003**.
- ¹⁷ Messmer, D.; Salahub, D. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 779. Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, E. J. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261.
- ¹⁸ Daul, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 867.
- ¹⁹ Dickson, R. M.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 681. Daul, C.; Güdel, H. -U.; Weber, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4023; Daul, C.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3538; Bellafrouh, K.; Daul, C.; Güdel, H. -U.; Gilardoni, F.; Weber, J. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *91*, 215; Gilardoni, F.; Weber, J.; Bellafrouh, K.; Daul, C.; Güdel, H. -U. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7624. Stückl, A. C.; Daul, C.; Güdel, H. -U. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*,12, 4606. Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3425.
- ²⁰ Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- ²¹ Casida, M. E. Recent advances in density-functional methods, World-Scientific, Singapore, **1995**, p.155.
- ²² Van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Rosa, A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6835.
- ²³ Rinkevicius, Z.; Tunell, I.; Salek, P.; Vahtras, O.; Ågren, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 34.
- ²⁴ Neugebauer, J; Gritsenko, O.; Baerends, J. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 214102.
- ²⁵ Pope, M. T. *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *39*, 181. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopolyoxometal·lates*, Springer, Berlin, **1983**. Nomiya, K.; Takahashi, T.; Shirai, T.; Miwa, M. *Polyhedron* **1987**, *6*, 213.
- ²⁶ Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850.
- ²⁷ Evans, H. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291.
- ²⁸ Lindqvist, I. *Arkiv Kemi* **1950**, *2*, 325.
- ²⁹ Lorenzo-Luis, P. A.; Gili, P. *Recent Res. Devel. Inorg. Chem.* **2000**, *2*, 185-196.

-
- ³⁰ Baker, L. C. W.; Foster, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2136.
Nomiya, K.; Takahashi, T.; Shirai, T.; Miwa, M. *Polyhedron*, **1987**,
6, 213.
- ³¹ Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56. Pope, M. T.;
Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- ³² Golhen, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Molinie, P. *Inorg. Chem.*
1998; *37*(7), 1499-1506
- ³³ Ouahab, L.; Golhen, S.; Yoshida, Y.; Saito, G.; *J. Cluster Science*,
2003, *14*(3), 193.
- ³⁴ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4525. Becke, A. D. *Phys. Rev.*
A **1988**, *38*, 3098. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800. Perdew,
J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- ³⁵ Bridgeman, A. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2094. Bridgeman, A. J.;
Cavigliasso, G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*(34), 6613. Bridgeman, A.
J.; Cavigliasso, G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3500. Bridgeman, A. J.;
Cavigliasso, G. *Poliedron* **2002**, *21*, 2201. Bridgeman, A. J.;
Cavigliasso, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2244.
- ³⁶ Alizadeh, M. H.; Salimi, A. R. *Spectrochim. Acta A* **2006**, *65*, 1104.
Alizadeh, M. H.; Emampour, J. S.; Salimi, A. R.; Razavi, H.
Spectrochim. Acta A **2007**, *65*, 1126.
- ³⁷ Alizadeh, M. H.; Salimi, A. R. *J. Molec. Struct.: THEOCHEM*, **2007**,
809.
- ³⁸ Poblet, J. M.; López, X.; Bo, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297.
- ³⁹ Wolfe, C. R., Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *77*, 2200.
- ⁴⁰ López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574.
- ⁴¹ Nolan, A. L.; Burns, R. C.; Lawrence, G. A. *J. Chem. Soc., Dalton
Trans.*, **1996**, 2629.
- ⁴² Lee, U.; Joo, H.; Kwon, J.; Cho, M. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**,
57, 112.
- ⁴³ Perloff, A. *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 2228.
- ⁴⁴ Panneerselvam, K.; Soriano-Garcia, M.; Holguin-Quiñones, S.; Holt,
E. M. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1996**, *52*, 1605.
- ⁴⁵ López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*
2001, *123*, 9571-9576.
- ⁴⁶ Himeno, S.; Takamoto, M.; Santo, R.; Ichimura, A. *Bull. Chem. Soc.
Japan*, **2005**, *78*, 95
- ⁴⁷ Wang, F.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 74109.

-
- ⁴⁸ Rosa, A.; Baerends, E. J.; van Gisbergen, S. J. A.; van Lenthe, E.; Groeneveld, J. A.; Snijders, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10356.
- ⁴⁹ Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- ⁵⁰ a) Andersson, K. Malmqvist, P.-Å. Roos, B.O. Sadlej, A.J. Wolinski, K. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5483. b) Andersson, K. Malmqvist, P.-Å. Roos, B.O. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 1218. c) Andersson, K. Tesis Doctoral, Universidad de Lund, Suecia, **1992**.
- ⁵¹ Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- ⁵² Swart, M.; Groenhof, A. R.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5479.
- ⁵³ López, X.; de Graaf, C.; Maestre, J. M.; Bénard, M.; Rohmer, M. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Chem. Theor. Com.* **2005**, *1*, 865
- ⁵⁴ U. Lee, Shokubai (*J. Catal. Soc. Jpn.*) **1991**, *33*, 291.
- ⁵⁵ Botto, I. L.; Cabello, C. I.; Thomas, H. J.; Cordischi, D.; Minelli, G.; Porta, P. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *62*, 254.
- ⁵⁶ Cabello, C. I.; Botto, I. L.; Cabrerizo, F.; González, M. G.; Thomas, H. J. *Adsorp. Sci. Technol.* **2000**, *18*, 591.
- ⁵⁷ Rodríguez, R. A. E.; Siri, G. J.; Cáceres, C. V.; Thomas, H. J. *Adsorp. Sci. Technol.* **1989**, *6*, 192.
- ⁵⁸ Gajardo, P.; Grange, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1980**, *63*, 201.
- ⁵⁹ Rodríguez, R. A. E.; Siri, G. J.; Cáceres, C. V.; Thomas, H. J. *Adsorp. Sci. Technol.* **1989**, *6*, 192.
- ⁶⁰ Roos, B. O. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 37.
- ⁶¹ Neese, F. J. *Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 702.
- ⁶² Fournier, M.; Louis, C.; Che, M.; Chaquin, P.; Masure, D. *J. Catal.* **1989**, *119* 400. Groń, T.; Duda, H.; Krok-Kowalski, J.; Walczak, J.; Filipek, E.; Tabero, P.; Wyrostek, A.; Bärner, K. *Radiation Effects and Defects in Solids* **1995**, *133* 341. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1994**, p. 419.
- ⁶³ McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2757.
- ⁶⁴ Ikeda, K.; Schneider, H.; Akasaka, M.; Rager, H. *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 251.

CAPÍTOL V

**Polioxometalats derivats
de l'anió trivacant de
Keggin, polioxoanions
tipus “*Sandwich*”**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL V

Polioxometalats derivats de l'anió trivacant de Keggin, polioxoanions tipus “*Sandwich*”

En els últims anys s'han sintetitzat molts POMs que contenen més d'un metall paramagnètic en la seva estructura, com és el cas de les estructures anomenades tipus “*sandwich*” on quatre metalls queden entremig de dos anions trivacants derivats de l'anió de Keggin o Wells-Dawson. Una de les qüestions no resoltes en estructures on existeixen més d'un centre metàl·lic, és quin d'ells serà el primer en reduir-se. La química computacional és una eina que ens pot resoldre dubtes que experimentalment són encara difícils de determinar amb exactitud. En el present capítol, mitjançant una combinació de mètodes, DFT i multiconfiguracionals (CASSCF), s'ha determinat l'estructura electrònica i les propietats electroquímiques d'alguns anions tipus *sandwich*, que inclouen quatre metalls paramagnètics. Un dels casos més interessants, el trobem amb l'anió tipus “*sandwich*” amb quatre ferros, $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$, on la reducció es produeix de forma selectiva. Els mètodes computacionals permeten identificar amb claredat quin dels centres metàl·lics és el primer en reduir-se.

5.1. Introducció

En el capítol anterior s'ha descrit l'estructura electrònica d'anions que contenen tan sols un metall paramagnètic en la seva estructura. La presència de més d'un centre paramagnètic dificulta l'anàlisi computacional degut a la seva gran mida i multiplicitat elevada. L'augment en els recursos computacionals ha permès abordar sistemes més grans i amb més d'un ió paramagnètic.

Existeix una llarga família de compostos altament nuclearitzats. L'habilitat dels polioxometalats mono-, di- o trivacants, o sigui, anions "lacunary", en actuar com a lligands de metalls de transició permet obtenir una gran variabilitat de clústers magnètics que posseeixen diferent espí i que presenten un acoblament ferromagnètic o antiferromagnètic depenent de les condicions de l'entorn. El fragment no magnètic del POM garanteix un magnetisme efectiu aïllat en el clúster, imposat per la mateixa geometria. Al mateix temps permet l'estabilitat de l'esquelet en el clúster gran. Les característiques que presenten fa d'aquests complexos uns candidats ideals per modelar les interaccions de l'intercanvi magnètic de clústers amb nuclearització elevada i topologies definides.¹⁻⁵ Addicionalment, poden reduir-se reversiblement (formant heteropoli "blues" i heteropoli "browns") addicionant un nombre variable d'electrons. En l'heteropoli "blue" l'electró extra es deslocalitza en el fragment del POM.⁶ La incorporació d'àtoms de metalls paramagnètics en l'estructura dona lloc a un clúster en el qual coexisteixen i interactuen la localització dels moments magnètics en els centres paramagnètics i la deslocalització dels electrons en el fragment de POM.⁷ Aquesta característica ha donat peu al desenvolupament de nous models teòrics en el tractament del problema que ocasionen les transferències de càrrega en clústers grans, així com entendre el paper que juguen en sistemes amb un nombre de nuclis elevat la deslocalització dels electrons, les interaccions magnètiques i les repulsions de Coulomb.⁴

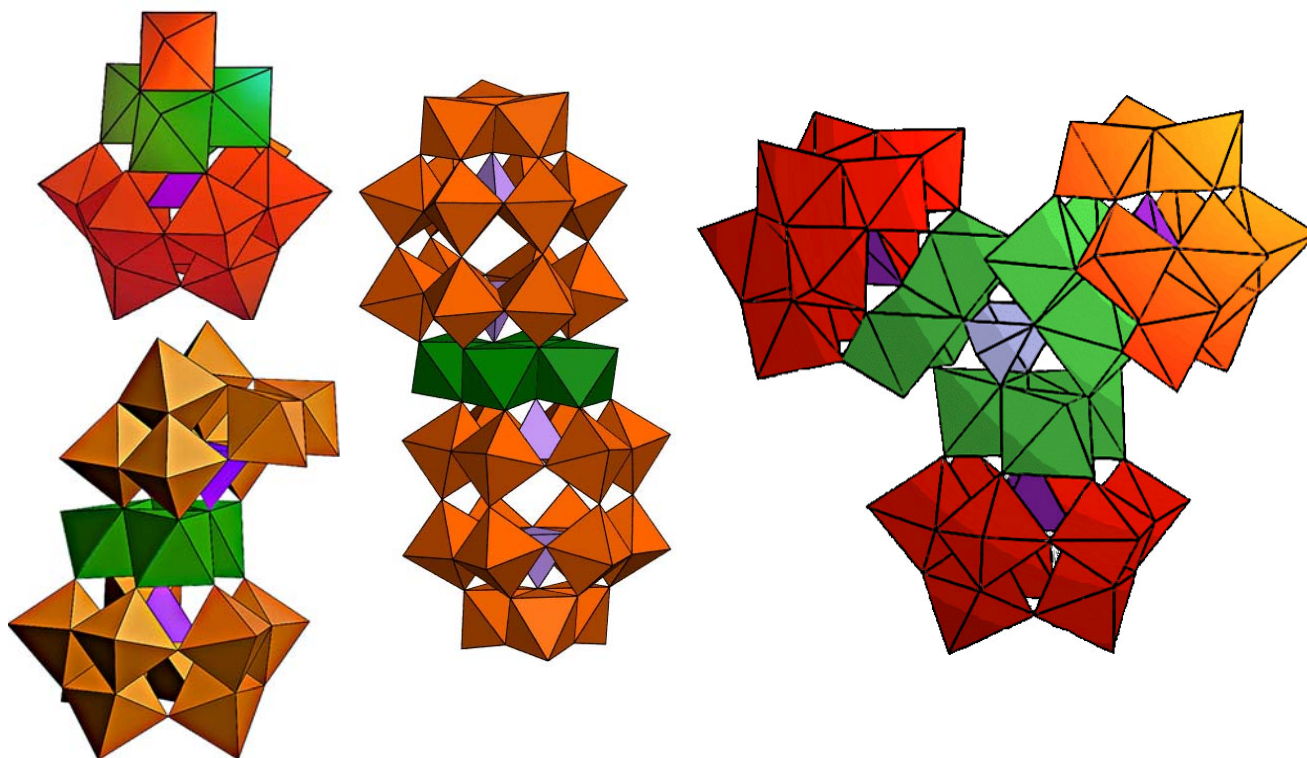


Figura 5.1. Representació en forma polièdrica de diferents tipus de “sandwich”. El primer correspon a l’estructura $M_3(H_2O)_3(PW_{10}O_{39})H_2O$; a sota d’aquest es presenta l’altre complex amb tres àtoms de níquel, $[M_3(PW_9O_{34})_2]$; el següent és l’anió $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ i per últim tenim l’estructura $M_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(P_2W_9O_{34})_3$.

Amb l'extracció de tres octàedres d'un POM, que formen un triada W_3 , es forma l'anió trivacant tipus B que deixa lliure el vèrtex del tetraèdre que conté l'àtom de fòsfor, $B-[PW_9O_{34}]^{9-}$ o $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$. Una breu descripció dels anions trivacants es presenta en el capítol 1 (figura 1.5 i 1.6). L'anió trivacant pot actuar com a lligand amb metalls paramagnètics formant complexos amb un nombre de centres metàl·lics variable, entre 3, 4, 6 i 9 (alguns exemples d'aquestes estructures es presenten en la figura 5.1).

L'obtenció d'un o altre sistema depèn del pH i de la temperatura.⁵ Els derivats que s'obtenen són coneguts com a estructures tipus "*sandwich*" que deriven dels anions de Keggin- i Wells-Dawson.⁸⁻¹¹ És una família versàtil de compostos amb aplicacions en la catàlisi,⁹ magnetisme molecular^{5,12} i altres àrees. Un dels camps més actius és troba en el disseny de nous materials moleculars amb inusuals propietats magnètiques, elèctriques i òptiques.^{3,4} Coronado i col. en els seus inicis, van aportar un nou tungstat amb un clúster triangular de Ni_3^{2+} amb interacció ferromagnètica¹³ i estat fonamental amb $S = 3$. Més tard, tracta el magnetisme de clústers de POMs, en materials moleculars híbrids i la síntesis de noves cadenes d'anions d'heteropolioxometalats. Últimament,¹⁴ també treballa en la síntesis de nous materials multifuncionals de POMs, amb interessants propietats magnètiques i, o elèctriques, com per exemple l'anió $Co_4(POM)_2$ i $Ni_4(POM)_2$ on el POM tant pot ser el derivat trivacant de Keggin o Wells-Dawson. Nombrosos anions s'han descobert en la última dècada amb diversos metalls de transició i s'ha determinat la seva electroquímica amb metalls paramagnètics.^{15,16}

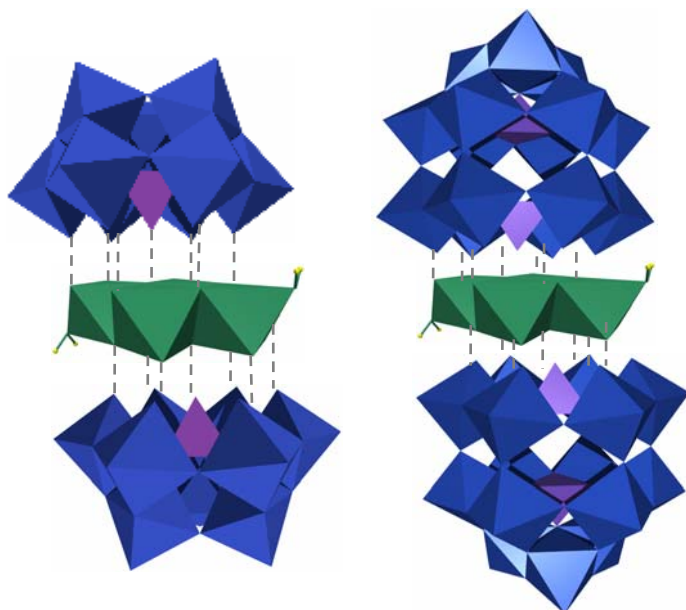


Figura 5.2. Representació en forma polèdrica de la formació de l'anió $[M_4(H_2O)_2(P_2W_9O_{34})_2]^{n-}$ i $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ derivat de l'anió trivacant de Keggin, $B-\alpha-[PW_9O_{34}]^{9-}$ i de l'anió de Wells-Dawson, $\alpha-[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$.

Una de les famílies de polioxometalats magnètics més atractives el proporciona l'heteropoli heptadentat amb lligands $B-[PW_9]$ i $[P_2W_{15}]$. En ambdós casos s'han obtingut a través de l'enllaç de dos fragments de POM coordinat a un grup de quatre metalls bivalents o trivalents (figura 5.2). La sèrie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{n-}$ $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ van ser descobertes per Weakley, Tourné, i col·laboradors¹⁷ i posteriorment caracteritzades per Finke,¹⁸ Weakley,¹⁹ i Gómez-García i col.²⁰ Es basen en una unitat tetramèrica central plana M_4 enllaçada a dues unitats trivacants que deriven dels anions de Keggin o Wells-Dawson, $B-\alpha-[XW_9O_{34}]^{9-}$ o $\alpha-[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ($X = P, As$), a on M en general és un metall paramagnètic divalent com Mn^{II} , Co^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} i barreja d'aquests (figura 5.3).^{8-11,21} Posteriorment, Pope va sintetitzar i caracteritzar l'anió $[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{n-}$ on els metalls presentaven una barreja d'estats d'oxidació, $Mn^{II/III}$.²² Fins que Hill i col. no van sintetitzar i

caracteritzar els anions $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$,^{8,9} l'anió de $\text{Mn}^{\text{II/III}}$ era l'únic anió trivalent que s'havia aconseguit aïllar. Algunes vegades, un dels metalls és substituït per un catió com Na^+ o K^+ formant anions com l'anió $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{39})_2]^{16-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$).^{10,23,24} Fent-lo reaccionar amb metalls en forma de clorurs, ZnCl o MnCl , s'obtenen els anions mixtes corresponents.

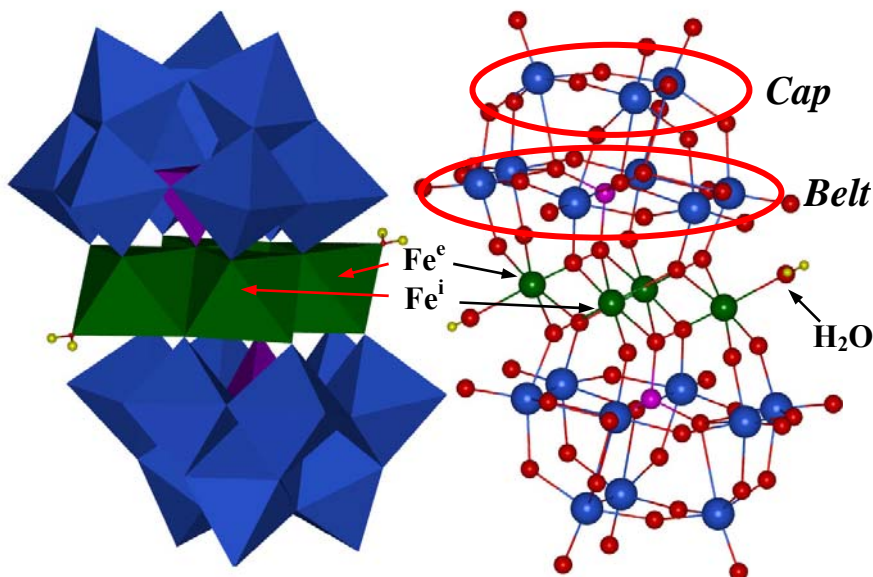


Figura 5.3. Representació en forma polièdrica (a) i en boles i pals (b) de l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$.

Al llarg del text s'usarà una anotació simplificada, per exemple, $[\text{Fe}_4\text{-POM}]$ representa l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$.

En el capítol anterior s'ha verificat que la introducció de ions Fe^{III} en l'estructura complica la determinació de l'estat fonamental de l'anió degut a l'elevada multiplicitat que presenten. Malgrat que l'acoblament ferromagnètic també és important, ens centrarem en les propietats redox del complex, en l'habilitat d'un o altre àtom de ferro per reduir-se en primer lloc i en la subsegüent formació dels heteropoli

“blue” amb un nombre variable d’electrons deslocalitzats en el fragment de POM.

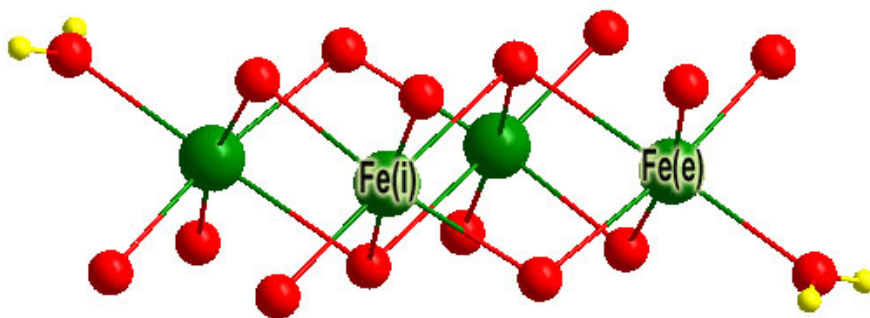
En la majoria de POMs, els anions totalment oxidats tenen, en general, una estructura electrònica simple on els orbitals doblement ocupats es troben majoritàriament deslocalitzats en els lligands oxo, els quals es troben ben separats dels orbitals desocupats deslocalitzats majoritàriament en els centres metàl·lics.²⁵ Són fàcilment reduïbles en solució perquè el LUMO (el primer orbital desocupat), amb simetria de no enllaç que exactament correspon a l’orbital d_{xy} , es troba molt baix en energia. Quan un W^{VI} o un Mo^{VI} és substituït per un, o més, metalls de transició com V^V , Nb^V o Ti^{IV} , les propietats redox s’han racionalitzat tant experimentalment²⁶ com teòricament.²⁷ Tanmateix, la incorporació d’un metall de transició en estats d’oxidació baixos com Fe^{III} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , etc., provoca una racionalització molt més difícil, particularment quan el clúster conté més d’un àtom paramagnètic.

L’objectiu principal del present capítol és corroborar que avui en dia els mètodes computacionals poden ser una gran eina per la racionalització de les propietats redox de molècules complexes en solució. Malgrat la dificultat intrínseca d’aquest tipus de sistemes s’han reportat ja alguns estudis teòrics de POMs amb metalls de transició. Recentment, Musaev i col. han presentat amb detall l’anàlisi de les propietats electròniques d’alguns anions γ -Keggin que inclouen metalls de transició a nivell DFT/B3LYP.²⁸ En ell, estudia l’estructura electrònica i el magnetisme dels anions de fórmula $[(X^{n+}O_4)M^{III}_2(OH)_2W_{10}O_{32}]^{(8-n)-}$ observant l’efecte que li produeixen a les seves propietats la variació dels metalls paramagnètics, M, i l’heteroàtom central, X. Amb anterioritat, Zueva i col.²⁹ van analitzar les interaccions magnètiques entre dos centres fèrrics incorporats a l’anió γ -tungstosilicat i van demostrar que l’acoblament J era més sensible a la distorsió geomètrica de la unitat $[M_2O_2]$. Prèviament, els grups de Poblet³⁰ i Borshch³¹ van estudiar electrònicament complexes que contenien ions Fe^{III} . Els primers, van estudiar electrònicament els anions de Keggin on l’heteroàtom era un àtom paramagnètic i es va determinar l’espectre electrònic; i el segon grup, van substituir un àtom de molibdè de l’anió de Keggin per un àtom de Fe^{III} . Posteriorment, Shaik, Neumann i col. han avaluat la viabilitat de les espècies $Fe^V=O$ i

les seves propietats catalítiques en POMs derivats de l'anió de Keggin.³² L'anió POM-FeO⁴⁻ és un potent catalitzador en processos d'hidroxilació C-H i en l'epoxidació de dobles enllaços.

5.2. Estudi electrònic i electroquímic de l'anió [(Fe^{III})₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]⁶⁻

Els quatre àtoms de ferros en l'anió [Fe₄-POM] es troben formalment en estat d'oxidació +3 amb 5 electrons *d* desaparellats, tenint en total de 20 electrons desaparellats en l'estat fonamental. El moment magnètic experimental és de 9.8 μ_B a 24 °C, això implica un gran acoblament antiferromagnètic entre els àtoms de ferro.⁸ El moment magnètic teòric (només d'espí) és 21.0 μ_B per a un sistema amb S = 10 amb acoblament ferromagnètic. No obstant, només s'ha calculat l'estat d'alt espí ja que les propietats redox són molt poc dependents de l'acoblament magnètic, en ser uns efectes amb una escala d'energia molt petita. El bloc central [Fe₄-POM] conté dos Fe *externs* (Fe⁶), coordinats a una molècula d'aigua que completa l'octàedre que forma amb lligands oxo, i dos ferros *interns* (Fe¹), que estan coordinats a sis lligands oxo (figura 5.3). En la següent representació del fragment [Fe₄(H₂O)₂O₁₄], es pot observar la diferent coordinació dels dos ferros *externs* i *interns*.



L'electroquímica que presenta indica que abans de la reducció en els àtoms de tungstè, es redueixen els quatre àtoms de ferro.⁸ No obstant, experimentalment no queda clar quin dels centres metàl·lics és

el primer en reduir-se. Recentment estudis de transferència d'un electró en els polioxometalats derivats de l'anió de Wells-Dawson tipus "sandwich", $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55})_2]^{12-}$, han presentat una sèrie de resultats interessants: la reducció dels quatre ferros han estat clarament resoltes en quatre passos separats; l'estudi revela clarament una clara dependència del pH en el potencial de la reducció dels quatre Fe; i finalment, el pH i l'efecte fort del parell iònic fan preveure que la primera reducció es produeixi en els ferros *externs*.^{23,33} No obstant, la confirmació de la hipòtesis queda a l'espera de nous processos experimentals i/o complementar amb càlculs teòrics.

Taula 5.1. Paràmetres estructurals calculats per els anions en les reduccions consecutives de l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$.^{a)}

	raig X ^{b)}	$[\text{Fe}_4\text{-POM}]^{6-}$	$\text{H}_2[\text{Fe}_4\text{-POM}]^{6-}$	$\text{H}_4[\text{Fe}_4\text{-POM}]^{6-}$
Fe ^e – Fe ⁱ	3.26	3.30	3.13	3.40
Fe ⁱ – Fe ⁱ	3.56	3.61	3.53	3.46
Fe ^e – Fe ^e	5.44	5.51	5.68	5.86
P – O _p ^{c)}	1.53	1.58	1.58	1.58
W – O _t ^{c)}	1.71	1.73	1.72	1.73
W – O _b ^{c)}	1.91	1.94	1.95	1.96
Fe ^e – OH ₂	2.04	2.20	2.28	2.26
H ... O _t (belt)	-	2.27	2.15	2.53
O _p – Fe – OH ₂	178.5	177.4	178.1	174.4
O _t – W – O _b (cap) ^{c)}	101.9	102.2	103.6	104.0
O _t – W – O _b (belt) ^{c)}	101.7	101.6	101.7	101.8

a) Distàncies en Å i angles en graus.

b) Els paràmetres de raig X són extrets de la referència 8 de l'espècie totalment oxidada de 20 e⁻.

c) O_t = oxigen terminal; O_b = oxigen doble pont; O_p = oxigen quàdruple pont.

d) Es forma un lleuger enllaç d'hidrogen amb els oxígens terminals dels àtoms de tungstè que es troben en posició belt.

Descripció electrònica de l'anió $[(Fe^{III})_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{6-}$

La figura 5.3 mostra una representació en boles i pals i polièdrica de l'anió $[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{6-}$. L'optimització de la geometria s'ha portat a terme restringint-la a la simetria C_{2h} en acetonitril com a solvent amb el funcional OPBE, que recentment s'ha demostrat que reproduïx més acuradament l'estat d'espí dels complexes de Fe(III).³⁴ La geometria optimitzada computacionalment a nivell DFT no presenta diferències significatives respecte la geometria experimental, amb l'excepció de la distància Fe^e-OH_2 que és ~ 0.2 Å més llarga en l'estructura calculada (veure Taula 5.1).

Les aigües formen un lleuger enllaç d'hidrogen amb els oxígens terminals enllaçats amb els tungstens veïns als ferros *externs* (veure figura 5.4). Probablement, els càlculs DFT sobreestimen la interacció de l'enllaç d'hidrogen entre els lligands H_2O i el POM, i això explica l'augment d'aquesta distància. S'han reproduït els càlculs de l'espècie oxidada mantenint constant la distància Fe- H_2O experimental on no s'han observat clares diferències en les espècies oxidades i reduïdes.

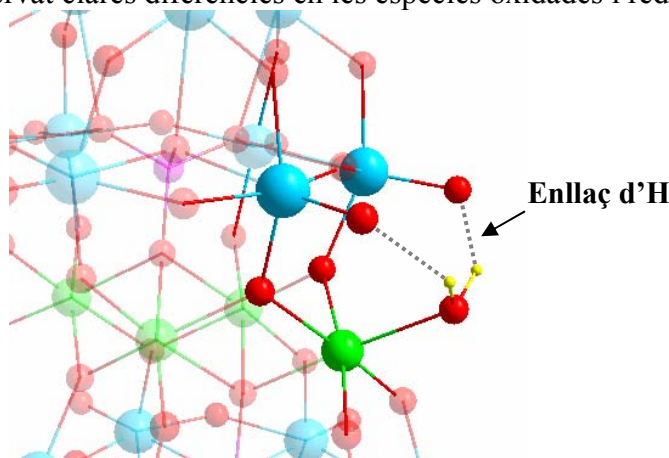


Figura 5.4. Representació esquemàtica del pont d'hidrogen que es forma entre els dos àtoms d'hidrogen de la molècula d'aigua amb els àtoms d'oxigen terminals dels àtoms de tungstè veïns a l'àtom de ferro extern de l'anió $[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{6-}$.

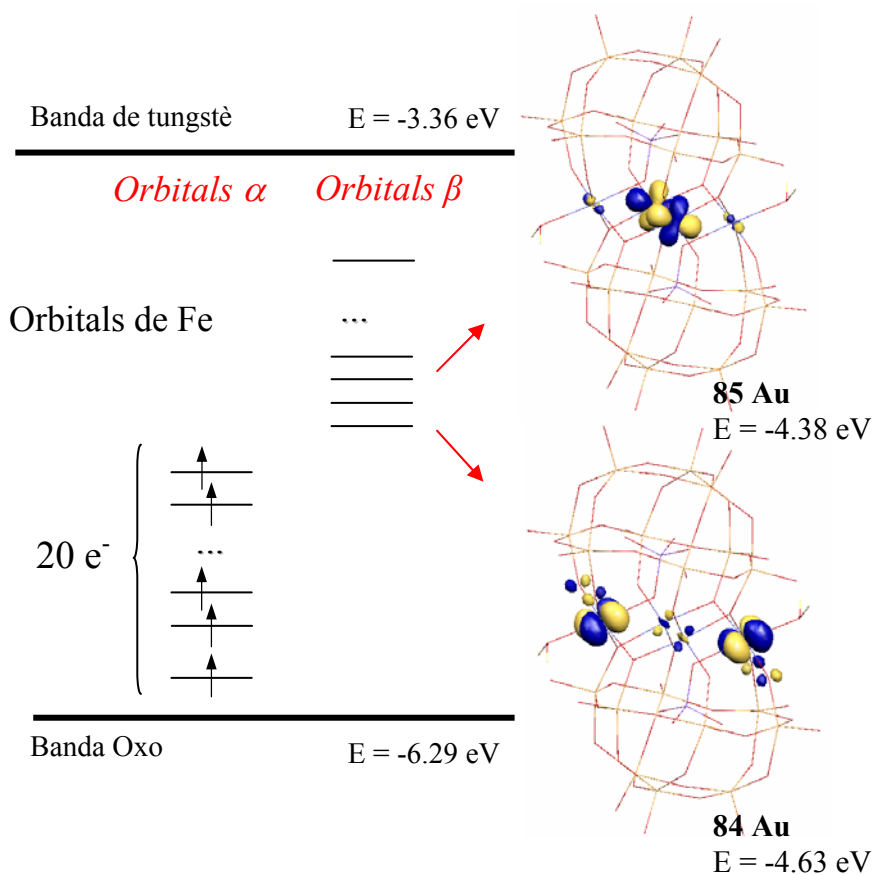


Figura 5.5. Representació esquemàtica dels orbitals frontera de l'aníon $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ en acetonitril i una representació 3D dels dos primers orbitals desocupats de simetria a_u .

Quan els càlculs es porten a terme en el buit, tots els orbitals frontera tenen energies positives però quan afegim el solvent es produeix una forta estabilització per l'efecte del solvent i dels contraions. En la figura 5.5 es presenta la distribució dels orbitals frontera de l'aníon $[\text{Fe}_4\text{-POM}]$ per a la configuració d'alt espí. L'orbital oxo més alt en energia doblement ocupat es troba a -6.29 eV i el desocupat més baix en energia (amb una gran contribució dels orbitals

d dels àtoms de W) apareix a -3.35 eV. Entremig de les dues bandes, es troben una sèrie d'orbitals amb espí α centrats en els àtoms de ferro en un rang que va des dels -6.9 eV als -3.0 eV. A energies lleugerament més altes que les dels orbitals d'espí α es troben els orbitals desocupats amb espí β , també centrats en els àtoms de ferro. La diferència entre la banda oxo i la banda *d* dels tungstens és de 3.0 eV aproximadament. La diferència és quasi independent del complex i de l'estructura del fragment ja que només depèn del funcional que s'utilitza.²⁵

Taula 5.2. Població d'espí de Mulliken per els àtoms de ferro i la diferència d'energia calculada per l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ totalment oxidat i el reduït una vegada. Correspon a la diferència d'energia entre la reducció sobre l'àtom de Fe^e i sobre l'àtom de Fe^i .

Mètode	Espècie	Fe^e	Fe^i	Estabilitat Relativa ^{a)}
OPBE	20 e	4.18	4.18	
BP86	20 e	4.11	4.08	
CASSCF	20 e	4.81	4.83	
OPBE	21 e (Fe^e)	4.06	4.13	0.0
OPBE	21 e (Fe^i)	4.17	4.05	+0.22
BP86	21 e (Fe^e)	4.01	4.04	0.0
BP86	21 e (Fe^i)	4.10	3.94	+0.31
CASSCF	21 e (Fe^e)	4.35	4.84	0.0
CASSCF	21 e (Fe^i)	4.82	4.32	+0.56
CASCI	21 e (Fe^e)	4.34	4.81	0.0
CASCI	21 e (Fe^i)	4.79	4.36	+0.78

a) Diferència d'energia entre les espècies resultants de reduir sobre el ió Fe^e i reduir sobre el ió Fe^i (en eV).

La població d'espí de Mulliken mostra que els vint electrons desaparellats es troben majoritàriament localitzats en els quatre centres de ferro. Segons els càlculs OPBE-DFT la densitat d'espí en cada un dels Fe és $\sim 4.18e$ tant per els ferros *externs* com *interns* (taula 5.2). La resta de la densitat d'espí es deslocalitza en els àtoms d'oxigen veïns al metalls paramagnètics. La figura 5.5 també es presenta una representació 3D dels dos primers orbitals desocupats de simetria a_u . El primer orbital desocupat es troba centrat en els ferros *externs* amb una energia de -4.63 eV; i el primer orbital centrat majoritàriament en els ferros *interns* es troba a una energia de -4.38 eV. Els dos orbitals tenen caràcter no enllaçant.

Determinació de la primera reducció en l'estructura $Fe_4(PW_9O_{34})_2$

L'estructura electrònica de l'espècie de 20 e⁻ suggereix que la primera reducció té lloc en els ferros *externs*. Els càlculs DFT de l'espècie metàl·lica de 21 electrons corroboren la hipòtesis abans presentada. En afegir un electró a l'orbital beta $84a_u$, el descens de la densitat d'espí és molt més important en els ferros *externs* que en els *interns*. De totes maneres, la diferència en el total de la densitat d'espí per als ferros *externs* i *interns* no és molt gran, $4.06e$ per els Fe^e i $4.13e$ per els Feⁱ (taula 5.2). La resta de la densitat es troba deslocalitzada entre els oxígens veïns als ferros *externs*, tal i com succeïa en l'espècie oxidada. Un fet semblant es dona quan afegim un electró en l'orbital $85a_u$, (-4.38 eV, veure Figura 5.5) localitzat en els ferros *interns*, produint-se un descens de la densitat d'espí en els ferros *interns*. La diferència d'energia entre les dues espècies de 21 e⁻ és d'uns 0.22 eV (5.0 kcal mol⁻¹).

Com hem vist, els càlculs OPBE-DFT indiquen que els Fe^e es redueixen abans que els Feⁱ, no obstant, les diferències en la densitat d'espí és molt petita (~ 0.1 e⁻) i els resultants no són completament convincents. Amb el funcional BP86 no s'observen gaires diferències, simplement es redueix encara més la localització de la densitat d'espí en cada un dels àtoms de ferro, $4.11e$ per els Fe^e i $4.04e$ per els Feⁱ (taula 5.2), encara que la disminució en la densitat d'espí en les

espècies de $21 e^-$ es manté quantitativament igual que amb el funcional OPBE ($\sim 0.1 e^-$).

Com a suport addicional s'han portat a terme càlculs post Hartree-Fock, del tipus CASSCF i CASCI. Mitjançant aquesta tècnica el càlcul de la totalitat de la molècula amb les eines d'avui en dia és impossible de realitzar. Per això, s'ha agafat com a model un fragment format pels quatre àtoms de ferro, els 14 lligands oxo directament enllaçats al ferros, les dues aigües i els fòsfors interns (figura 5.6). Els dotze tungstens veïns als ferros, que es troben en la posició belt (figura 5.3), són descrits amb un pseudopotencial de Hay-Wadt amb un *core* llarg sense les funcions de base³⁵ i la resta dels àtoms són descrits per càrregues puntuals (Figura 5.6). L'espai actiu conté 20 orbitals que pertanyen als orbitals 3d dels àtoms de ferro i els 20 o 21 electrons per l'espècie oxidada i reduïda, respectivament. L'espai actiu escollit recull tots els efectes de correlació no dinàmica en els orbitals 3d de l'ió fèrric. Altres efectes de correlació, així com la transferència de càrrega entre l'O i els Fe, realment són importants si el problema requereix una química acurada ($1-2 \text{ kcal mol}^{-1}$) però no són essencials per a la qüestió que aquí ens requereix, ja que només volem determinar la preferència en la reducció entre els ferros *externs* o *interns*.

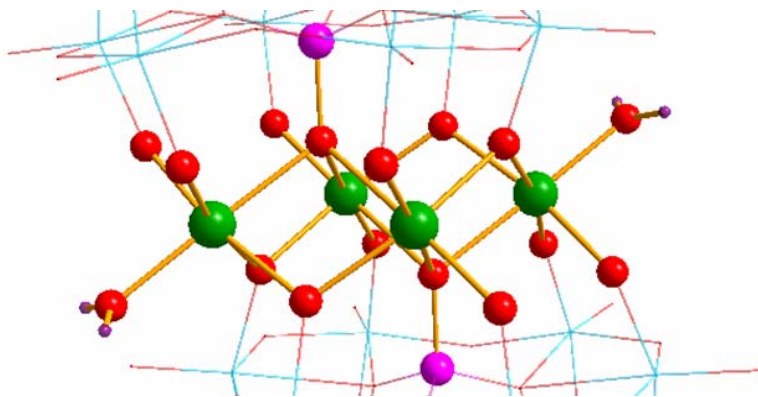


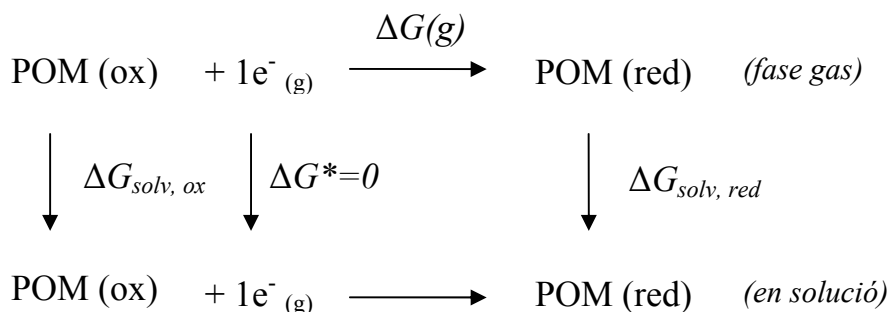
Figura 5.6. Representació en boles i pals del fragment de l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}_2\text{O}_{14}]$ que hem considerat com a model en el càlcul CASSCF.

La densitat d'espí CASSCF dels quatre ferros en l'espècie de $20 e^-$ és localment un sextet amb un valor formal de 5 electrons per àtom de ferro, sent de +4.81 i +4.82 per els ferros *externs* i *interns* respectivament (veure Taula 5.2). La disminució de la densitat d'espí del Fe en aproximadament $0.2 e^-$ en comparació amb el valor formal de 5, és degut a una petita contribució als orbitals actius de les funcions de base centrades en els àtoms d'oxigen. La major densitat d'espí obtinguda amb el mètode CASSCF en comparació a l'obtinguda amb els mètodes DFT és ben conegut, i es pot atribuir a la tendència dels mètodes basats en DFT de sobreestimar la deslocalització dels electrons desaparellats (ref). Encara que, la densitat d'espí de $4.8 e^-$ en els àtoms de Fe és segurament massa elevada com a conseqüència de la correlació dinàmica en la funció CASSCF. Els valors ens poden servir de referència, ja que l'error és aproximadament el mateix en l'àtom de Fe^e i Fe^i . L'addició d'un electró extra sense la optimització dels orbitals (CASCI) només produeix una disminució de la densitat en els ferros *externs* mentre que la densitat en els *interns* es manté constant. Així, l'electró extra es repartit entre els dos ferros *externs*, on l'estat d'oxidació passa a ser formalment de $Fe^{2.5+}$. En canvi, la reducció en els ferros *interns* es produeix a major energia. L'estat més estable que presenta una disminució en la densitat d'espí en el ferros *interns* es troba a uns $0.7 eV$ ($18 kcal mol^{-1}$). L'optimització dels orbitals en el sistema de $21 e^-$ fa disminuir lleuegrament la diferència d'energia, però no afecta a la distribució dels electrons desaparellats. Per a una determinació acurada de la diferència d'energia faltaria incloure els efectes de correlació (per exemple, amb un càlcul CASPT2), que es troba més enllà de les nostres possibilitats amb els recursos computacionals d'avui en dia. Per tant, només podem verificar que la primera reducció es produeix en el Fe^e i a una energia molt més gran es troba l'estat electrònic que correspon a la reducció del Fe^i .

Determinació de les energies lliure dels processos de reducció de l'estructura $Fe_4(PW_9O_{34})_2$

Un cop establert que la primera reducció té lloc als ferros externs, passarem a analitzar l'habilitat dels càlculs realitzats per a estimar l'energia lliure dels processos de reducció. El cicle següent,

presenta els diferents termes que intervenen en el procés de reducció en un polioxometalat.



La primera línia del cicle correspon al procés de reducció del POM en fase gas on l'energia lliure associada a aquest procés és representada com $\Delta G_{(g)}$; i la segona línia és el mateix procés però en dissolució on l'energia lliure associada és representada com $\Delta G_{(sol)}$. Els següents termes $\Delta G_{\text{solv,ox}}$ i $\Delta G_{\text{solv,red}}$ corresponen a les energies lliures de solvatació de les espècies oxidada i reduïda, respectivament. Cramer i col. detallen acuradament els diferents termes que envolten el procés de reducció.³⁶ Per tant, l'energia lliure del procés de reducció del POM en solució, $\Delta G_{(sol)}$, segons el cicle abans descrit correspon a,

$$\Delta G_{(sol)} = \Delta G_{\text{POM}} = \Delta G_{\text{solv,red}} - \Delta G_{\text{solv,ox}} + \Delta G_{(g)}$$

Si es considera que per a les espècies carregades la contribució electrònica és molt gran i davant d'aquest fet els termes entròpics són negligibles, s'ha suposat que els termes entròpics es poden menysprear. Com que els termes vibracionals i entròpics són difícils de calcular en estructures tan grans com les que aquí es tracten, suposem que $\Delta G_{(sol)}$ és aproximadament igual a l'energia de reducció del POM en solució ($\approx ER$).

Abans de descriure els resultats per al complex de ferro, començarem amb l'anàlisi dels quatre termes presentats en l'esquema anterior amb un anió més simple com és l'anió de Keggin, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

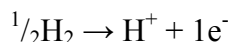
(*) Per a una espècie carregada, el terme $\Delta G_{(g)}$ es troba dominat per l'afinitat electrònica del sistema (AE). En fase gas, l'addició d'un electró a l'anió és un procés fortament endotèrmic. Per a l'anió SiW_{12} , aquest procés requereix $+6.85 \text{ eV}$ ($+158.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). L'energia de solvatació depèn de la càrrega i la mida del clúster. La solvatació en aigua ha estat calculada en -18.78 eV ($-433.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) per a l'anió oxidat ($\Delta G_{\text{solv,red}}$) i -29.38 eV ($-677.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) per a l'anió reduït ($\Delta G_{\text{solv,ox}}$). A partir del cicle termodinàmic $\Delta G_{(\text{sol})}$ el càlculs en aigua determinen que és tracta d'un procés molt exotèrmic, -3.75 eV ($-86.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). En acetonitril aquest valor és molt semblant, -3.87 eV ($-89.2 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Per tal de comparar l'energia lliure teòrica amb el potencial redox de la voltamperometria cíclica és necessari determinar la relació que existeix entre ells. La relació exacte entre E i ΔG per a una reacció en la qual n mols d'electrons es mouen de l'ànode al càtode és,

$$\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ} = -n F (E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}) \quad (\text{equació 5.1})$$

On també es podria definir com, $\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{red}} - \Delta G^{\circ}_{\text{ox}}$

Com que per definició tots els potencials redox tenen com a punt de referència al potencial associat a l'elèctrode normal d'hidrogen (ENH) en les condicions estàndards de concentració 1M de l'àcid i a 1atm de pressió, $E^{\circ}_{\text{ENH}} = 0 \text{ V}$. La reacció de l'ENH es defineix en,



Aquesta reacció té associada una energia lliure que experimentalment és molt difícil de quantificar, $\Delta G^{\circ}_{\text{ENH}}$.

Com que comparem valors de reducció dels POMs, l'elèctrode normal d'hidrogen, E°_{ENH} , serà l'elèctrode que s'oxida, i llavors l'energia lliure

* Càlculs realitzats prèviament per Jorge Fernández introduïts en aquest treball per tal d'entendre millor el cicle abans descrit amb un anió més petit que l'estudiat en aquest capítol.

associada al procés de reducció del POM obtinguda mitjançant l'equació 5.1 serà,

$$\Delta G^{\circ} = -n F (E_{\text{exp}} - E^{\circ}_{\text{ENH}}) = \Delta G^{\circ}_{\text{POM}} - \Delta G^{\circ}_{\text{ENH}} \quad (\text{equació 5.2})$$

El valor de l'energia lliure associada a la reducció de l'hidrogen ($^{1/2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + 1\text{e}^-$), $\Delta G^{\circ}_{\text{ENH}}$ de l'equació 5.2, ha estat intensament estudiada. El 1977 Gomer va proposar per primera vegada un valor absolut de 4.73 eV per el potencial estàndard de l'elèctrode d'hidrogen.³⁷ Des de llavors s'han realitzat nombrosos estudis tant experimentals com teòrics. Recentment, Soderholm ha corroborat el valor determinat per Gomer amb l'anió de Preyssler.³⁸ El 1986 Trasatti el va determinar teòricament a nivell B3LYP en -4.44 eV.³⁹ També ha estat estimada per Cramer i col. en -4.36 eV, que recentment ha estat corregida en 4.28 eV.³⁶ Un dels dubtes que ens hem trobat en aquest apartat és quin dels valors s'hauria d'utilitzar. Després de múltiples discussions amb uns i altres, s'ha decidit que de tots els valors abans descrits, el valor més correcte amb la metodologia aquí emprada és el proposat per Cramer. Fent ús de l'últim valor, 4.28 eV, es poden comparar fàcilment els potencials de reducció de la voltamperometria cíclica experimental amb els valors teòrics. En el següent esquema es presenten alguns potencials de reducció de varis POMs tan teòrics com experimentals determinats per el nostre grup en aigua amb les seves energies absolutes.

Per els potencials de reducció experimentals determinats recentment per Bond i col⁴⁰ per l'anió silicats de Keggin (en acetonitril) han estimat una ΔG de -3.95 eV (-524.2 kcal mol⁻¹), molt semblant al valor teòric de -3.87 eV (-613.4 kcal mol⁻¹). La diferència entre els valors experimental i teòric en acetonitril és d'uns 100 mV, mentre que la diferència entre els valors obtinguts en aigua augmenta susceptiblement a 315 mV (veure esquema anterior). Aplicant la mateixa estratègia amb altres POMs relativament simples, es determina com a regla general que calculant la primera reducció dels anions totalment oxidats es presenten unes discrepàncies inferiors a 0.3 eV entre els valors experimentals i teòrics. En general, la discrepància entre els valors experimentals i teòrics són sempre majors quan la reducció es produeix en aigua que si és en acetonitril.

Experimental			DFT	
E (mV) ^{a)}		ΔG_{POM} (eV)	E_{RDFT} (eV)	E (mV)
-616	$\text{W}_6^{2-}/\text{W}_6^{3-}$	-3.66	-3.42	-860
-180	$\text{NaP}_5\text{W}_{30}^{14-}/\text{NaP}_5\text{W}_{30}^{15-}$	-4.10	-3.93	-360
0	$\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	-4.28		0
+15	$\text{SiW}_{12}^{4-}/\text{SiW}_{12}^{5-}$	-4.29	-3.95	-330
+799	$\text{SW}_{18}^{4-}/\text{SW}_{18}^{5-}$	-5.08	-5.19	+910

- a) Valors experimentals obtinguts a partir dels voltamperogrames de la referència 41, considerant -4.28 eV per a l'energia lliure associada al procés de reducció de l'hidrogen³⁶, $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$.

Electroquímica de l'anió $\text{Fe}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$

La voltamperometria cíclica del complex dels quatre ferros (figura 5.7), $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$, en acetonitril presenta un primer pic catòdic a -0.042 V contra SCE (elèctrode saturat de calomelans) (o $+0.20$ V vs NHE). Conseqüentment, l'energia lliure en afegir el primer electró en els ferros *externs* s'estima en -4.48 eV. L'energia calculada, de -4.21 eV, s'aproxima prou bé al valor experimental (taula 5.3).

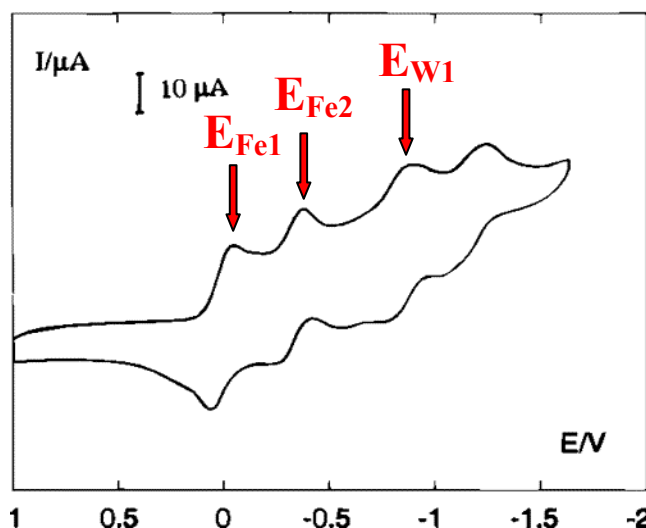


Figura 5.7. Voltamperograma Cíclic de l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ en acetonitril (elèctrode de referència: SCE amb una velocitat d'escanatge de 100 mV/s) extret de la referència 8.

En la voltamperometria, la reducció en els ferros *interns* es produeix només quan els ferros *externs* s'han reduït prèviament. El pic detectat a -0.38 vs SCE (-0.14 V vs NHE) amb una energia lliure de -4.14 eV s'atribueix a la primera reducció dels ferros *interns*. Els càlculs DFT no reproduïxen adequadament els valors experimentals ja que l'energia lliure calculada és de tan sols -3.01 eV per al procés de reducció $\text{Fe}_4\text{-POM}^{8-}/\text{Fe}_4\text{-POM}^{9-}$. Les energies de reducció teòriques s'han obtingut amb la geometria optimitzada de l'espècie oxidada de 20 e^- (columna 5 de la taula 5.3) El mateix passa en la primera reducció al fragment POM. Experimentalment apareix un pic a un potencial de -0.87 V (-0.63 V vs NHE). L'energia calculada associada a reduir els tungstens veïns del fragment $[\text{Fe}_4]$ ha estat de tan sols -2.18 eV mentre que l'experimental és de -3.65 eV. La deslocalització d'aquest electró que forma l'heteropoli "blue" es produeix majoritàriament en els àtoms de tungstè en posició *cap*. Una representació de la densitat d'espí de l'orbital molecular on es localitza l'electró addicional es pot observar

en la figura 5.8a. Les separacions entre pics (ΔE) de 1.20 V i 0.84 V són excessivament llargues en comparació a les observades experimentalment de tan sols 0.34 V i 0.49 V. Per tant, per veure l'efecte de la reducció en la geometria, s'han reproduït els càlculs amb la geometria experimental (raig X) caracteritzada per l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$.⁸ Es pot observar, en les columnes de la 3 a la 6 de la Taula 5.3, que tant els valors absoluts, ER, com els valors ΔE no canvien significativament.

Taula 5.3. Energies de reducció i diferències de potencials de reducció calculats per a l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ a)

<i>Electrons del metall^{b)}</i>	Centre Reduït	ER^{c)} (raig X)	ΔE^{c)} (raig X)	ER^{d)} (Oxid)	ΔE^{d)} (Oxid)	ER^{e)} (Opt)	ΔE^{e)} (Opt)	ΔG^{f)} (expt)	ΔE^{f)} (expt)
20	Fe ^e	-4.08		-4.21		-4.21		-4.48	
22	Fe ⁱ	-2.91	1.17 ^{g)}	-3.01	1.20 ^{g)}	-3.28	0.94 ^{g)}	-4.14	0.34 ^{g)}
24	W	-1.95	0.94 ^{h)}	-2.18	0.84 ^{h)}	-2.22	1.06 ^{h)}	-3.65	0.49 ^{h)}

- a) Les energies de reducció (ER) i les energies lliures (ΔG) són en eV i les diferències dels potencials de reducció (ΔE) són en V.
- b) El nombre d'electrons en el fragment de $[\text{Fe}_4]$ abans de la reducció.
- c) Els valors DFT són obtinguts usant la geometria obtinguda experimentalment per raig X de l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ de la referència 8.
- d) Els valors DFT s'han obtingut a partir de la geometria optimitzada per l'espècie de 20 electrons, totalment oxidada.
- e) Els valors DFT són obtinguts usant la geometria optimitzada de les espècies amb 20, 22 i 24 electrons.
- f) Els valors experimentals obtinguts de la ref. 8 considerant -4.28 eV per a l'energia lliure associada a la reducció $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ (ref. 36).
- g) La diferència dels potencials de reducció entre els pics de la primera i la segona reducció (ref. 8).
- h) La diferència dels potencials de reducció entre els pics de la segona i la reducció sobre el POM (ref. 8).

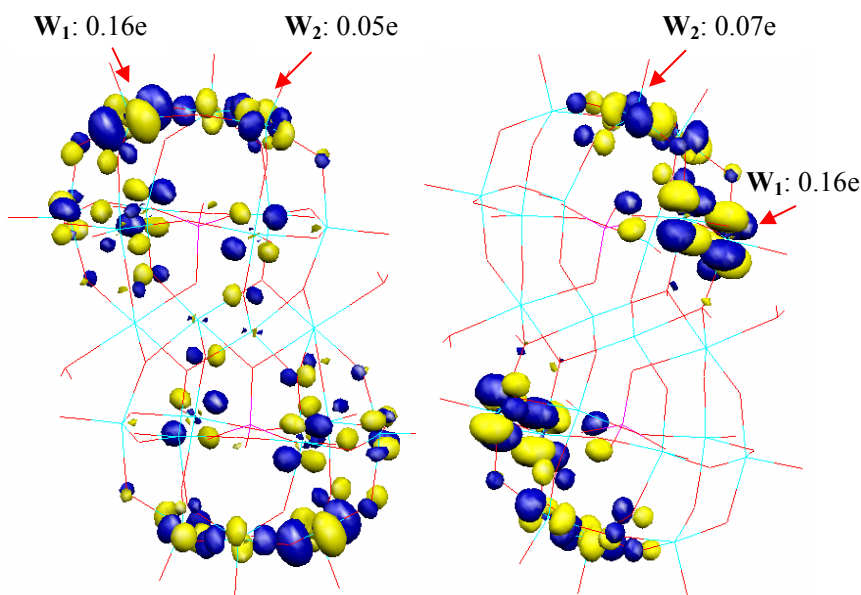
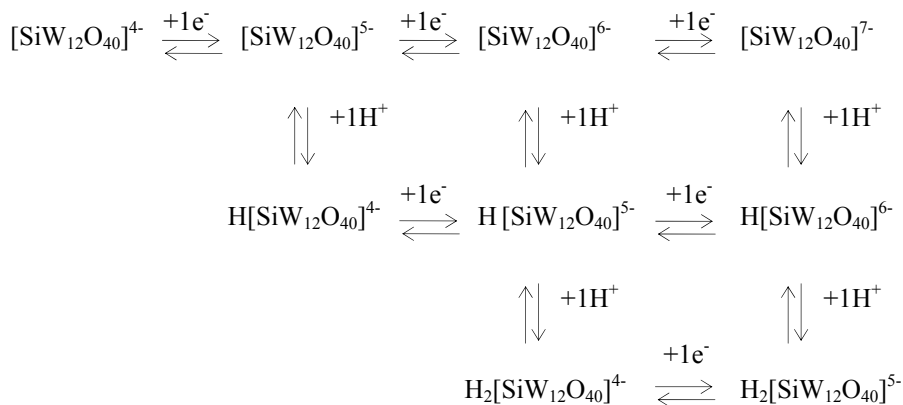


Figura 5.8. L'orbital LUMO calculat per l'anió $[\text{Fe}(\text{II})_4\text{-POM}]^{11-}$ i per l'anió $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{II})_4\text{-POM}]^{7-}$ i les densitats d'espí determinades per els tungstens seleccionats d'aquests anions.

Acoblament reducció-protonació de l'anió $\text{Fe}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$

Dos factors no han estat considerats en la present discussió: Un és la relaxació en la geometria i l'altre és l'acoblament entre protons/electrons que es produeix en els processos de reducció d'aquest tipus de complexos. La relaxació geomètrica té menys rellevància que la protonació del clúster ja que s'ha observat que s'obtenen uns resultats similars quan utilitzem la geometria optimitzada o la de raig X. Només s'observa una accentuada disminució en les energies lliures associades als diferents processos de reducció. També, s'ha comprovat que si deixem relaxar el complex després de reduir modifica lleugerament les energies absolutes i redueix lleugerament la separació entre pics (columnes 7 i 8 de la Taula 5.3). No obstant, aquest factor és menys significatiu que la protonació del clúster. L'efecte de la protonació en l'electroquímica dels POMs ha estat ben estudiada per

els anions $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ i $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.⁴² Per els dos anions s'ha determinat una considerable variació del potencial de reducció en funció del pH on es produeix una variació del potencial redox acoblat a un procés de protonació. Bond va proposar l'esquema següent, on després de la reducció del POM es produeix una consegüent protonació de l'anió,



En general, la protonació redueix la separació entre dos pics consecutius de la voltamperometria.

La variació del potencial en funció del pH també ha estat estudiada en estructures tipus “*sandwich*” on s'ha observat una variació més accentuada en les primeres reduccions que en les reduccions en el fragment de POM.⁴³ L'efecte de la protonació en els potencials redox és més gran que en l'anió de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, ja que en reduir el POM resulta una acumulació de càrrega negativa que incrementa la basicitat de l'anió. Això ens fa entreveure que les espècies més reduïdes ja es troben protonades a pH neutres.

Per a l'elecció de les posicions de protonació farem ús del càlcul del potencial electrostàtic molecular (PEM). La topologia dels potencials electrostàtics molecular (PEM) ens detecta les zones més electrostàtiques del POM (una breu introducció del potencial electrostàtic es presenta en el capítol 2).⁴⁴ Les espècies electròfiles tendeixen a minimitzar la seva energia potencial apropant-se a un

mínim en el potencial electrostàtic molecular (PEM). El PEM ens dona una idea relativa de les zones més electròfiles de l'anió. En la Figura 5.9 es presenta el PEM calculat per l'anió $[\text{Fe}_4\text{-POM}]$ en el que el color vermell identifica les zones on el potencial electrostàtic és més negatiu (regions més nucleòfiles) i en blau o verd les regions menys negatives (regions més electròfiles). La distribució de potencial electrostàtic mostra clarament que els àtoms d'oxigen directament units als àtoms de Fe^{I} i que també s'enllacen a les unitats PW_9 són les més nucleòfiles, o sigui, les zones que a priori seran les més fàcils de protonar. Per tant, s'han escollit aquestes posicions en els estudis d'acoblament reducció/protonació.

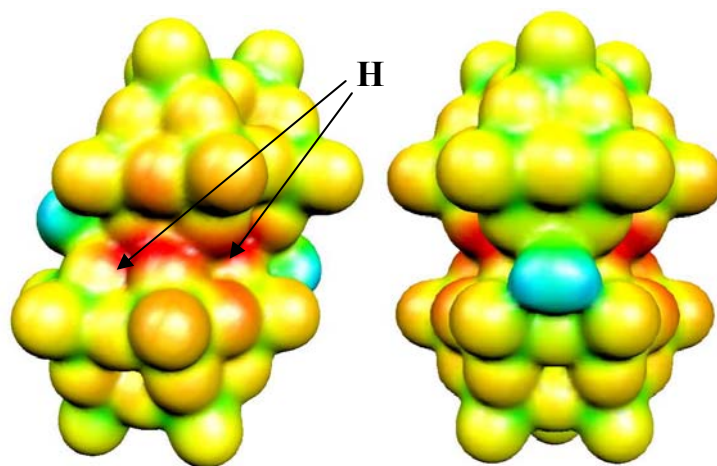


Figura 5.9. El potencial electrostàtic molecular (PEM) per a les dues orientacions de l'anió $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$. Les zones vermelles s'identifiquen com les regions més nucleòfiles de la molècula i les zones verdes i blaves denoten les regions més electròfiles. S'assenyalen els llocs de protonació per els anions $\text{H}_2\text{Fe}_4\text{-POM}^{6-}$ i $\text{H}_4\text{Fe}_4\text{-POM}^{6-}$.

El càlcul de les energies de reducció de la Taula 5.4, s'han protonat els oxígens veïns als ferros que es troben també enllaçats als àtoms de tungstè, tal com es mostra en la figura 5.9. Les geometries de totes les espècies s'han optimitzat en acetonitril. Per el clúster dues vegades protonat/reduït, $\text{H}_2[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$, la optimització de

la geometria ha estat portada a terme amb simetria C_i i per l'estructura corresponent a quatre vegades protonat/reduït $H_4[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{6-}$, amb simetria C_{2h} . En la taula 5.1 es presenten les distàncies més representatives dels anions optimitzats dues vegades protonat/reduït i l'anió quatre vegades protonat/reduït.

Taula 5.4. L'Efecte de la protonació en els potencials de reducció i les energies de reducció per a l'anió $[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{6-}$.^{a)}

<i>Electrons del metall^{b)}</i>	<i>Nombre de protons</i>	Centre Reduït	ER^{d)}	ΔE^{d)}
20	0	Fe ^e	-4.21 (-4.48)	
22	2 ^{c)}	Fe ⁱ	-3.79 (-4.14)	0.42 (0.34)
24	4 ^{d)}	W	-3.05 (-3.65)	0.74 (0.49)

- a) Les energies són en eV i els potencials de reducció en V.
 b) El nombre d'electrons en el fragment de $[Fe_4]$ abans de la reducció.
 c) Se suposa que la reducció està associada a una conseqüent protonació (mirar text).
 d) Valors experimentals en parèntesis (ref. 8).

En la Taula 5.4, es presenten les energies de reducció i la separació entre pics consecutius considerant que després del procés de reducció es produeix la subsegüent protonació en els àtoms d'oxigen. Per tant, la reducció dels ferros *externs* es produeix sense protonació i la reducció dels ferros *interns* es produeix després de la diprotonació del clúster, $H_2[Fe_4-POM]^{6-}$. Després de la reducció, el procés esdevé molt més exotèrmic i conseqüentment el potencial de reducció és menys negatiu.

Els valors de la taula 5.4 presenten clarament que en aquestes condicions la discrepància entre els valors experimentals i teòrics decreixen significativament. La diferència de les energies lliures calculades de la primera reducció en els ferros *externs* i la primera reducció en els ferros *interns* (ΔE) és de 0.42 V, només 0.08 V més llarg que el potencial de reducció experimental.

La reducció en el POM es produeix després de tornar a diprotonació el clúster, s'obté l'anió quatre vegades protonat, $H_4[Fe_4-POM]^{6-}$. Els càlculs reproduïxen bastant bé la separació entre pics consecutius sent només 0.25 V més llarga que l'experimental. Quan el fragment de POM es redueix, l'electró addicional es localitza al tungstens veïns al ferros *externs*. Una representació de la densitat d'espí de l'orbital molecular on es localitza l'electró addicional es pot observar en la figura 5.8b.

A l'hora d'avaluar l'efecte que li produeix la variació de la distància Fe^e-OH_2 en els potencials de reducció, observem que al recalculer les espècies amb la distància experimental $Fe-OH_2$ la separació entre pics és manté constant respecte la geometria optimitzada. La diferència en els potencials de reducció entre la reducció dels ferros *externs* i la reducció dels ferros *interns* millora lleugerament (0.37 eV), mentre que el següent senyal, atribuït a la reducció del POM, és determina a 0.72 V.

Referències i notes

- ¹ Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 255. Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273. Clemente-León, M.; Mingotaud, C.; Agricole, B.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1114.
- ² Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Pardi, L.; Sessoli, R. *Science* **1994**, *265*, 1054.
- ³ Müller, A.; Peters, R.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239.
- ⁴ Coronado, E.; Clemente-Juan, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 361.
- ⁵ Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 55.
- ⁶ M. T. Pope; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, **1983**.
- ⁷ Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10384; Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. en M. T. Pope and A. Müller (eds.), *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1994**, 203.
- ⁸ Zhang, X.; Chen, Q; Duncan, D.C.; Lachicotte, R.J.; Hill, C.L. *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 4381.
- ⁹ Zhang, X.; Chen, Q; Duncan, D.C.; Campana, C.; Hill, C.L. *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 4208.
- ¹⁰ Zhang, X.; Anderson, T.M. Chen, Q; Hill, C.L. *Inorg.Chem.* **2001**, *40*, 418.
- ¹¹ Mbomekalle, I. M.; Cao, R.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M. *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1077.
- ¹² Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Arino, A.; Gimenez-Saiz, C.; Gudel, H.-U.; Sieber, A.; Bircher, R.; Mutka, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3389.
- ¹³ Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 660.
- ¹⁴ Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gomez-Garcia, C. J.;

-
- Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 574. Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J-M.; Coronado, E.; Palii, A. V.; Tsukerblat, B. S. *Chem. Phys.* **2001**, *274*, 145; *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 268. Clemente-J, J. M.; Coronado, E.; Gaita, A. A.; Gimenez-Saiz, C.; Chaboussant, G.; Gudel, H. U.; Burriel, R.; Mutka, H. *Chemistry A European Journal*, **2002**, *8*, 5701. Clemente, L.; Coronado, E.; Gómez-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.
- ¹⁵ Keita, B.; Mialane, P.; Secheresse, F.; de Oliveira, P.; Nadjo, L. *Electro. Comm.* **2007**, *9*(1), 164-172. Gao, S.; Li, T.; Li, X.; Cao, R. *Materials Lett.* **2006**, *60*(29-30), 3622-3626. Anderson, T. M.; Fang, X.; Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Hardcastle, K. I.; Farsidjani, A.; Hill, C. L. *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*(2), 183-195. Anderson T. M.; Hardcastle K. I.; Okun N.; Hill C. L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(25), 6418-25.
- ¹⁶ Balula, M. S.; Gamelas, J. A.; Carapuça, H. M.; Cavaleiro, A. M. V.; Schlindwein, W. *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2004**, *3*, 619-628.
- ¹⁷ Weakley, T. J. R.; Evans, H. T. Jr.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 139-140.
- ¹⁸ Finke, R. G.; Droege, M.; Hutchinson, J. R.; Gansow, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1587-1589.
- ¹⁹ Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1235.
- ²⁰ Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3378-3381.
- ²¹ (a) Bösing, M., Loose, I., Pohlmann, H., Krebs, B. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1232. (b) Loose, I.; Droste, E.; Bösing, M.; Pohlmann, H.; Dickman, M. H.; Roşu, C.; Pope, M. T.; Krebs, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2688. (c) Krebs, B.; Droste, E.; Piepenbrink, M.; Vollmer, G. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc* **2000**, *3*, 205. (d) Kortz, U.; Savelieff, M. G.; Bassil, B. S.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 783. (e) Limanski, E. M.; Drewes, D.; Droste, E.; Bohner, R.; Krebs, B. *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 17. (f) Drewes, D.; Limanski, E. M.; Piepenbrink, M.; Krebs, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 58. (g) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Farlee, R. D. *Organomet.* **1985**, *4*, 62. (h) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg.*

-
- Chem.* **1986**, *25*, 1577. (i) Finke, R. G.; Rapko, B.; Weakley, T. J. R. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1573. (j) Xin, F.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7731. (k) Laronze, N.; Marrot, J.; Hervé, G. *Chem. Commun.* **2003**, 2360; Leclerc-Laronze, N.; Marrot, J.; (l) Hervé, G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1275; (m) Leclerc-Laronze, N.; Haoauas, M.; Marrot, J.; Taulelle, F.; Hervé, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 139. Bi, L. H.; Wang, E. B.; Peng, J.; Huang, R. D.; Xu, L.; Hu, C. W. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 671.
- ²² Zhang, X. Y.; Jameson, G. B.; O'Connor, C. J.; Pope, M. T. *Polyhedron* **1996**, *15*, 917.
- ²³ Mbomekalle, I.M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W.A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.. Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3924.
- ²⁴ Ruhlmann, L.; Canny, J.; Vaissermann, J.; Thovenot, R. *Dalton Trans.* **2004**, 794. Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886.
- ²⁵ Poblet, J. M. ; López, X.; Bo, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297.
- ²⁶ Cadot, E.; Fournier, M.; Teze, A.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 282.
- ²⁷ López, X.; Bo, C.; Poblet, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574.
- ²⁸ Musaev, D.G.; Morokuma, K.; Geletii, Y.V.; Hill, C.L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7702. Quiñonero, D.; Morokuma, K.; Khavrutskii, L.A.; Bogdan, B. Geletii, Y.V.; Hill, C.; Musaev, D.G. *J.Phys.Chem. B*, **2005**, *110*, 170- 173. Wang Y.; Zheng G.; Morokuma K.; Geletii Y. V.; Hill C. L.; Musaev D. G. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5230.
- ²⁹ Zueva, E. K.; Chermette, H.; Borshch, S. A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2834.
- ³⁰ Maestre, J.M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J.M.; Casañ-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749.
- ³¹ Duclusaud, H.; Borshch, S. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3489.
- ³² Kumar, D.; Derat, E.; Khenkin, A.M.; Neumann, R.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17712; de Visser, S. P.; Kumar, D.; Neumann, R.; Shaik, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5661.
- ³³ Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C.L.. Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**; *42*, 1163; Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson,

- T. M.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3462.
- ³⁴ Swart, M.; Groenhof, A.N.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. J. *Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5479-5483. Groenhof, A.N.; Swart, M.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. J. *Phys. Chem. A* **2004**, *109*, 3411-3417.
- ³⁵ Hay, P. J. Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- ³⁶ Lewis, A.; Bumpus, J. A.; Truhlar, D. G.; Cramer, C. J. *J. Chem. Edu.* **2004**, *81*, 596.
- ³⁷ Gomer, R.; Tryson, G. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66(10)*, 4413.
- ³⁸ Ming-Hsi, C.; Mark, R. A.; Soderholm, L. *Dalton Trans.* **2004**, 3562.
- ³⁹ Trasatti, S. *Pure Appl. Chem*, **1986**, *58*, 955.
- ⁴⁰ Zhang, J.; Bond, A. M.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Pringle, J. M.; Mariotti, A. W. A.; Glowinski, A. F.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5123.
- ⁴¹ Weinstock, I. A.; Cowan, J. J.; Barbuzzi, E. M.; Zeng, H.; Hill, C. L. *J Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4608. Newiwert, W. A.; Cowan, J. J.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Weinstock, I. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6950. Alizadeh, M. H.; Harmalker, S. P.; Jeannin, Y.; Martinfrere, J.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107 (9)*, 2667.
- ⁴² Prenzler, P.D.; Boskovic, C.; Bond, A.; Wed, A.G. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3650. Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12448. Guo, S.; Mariotti, A.; Schlipf, C.; Bond, A.; Wedd, A. G. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *591*, 7-18.
- ⁴³ Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3257.
- ⁴⁴ (a) Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* 1136. (b) López, X.; Bo, C.; Poblet, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* 12574.

CAPÍTOL VI

Derivats Polioxometalats de l'ió Tecneci

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

CAPÍTOL VI

Derivats Polioxometal·lats de l'ió Tecneci

La química dels polioxometal·lats que contenen tecneci és prou complexa com per a dedicar-li un capítol per a ell sol. El grup de la Prof. Francesconi, del “Hunter College” de la CUNY (City University of New York), amb més de 20 anys d'experiència dins de la química del tecneci, ha iniciat recentment l'estudi de la incorporació de tecneci dins de polioxometal·lats com a una de les solucions per a l'eliminació d'un dels residus radioactius (^{99}Tc) que s'obtenen en centrals nuclears. Un dels candidats preferits per a la immobilització de l'ió tecneci és l'anió monovacant $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, que deriven dels anions de Wells-Dawson. Aquest ió reacciona amb ions tecneci en solució donant els dos isòmers α_1 - i α_2 - $[\text{TcOP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$. En aquest capítol veurem com els estudis teòrics permeten racionalitzar el procés de reducció i basicitat de POMs que contenen Tc en els seus diferents estats d'oxidació. En una primera fase, hem utilitzat els anions de Lindqvist com a models. Degut al caràcter radioactiu del Tc, s'usa freqüentment el substitut no radioactiu de Re. Per aquest motiu, s'han comparat els resultats amb els anions de ReW_5 . En la segona part del capítol es presenta l'estudi dels derivats de Tc i Re dels anions de Keggin i Wells-Dawson.

6.1. Introducció

En el camp de la diagnosi mèdica el tecneci és un element freqüentment utilitzat. Aquest, amb nombre atòmic 43 està situat en la meitat de la segona sèrie de transició de la taula periòdica i no té cap isòtop estable. El tecneci va ser inicialment predit per Mendeleev, i el va anomenar ekamanganés. Però foren Segré i Perrier els primers que el varen aïllar, l'any 1938, mitjançant un ciclotró. Aquest element va ser anomenat tecneci per ser el primer element obtingut artificialment. Actualment se'n coneixen més de 20 isòtops, que van des del ^{91}Tc al ^{110}Tc . Existeixen varis isòtops de l'àtom de tecneci-99. L'isòtop radioactiu $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es genera a partir del ^{99}Mo que té una vida mitjà de 66 hores, mentre que el Tc-99m té una vida mitja de tan sols 6 hores. Per aquest motiu, és usat en el camp de la diagnosi mèdica per a la imatge degut a les seves característiques nuclears quasi ideals, ja que té un temps de vida llarg a l'hora de realitzar l'examen mèdic però curt per al cos humà.

Fins ara, el grup de la Prof. Francesconi ha sintetitzat i caracteritzat gran nombre de compostos que contenen tecneci per a objectius radiofarmacèutics. La introducció dins del món dels POMs, concretament en la síntesi de POMs amb lantànids col·laborant amb el grup del prof. Pope, li ha fet pensar que els POMs poden ser uns bons candidats per a la immobilització de l'isòtop radioactiu ^{99}Tc , que es troba com a residu dins de les cisternes en el procés d'obtenció d'energia nuclear. Quan es produeixen fugues de les cisternes aquests s'alliberen a l'ambient com a pertecnat, TcO_4^- , anió soluble i mòbil present en sòls subsuperficials i aigües subterrànies.¹ Aquest residu és difícil d'eliminar degut a que té un temps de vida mig molt llarg ($t_{1/2}$: 2×10^5 anys). El sobrant obtingut en l'obtenció d'energia nuclear majoritàriament és hipocarbonit de tecneci (VII), $\text{Tc}(\text{CO})_3^+$, molt similar al respectiu derivat gluconat, $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{gluconat})]^{2-}$.² Els alcòxids de Tc^{IV} també són presents dins del tanc com a sobrant.^{3,4,5} Altres productes que també hi són presents com el $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i el dímer $\text{Tc}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}^{\text{IV}}$.⁴ Aquest sobrant és difícil d'estabilitzar i dificulta la seva oxidació, requerint una elevada concentració de Ce^{IV} .⁶

A partir del fet que els polioxometal·lats són únics, s'ajusten fàcilment a l'entorn i amb un fort caràcter oxidant, s'han utilitzat recentment per a reduir ions a la forma metàl·lica. Això fa pensar que

els polioxometal·lats poden facilitar la transferència d'electrons del TcO_4^- (Tc^{VII}) reduint-lo a estats d'oxidació baixos i fins hi tot a Tc^0 metàl·lic. S'ha observat que la incorporació d'una solució de TcO_4^- a una solució reduïda de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ que és d'un color blavós, passats uns 10 minuts aquesta solució es torna rosa, degut a la presència de Tc^{IV} .⁴ En general, el Tc^{IV} ha estat l'objectiu clau en les estratègies realitzades per a intentar-lo immobilitzar, ja que el TcO_2 és considerat un sòlid insoluble. Una forma similar d'immobilització és la que s'utilitza amb bioimmobilitzadors que redueixen i estableixen el TcO_4^- en la matèria orgànica dels fems⁷ amb additius d'agents reductors⁸ i amb microbians⁹ que generen $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. No obstant, la solubilitat del $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ creix en augmentar el pH i la concentració de carbonats, on tenen gran presència en sòls i sediments.¹⁰

L'objectiu a llarg termini dins del projecte liderat pel grup de la Francesconi i col·laboradors és contribuir a resoldre el problema dels residus radioactius i la separació per deposició de Tc en l'obtenció d'energia nuclear, obtenint estratègies que permetin la separació i immobilització de l'isòtop ^{99}Tc . La hipòtesis principal és incorporar ions tecneci dins d'una estructura cristal·lina, com els POMs, un material el qual contingui una estabilitat semblant a una superfície d'adsorció o de barreges físiques. El principal objectiu és entendre els paràmetres que contribueixen a la estabilització de ions tecneci dins de l'òxid metàl·lic, com ara l'efecte de l'estat d'oxidació i els lligands presents. Per tal de dur a terme l'estudi és necessari obtenir una informació a nivell molecular de l'enllaç químic, la coordinació i efectes del material, o sigui, entendre l'estabilitat química i reductora dels POMs en incorporar Tc dins de la seva matriu. És aquí on entra en joc l'estudi teòric, a nivell DFT, ja que proporciona una tècnica poderosa per a entendre i racionalitzar el comportament de l'oxidació i reducció dels metalls de transició en complexes de gran mida, com és el cas dels POMs. El nostre grup ha demostrat que els mètodes DFT són una eina molt útil per comprendre les propietats reductores de metalls de transició en POMs monovacants.¹¹⁻¹⁵ La incorporació de càlculs teòrics poden ajudar a entendre l'estabilitat d'aquests complexes de tecneci i la incorporació en materials, ja que entendre les interaccions moleculars del tecneci en òxids metàl·lics seria la clau per a dissenyar i proposar estratègies per a la immobilització del ^{99}Tc .

El Tc té una química redox rica, passant del Tc^{VII} al Tc^{-I} (d'un d^0 fins a un d^8). L'estat d'oxidació del Tc^{IV} és un intermedi entre els estats més baixos estabilitzats per lligands π -acceptors i els estats d'oxidació alts estabilitzats per lligands π -dadors. El Tc^{IV} (d^3) prefereix formar complexos en un entorn octaèdric amb enllaços simples Tc-O, així com la incorporació dins de minerals o POMs.

En estudis previs, realitzats pel mateix grup de la Prof. Francesconi amb col·laboració amb el prof. Pope, s'utilitzava el reni com a substitut no radioactiu del tecneci donant una idea de l'estabilitat de l'anàleg de Tc.^{16,17} No obstant, hi ha diferències significatives en la redox, la labilitat i la coordinació entre els ions reni i tecneci.

En general la síntesis d'aquest compostos es porta a terme fent reaccionar una unitat $[Re^VO]^{3+}$ amb anions monovacants derivats de l'anió α -Keggin, $\alpha-XW_{11}O_{39}^{n-}$ ($X=P$, $n=7$; $X=Si$, $n=8$) obtenint-se els complexos de $Re^{V,VI,VII}$. Fent el mateix amb la unitat de $[Tc^VO]^{3+}$ s'obtenen els anàlegs de Tc, $\alpha-TcW_{11}O_{39}^{n-}$. De la mateixa manera, si el fem reaccionar amb un anió monovacant de Wells-Dawson s'obtenen els complexos de $Re^{V,VI,VII}$ $\alpha-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$.¹⁶ La reacció de dos anions trivacants de Keggin amb la unitat de $[Re^VO]^{3+}$ resulta una espècie tipus "sandwich", $[(Re^VO)_3(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$.¹⁸ Caldria esperar un comportament semblant amb el tecneci ja que una degradació d'aquest anió fa que el reni quedi atrapat entre fases de tungstè tipus bronze.¹⁹

Recentment Francesconi i col. han sintetitzat els dos isòmers derivats de l'anió de Wells-Dawson incorporant el tecneci en els estats d'oxidació Tc^V i Tc^{IV} . La caracterització estructural, per RMN i raig-X confirmen que el tecneci es substitueix tant en l'isòmer α_1 com en l'isòmer α_2 , obtenint els anions diamagnètics de Tc^V , i els anions paramagnètics de Tc^{IV} . El voltamperograma suggereix que el Tc^V és més fàcil reduir-lo si es troba en la regió belt (isòmer α_1) que si és en la regió cap (isòmer α_2).^{20, 21, 22} Un dels productes derivats del procés de protonació dels anions és la formació del corresponent dímer, exactament de l'isòmer α_2 , encara que sembla que només s'obté el dímer de Tc^{IV} , $(POM-Tc^{IV}-(\mu O_2)_2-Tc^{IV}-POM)$.

En aquest capítol estudiarem les propietats redox i d'àcides dels isòmers de Tc derivats dels anions de Wells-Dawson. Per a comprendre millor el comportament que produeix la presència de l'ió tecneci dins dels POMs, l'estudi s'ha iniciat amb estructures més petites derivades

de l'anió de Lindqvist, $[\text{TcW}_5\text{O}_{19}]$. En els dos primers apartats estudiarem tots els possibles estats d'oxidació, des del Tc^{VII} fins el Tc^{IV} comparant els resultats amb els dels derivats de reni. En l'últim apartat es compararan amb altres metalls que contenen diferent nombre d'electrons *d*. Aquest treball és una col·laboració entre el grup que dirigeix la Prof. Francesconi i el grup de modelatge de POMs de la Universitat Rovira i Virgili.

6.2. Tc i Re tungstats de Lindqvist

En el capítol 4, s'ha presentat l'estudi de l'estructura electrònica i de la primera reducció de l'anió $[\text{VM}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ on $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ i W^{VI} . En el present capítol, analitzarem les propietats estructurals i electròniques quan l'heteroàtom és un Tc o un Re, $[\text{TcW}_5\text{O}_{19}]^{n-}$ i $[\text{ReW}_5\text{O}_{19}]^{n-}$. A continuació, discutirem la relació que existeix entre la basicitat i els processos de reducció que experimenta la substitució en l'anió de Lindqvist.

6.2.1. Estudi electrònic i electroquímic

Estructura electrònica d'anions totalment oxidats

La substitució d'una unitat $\text{W}=\text{O}$ en l'anió W_6O_{19} per $\text{Tc}=\text{O}$ o $\text{Re}=\text{O}$ redueix la simetria de la molècula, passant d'una simetria O_h de l'anió W_6O_{19} a C_{4v} dels anions $\text{TcOW}_5\text{O}_{18}$ i $\text{ReOW}_5\text{O}_{18}$ (figura 6.1). Tots els anions han estat optimitzats a nivell DFT amb el funcional BP86 i fent ús del model COSMO per a simular l'efecte del solvent que en aquest cas és aigua.

En la taula 6.1 es mostren algunes de les distàncies i angles més representatius dels anions W_6 , TcW_5 i ReW_5 . La substitució d'una unitat de $\text{W}^{\text{VI}}=\text{O}$ per $\text{Tc}^{\text{VII}}=\text{O}$ (d^0) no produeix canvis significatius en l'estructura geomètrica de l'anió, excepte en la distància $\text{Tc}-\text{O}_t$ que disminueix lleugerament de 1.73 Å en l'anió W_6 , a 1.69 Å en l'anió substituït (taula 6.1). La distància $\text{Tc}-\text{O}_b$ també disminueix lleugerament, encara que la distància $\text{Tc}-\text{W}_e$ és manté al voltant dels 3.36 Å. L'estructura de l'anió $\text{Re}^{\text{VII}}\text{W}_5$ és molt similar a la obtinguda per l'anió de $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_5$. La diferència més significativa recau en la distància $\text{M}-\text{O}_t$ que en aquest últim és de 1.72 Å.

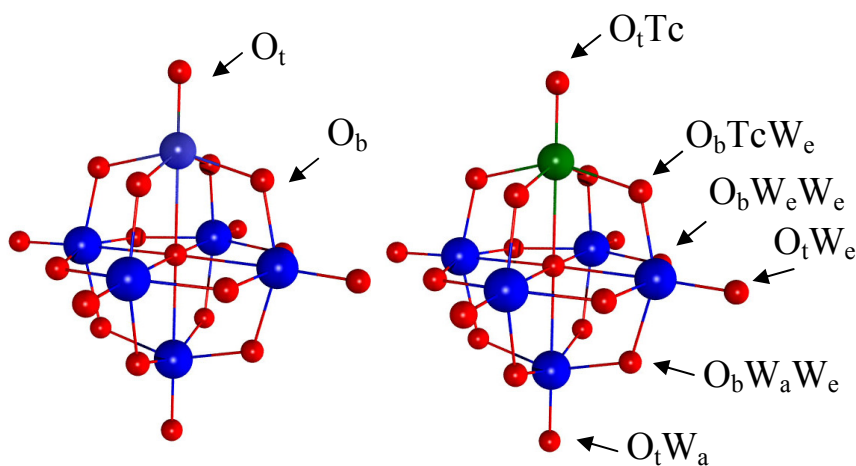


Figura 6.1. Representació en boles i pals de l'anió W_5O_{19} i de l'anió MW_5O_{19} on $M = Tc$ o Re . S'han assenyalat els diferents tipus d'àtoms d'oxigen amb la nomenclatura utilitzada al llarg del text.

Taula 6.1. Les distàncies (en Å), angles (en graus) més representatius de l'anió MW_5O_{19} on $M = W^{VI}$, $Tc^{VII,VI,V,IV}$ o $Re^{VII,VI,V,IV}$.

M^{q+}	$n^a)$	M-O _t	M-O _c	M-O _b	M-W _e	O _b -M-O _b	M-O _c -W _e
W^{VI}	-2	1.730	2.337	1.942	3.360	152.4	90
Tc^{VII}	-1	1.694	2.316	1.903	3.353	153.8	118.6
Tc^{VI}	-2	1.696	2.347	1.959	3.364	151.1	118.6
Tc^V	-3	1.684	2.344	2.021	3.356	150.4	117.6
Tc^{IV}	-4	1.768	2.329	2.064	3.342	152.1	115.6
Re^{VII}	-1	1.717	2.300	1.911	3.359	154.0	118.0
Re^{VI}	-2	1.717	2.361	1.970	3.370	151.0	118.5
Re^V	-3	1.717	2.337	2.016	3.365	150.3	118.0
Re^{IV}	-4	1.719	2.326	2.020	3.366	152.5	116.6

a) La càrrega de l'anió, $[MW_5O_{19}]^{n-}$.

Com en la majoria de polioxotungstats, els orbitals doblement ocupats es troben deslocalitzats en els oxígens (banda oxo) i els orbitals virtuals es troben deslocalitzats en els metalls (banda de tungstè). Quan el POM conté altres metalls de transició, alguns dels orbitals del metall substituït queden sovint entremig dels orbitals d més baixos dels àtoms

de tungstè. L'energia relativa dels orbitals frontera depèn de la naturalesa del metall i del seu estat d'oxidació. El primer orbital buit que trobem en l'anió $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_5$ és l'orbital de no enllaç (o lleugerament antienllaçant amb els oxígens pont O_b), que correspon a l'orbital d_{xy} de l'àtom de Tc o Re (figura 6.2). Abans de trobar els orbitals localitzats en els àtoms de tungstè, encara tenim dos orbitals de caràcter antienllaçant (π^*), entre l'orbital d_{xz} o d_{yz} de l'àtom de Tc i l'orbital p corresponent a l'oxigen terminal, $d_{xz}(\text{Tc})-p(\text{O})$ (figura 6.2).

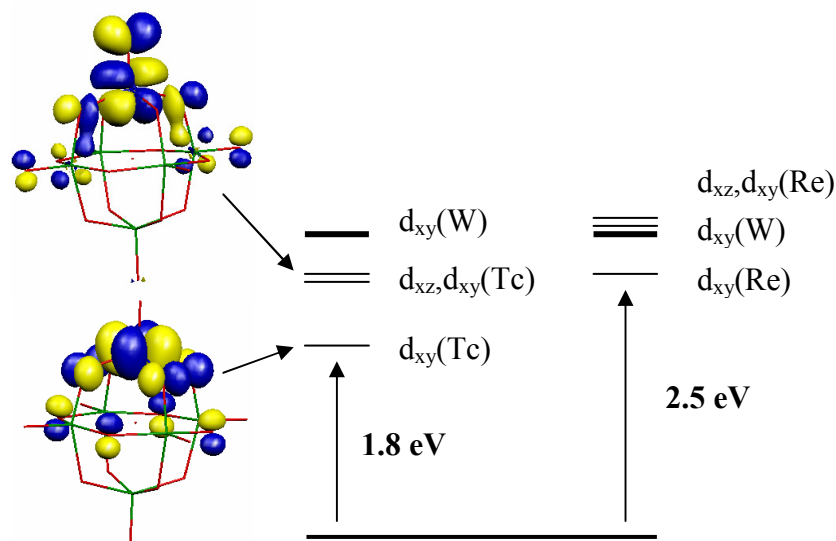


Figura 6.2. Representació esquemàtica dels orbitals frontera dels anions $[\text{TcW}_5\text{O}_{19}]^{2-}$ i $[\text{ReW}_5\text{O}_{19}]^{2-}$ i els valors de les energies relatives entre l'HOMO (banda oxo) i el LUMO (d_{xy} del metall). També es presenta una representació en 3D dels dos primers orbitals desocupats, LUMO i LUMO+1 de l'anió $\text{Tc}^{\text{V}}\text{W}_5\text{O}_{19}$. La major densitat electrònica es localitza en els orbitals d_{xy} i d_{xz} de l'àtom de Tc.

Les característiques de l'estructura electrònica dels anions $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_5$ i $\text{Re}^{\text{VII}}\text{W}_5$ és molt similar. Les bandes oxo i de tungstè apareixen a energies semblants, sent la diferència entre elles d'uns 3.15 eV. En canvi, pel que fa als orbitals frontera de l'àtom de Tc i Re difereixen significativament (figura 6.2). El LUMO del l'anió de Tc és més estable energèticament que el de l'anió de Re. En el cas de l'anió de $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_5$, l'orbital d_{xy} es troba a una energia de -5.62 eV, quedant a

només 1.81 eV per damunt de la banda oxo. Mentre que en l'anàleg de Re, aquesta diferència augmenta fins a 2.5 eV. El mateix succeeix amb els orbitals π^* , la desestabilització produeix que es barregin amb els orbitals d dels àtoms de tungstè. Això significa, que les dues primeres reduccions tindran lloc en l'àtom de Re passant Re^{VII} a Re^{V} , on els dos electrons es localitzen en l'orbital $d_{xy}(\text{Re})$. L'addició d'un tercer electró probablement implicarà la formació del corresponent heteropoli "blue".

Estudi de les espècies reduïdes de TcW_5 i ReW_5

Les primeres reduccions de l'anió TcW_5 no produeixen canvis significatius en la estructura de la molècula. No obstant, quan es redueix fins a tres vegades, s'observen canvis importants tant en la geometria com en les propietats de la molècula.

En el capítol 5 s'explica com es poden relacionar les energies obtingudes computacionalment i els potencials d'oxidació-reducció d'un voltamperograma. La comparació amb els valors experimentals es realitzarà en el apartat 6.3 en el que es discutiran les propietats dels derivats de Tc i Re d'anions Wells-Dawson, pels que han estat caracteritzats tant l'estructura com l'electroquímica dels dos isòmers resultat de la monosubstitució.

L'addició d'un electró a l'anió de Lindqvist totalment oxidat de $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_5$ implica la reducció de l'ió Tc obtenint-se l'anió paramagnètic de $\text{Tc}^{\text{VI}}\text{W}_5$ (d^1). Tal com era d'esperar del diagrama molecular de la figura 6.2 l'electró s'ha localitzat en l'orbital α - $d_{xy}(\text{Tc})$. Així ho corrobora la densitat d'espí (taula 6.2), 0.7 e^- es troben localitzats en l'àtom de Tc (l'orbital d_{xy}) i la resta de densitat es deslocalitza en els àtoms d'oxigen veïns. La reducció de l'ió Tc implica la incorporació d'un electró a un orbital fonamentalment no enllaçant i en conseqüència no hi ha canvis geomètrics significatius.

L'energia lliure (afinitat electrònica) calculada per aquest procés és de -5.5 eV (taula 6.3), valor molt negatiu que implica que el Tc^{VII} és un ió molt inestable amb un fort caràcter oxidant. L'addició d'un segon electró a l'anió implica una nova reducció de l'àtom de tecneci. El nou electró s'afegeix a l'orbital β - d_{xy} de l'àtom de Tc. L'estat fonamental de l'anió $\text{Tc}^{\text{V}}\text{W}_5$ formalment és un singlet. L'energia de reducció calculada associada a la segona reducció de l'anió $\text{TcW}_5\text{O}_{19}$ és -4.44 eV (taula 6.3).

Taula 6.2. La densitat d'espí del anions paramagnètics, MW_5O_{19} on $M = Tc^{VI,IV}$ i $Re^{VI,IV}$.

M	Mull. ^{a)}		MDC-q ^{a)}	
	M	O _t	M	O _t
Tc ^{VI}	+0.68	+0.06	-0.52	+0.03
Tc ^{IV}	+0.74	+0.20	-0.54	-0.28
Re ^{VI}	+0.71	+0.05	-0.52	+0.02
Re ^{IV}	+0.56	+0.13	-0.38	-0.19

a) Les densitats d'espí calculades per a cada un dels àtoms mitjançant l'anàlisi de la població de Mulliken (Mull.) i mitjançant l'anàlisi de les Càrregues Derivades Multipolars (moment quadrupolar).

Taula 6.3. Energies de reducció (en eV) i diferències de potencials de reducció (en V) calculats dels anions $[TcW_5O_{19}]^{n-}$ i $[ReW_5O_{19}]^{n-}$. ^{a)}

procés	M = Tc		M = Re	
	ER	ΔE	ER	ΔE
$M^{VII} \rightarrow M^{VI}$	-5.50		-4.82	
$M^{VI} \rightarrow M^V$	-4.44	1.06	-3.97	0.84
$M^V \rightarrow M^{IV}$	-3.43	1.01	-2.98	0.99

Fins ara, la reducció de l'anió no ha comportat canvis significatius de la seva estructura. No obstant, l'addició d'un tercer electró implica la reducció de Tc^V a Tc^{IV} . En aquest cas, l'electró extra s'afegeix a l'orbital antienllaçant $d_{xz}(Tc)-p_x(O_t)$. Tal com s'indica en la taula 6.2, 0.74 e es localitza en l'àtom de Tc (orbital d_{xz}) i 0.2 e en l'àtom d'oxigen terminal. L'energia de reducció associada a aquest procés és de -3.50 eV. Aquesta reducció comporta un augment significatiu de la distància Tc-O_t, passant de 1.69 Å a 1.77 Å (taula 6.1). L'allargament de la distància Tc-O_t es deu a que l'electró al incorporar-se en l'orbital d_{xz} del tecneci, antienllaçant amb l'orbital p de l'O_t, provoca un augment de la distància Tc-O_t per a estabilitzar-lo.

D'acord amb els valors obtinguts en els anions de Keggin monosubstituïts $TcW_{11}O_{40}$ i $ReW_{11}O_{40}$ ^{23,17a}, és més fàcil reduir l'anió TcW_5 que l'anió ReW_5 . Per tant, es corrobora aquesta hipòtesis en obtenir energies menys exotèrmiques que l'anàleg de tecneci (taula 6.3). Aquest fet és fàcilment comprensible a partir dels orbitals frontera de la

figura 7.2, on els primers orbitals desocupats localitzats en el metall són més accessibles en l'anió de TcW_5 que en l'anió de ReW_5 . Encara que la diferència entre pics consecutius és molt similar en tots dos anions, al voltant dels 1000 mV.

6.2.2. Basicitat dels oxígens externs

En aquest apartat discutirem quina és la posició de protonació més probable en compostos mixtes de tungstè amb Tc o Re.

Història

Les propietats àcid-base en els POMs han estat molt estudiades. En els POMs no substituïts la càrrega es troba molt deslocalitzada sent generalment poc o gens reactius. Apart d'altres químics, Kemplerer ha realitzat nombrosos estudis de la basicitat en varis polioxometal·lats durant dècades.²⁴ L'afinitat de captar un protó depèn del tipus d'oxigen i del nombre de metalls amb els que es troba enllaçat. Molts experiments mostren que la probabilitat de que un POM sigui protonat està relacionat directament amb la seva composició. No obstant, posicions diferents dins de la matriu dels òxid-metàl·lic del POM tenen diferents afinitats de ser protonades. En general, l'oxigen més bàsic correspon a l'àtom d'oxigen enllaçat a dos metalls, OM_2 , i l'oxigen en posició terminal, $M=O$, és el menys bàsic, tal i com ho van demostrar en estudis teòrics de Bardin *i col.*²⁵ i Ganapathy *i col.*²⁶ realitzats per a l'anió PW_{12} . No obstant, un recent estudi de Ganapathy *i col.*²⁶ on comparava els resultats teòrics i experimentals, determinava que les conclusions extretes dels estudis teòrics eren errònies, ja que les mesures RMN determinaven que l'oxigen terminal era el primer en protonar-se. Reemplaçant un o més àtoms de W de l'anió SiW_{12} per un altre metall de transició fa que es modifiquin les propietats del POM fent-se molt més interessants, sobretot en les propietats àcid-base i de reducció.

La superfície de la molècula pot arribar a ser lleugerament nucleòfila quan es produeix la substitució d'una unitat $W^{VI}=O$ per $Nb^V=O$, $Ti^{IV}=O$ o $V^V=O$, en augmentar la càrrega negativa en els oxígens veïns de l'àtom substituït.²⁷ Les dades experimentals (protonació, alquilació, cations organometàl·lics) i la caracterització dels orbitals moleculars (OMs) han donat consistència a aquesta

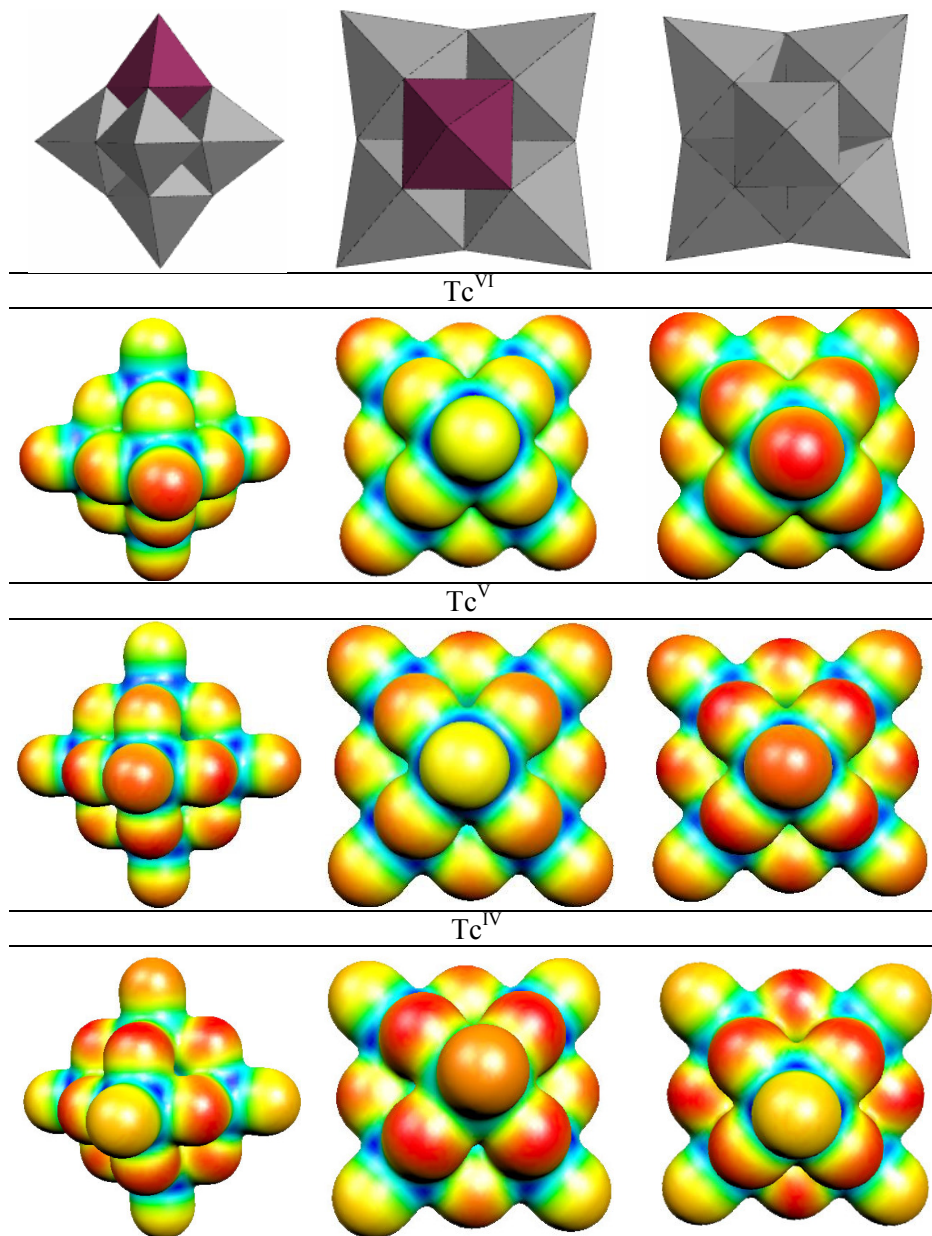
hipòtesi^{12,28,29} La conclusió extreta dels estudis teòrics era que tant en els anions de Nb^V com V^V l'oxigen pont enllaçat a ells era l'oxigen més bàsic, mentre que en l'anió de Ti^{IV} l'oxigen més bàsic corresponia a l'oxigen terminal. Seguint el mateix camí, s'ha ampliat l'estudi de la basicitat de POMs amb tecneci, començant amb els anions de Lindqvist. Per a dur-ho a terme ens ajudarem dels mapes de potencial electrostàtic (MEPs), tal i com s'ha portat a terme en el capítol 5. L'estudi qualitatiu dels potencials electrostàtics moleculars, des de un punt de vista teòric, ajuden a detectar les regions més nucleòfiles del POM. El color de la densitat electrònica de la isosuperfície ($\rho=0.0017 \text{ e/au}^3$) de les figures depèn dels valors del MEP. Les regions vermelles identifiquen les zones on el potencial és més negatiu (regions més nucleòfiles) i en blau les regions on el potencial electrostàtic és positiu o menys negatiu (regions més electròfiles), veure capítol 2.

Determinació de la posició de protonació més probable

En l'anió, $W_6O_{19}^{2-}$ existeixen dos tipus diferents d'àtoms d'oxigen externs, l'oxigen pont, OM_2 o O_b , i l'oxigen terminal, $M=O$ o O_t (figura 6.1) L'oxigen més bàsic correspon a l'oxigen intern, no obstant, aquest no és accessible a una possible protonació. El següent oxigen que trobem és l'oxigen pont que és més bàsic que l'oxigen terminal, en unes 8 kcal mol^{-1} (taula 6.4). La substitució d'una unitat WO per una TcO o per una ReO fa que apareguin més posicions de protonació diferents. Es poden diferenciar fins a tres regions: una al voltant de l'àtom substituït, una altra al voltant dels àtoms de W equatorials, veïns al metall de transició, o, una tercera al voltant de l'àtom de W en posició axial (o trans) respecte a l'àtom substituït. En la figura 6.1 es mostren les sis possibles posicions no equivalents on el protó s'hi podria adherir i s'especifica la nomenclatura que s'utilitzarà al llarg del text per a cada una de les posicions. Per exemple, si l'àtom d'oxigen està enllaçat a dos àtoms de W , el protó s'enllaçarà a la posició $O_bW_eW_a$ o $O_bW_eW_c$; o si s'enllaça a l'àtom d'oxigen que es troba entre l'ió Tc i l'àtom de W veí, l'anomenarem O_bTcW_e (veure figura 6.1).

En la figura 6.3 es presenten una sèrie de MEPs calculats per a diversos derivats de Tc . Una breu introducció dels MEPs es presenta en el capítol 2. Aquests mapes ens indiquen per a l'anió Tc^VIW_5 que la zona substituïda no és la més nucleòfila, de fet els oxígens ponts

Figura 6.3. Representació del potencial electrostàtic molecular (MEP) acolorit sobre una superfície d'isodensitat dels anions $[\text{TcW}_5\text{O}_{19}]^{n-}$ ($n = 4, 5$ i 6) des de diferents punts de vista, a) lateral, b) des de dalt, i c) des de baix, respecte a l'ió tecneci.



Taula 6.4. Energies relatives de protonació (en kcal mol⁻¹) de totes les posicions oxo que s'hi pot adherir un protó en els anions [TcW₅O₁₉]ⁿ⁻ i [ReW₅O₁₉]ⁿ⁻ en els seus possibles estats d'oxidació. Per a una millor comparació entre els diferents anions, totes les energies relatives són referides a una mateixa posició, O_b(MW_e).

M	posició^a	M^{VII}	M^{VI}	M^V	M^{IV}
W	O _t	-	+9.6	-	-
	O _b	-	0	-	-
Tc	O _t Tc	+21.1	+13.2	+16.3	-2.2
	O _t W _e	+5.0	+10.9	+16.7	+9.8
	O _t W _a	+8.2	+11.0	+15.5	+14.3
	O _b TcW _e	0.0	0.0	0.0	0.0
	O _b W _e W _e	+0.2	+2.6	+6.4	+4.8
	O _b W _e W _a	+2.0	+3.5	+6.8	+9.3
Re	O _t Re	+18.5	+12.5	+18.5	+4.0
	O _t W _e	+3.8	+10.1	+17.3	+12.7
	O _t W _a	+6.6	+11.0	+16.8	+14.9
	O _b ReW _e	0.0	0.0	0.0	0.0
	O _b W _e W _e	-1.4	-0.8	+0.2	+7.2
	O _b W _e W _a	+0.8	+3.6	+8.0	+10.1

^{a)} La posició de l'àtom d'oxigen on s'adhereix l'àtom d'hidrogen, seguint la nomenclatura que es mostra en la figura 6.1.

Taula 6.5. Càrregues de Mulliken i MDC-q per a les unitats O_tM en els anions MW₅, on M = W, Tc i Re.

M	Mulliken^{a)}		MDC-q^{a)}	
	M	O_t	M	O_t
W^{VI}	+2.49	-0.77	+2.14	-0.60
Tc^{VII}	+2.45	-0.54	+2.01	-0.32
Tc^{VI}	+2.34	-0.60	+2.04	-0.36
Tc^V	+2.17	-0.65	+1.88	-0.42
Tc^{IV}	+1.87	-0.81	+1.65	-0.70
Re^{VII}	+2.65	-0.64	+2.08	-0.39
Re^{VI}	+2.44	-0.68	+2.05	-0.45
Re^V	+2.24	-0.73	+1.92	-0.51
Re^{IV}	+2.19	-0.84	+1.89	-0.71

^{a)} Calculades a través de l'anàlisi de la població de Mulliken i l'anàlisi de les Càrregues Derivades Multipolars (MDC-q).

i O_bW_e) són els més nucleòfils, mentre que l'oxigen terminal enllaçat directament a l'ió Tc és el menys nucleòfil (la regió més verdagrosa).

No obstant, a mesura que disminuïm l'estat d'oxidació del Tc augmenta el caràcter nucleòfil de la zona substituïda. En l'anió $Tc^{IV}W_5$ els àtoms d'oxigen O_tTc i O_bTcW_e es converteixen en els més nucleòfils (regions més vermelles o ataronjades). L'anió $Tc^{V}W_5$ presenta una situació intermèdia, la regió substituïda augmenta el caràcter nucleòfil, però encara aquesta segueix sent la menys bàsica.

Una classificació més quantitativa s'ha obtingut a partir de l'estudi de les espècies protonades. L'optimització dels anions protonats en les diferents posicions s'ha dut a terme sense cap restricció en la simetria de l'anió i en aigua com a solvent. En la taula 6.4 es mostren les energies relatives dels anions HW_6 , $HTcW_5$ i $HReW_5$ on totes es troben referides a la posició O_bTcW_e per tal de poder comparar millor els resultats entre els diferents complexos. De la mateixa manera que succeïa amb l'anió de Keggin sense substituir, $PW_{12}O_{40}$, la diferència entre les espècies protonades de l'anió W_6 en un dels àtoms d'oxigen pont (O_b) i en el terminal (O_t) és d'unes 9 kcal mol⁻¹ a favor de la primera. En general, pels anions $Tc^{VII/VI/V}W_5$, el complex protonat més estable correspon a l'isòmer on el protó ha atacat l'oxigen pont que es troba entre l'àtom de Tc i l'àtom de tungstè en posició equatorial, O_bTcW_e . Les diferències d'energia entre isòmers corresponents a protonar els oxígens pont són petites, menys de 4 kcal mol⁻¹. En els anions de $Re^{VII/VI/V}W_5$ es produeix un fet similar, encara que les dues espècies on el protó ataca l'àtom d'oxigen pont directament unit a ell o en l'àtom d'oxigen unit a dos dels àtoms de W que es troben en posició equatorial es troben degenerades. Com suggerien els mapes de potencial electrostàtic en l'anió $Tc^{IV}W_5$ l'isòmer HO_tTc és lleugerament més estable que la resta. En canvi, en l'anió de $Re^{IV}W_5$ l'espècie protonada més estable segueix sent quan es protona l'àtom d'oxigen O_bReW_e .

Si entrem una mica més en el detall dels valors de la Taula 6.4 observem que quan l'heteroàtom (Tc^{VI}) té la mateixa càrrega formal que l'àtom substituït, W^{VI} , les energies relatives dels sis isòmers són similars a les de l'anió sense substituir, tot i que cal remarcar que la diferència d'estabilitat entre els isòmers més i menys estables passa de

11 a 13 kcal mol⁻¹ (taula 6.4). Les càrregues atòmiques de la taula 6.5 (Mulliken i MDC-q) mostren clarament que l'enllaç O_tTc és menys polar que l'O_tW, observant-se una lleugera transferència de càrrega cap als octàedres veïns. Tant les càrregues de Mulliken com les multipolars (MDC-q) (taula 6.5) mostren que la substitució indueix una pèrdua de densitat de càrrega de l'oxigen terminal substituït, passant (MDC-q) de -0.60 e en W₆ a -0.36 en Tc^{VI}W₅. Aquesta disminució és una mica menor amb les càrregues de Mulliken. Si la substitució és amb Tc^V malgrat l'increment de càrrega negativa de l'anió, encara tenim una càrrega inferior per l'oxigen O_tTc (-0.42 e) a la del sistema no substituït. En el derivat de Tc^{IV} aquesta augmenta fins a -0.70 e (MDC-q) provocant el fort augment de la basicitat d'aquest oxigen.

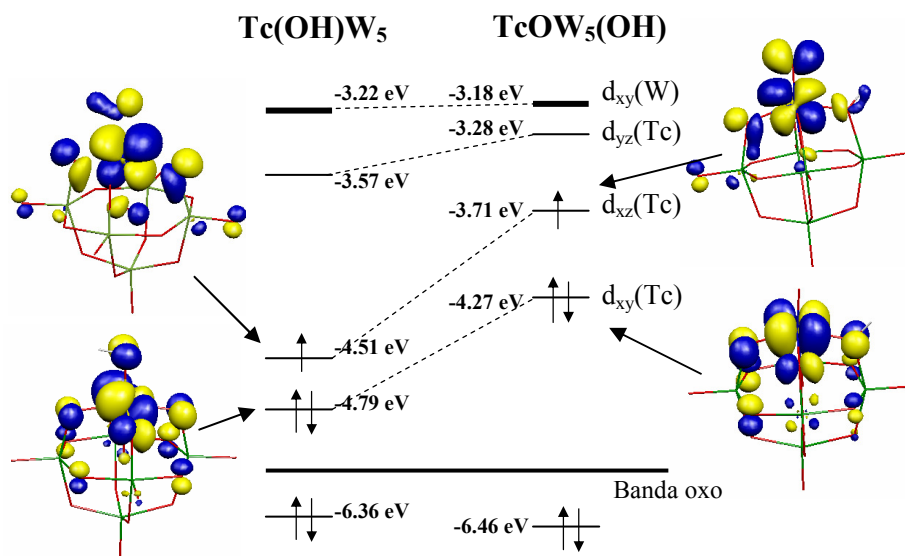


Figura 6.5. Representació esquemàtica dels orbitals frontera dels anions H[TcW₅O₁₉]²⁻ i els valors de les energies dels orbitals d_{xy} i d_{xz} del metall. També es presenta una representació en 3D dels dos primers orbitals del metall de l'anió Tc^{IV}(OH)W₅O₁₈ i Tc^{IV}W₅O₁₈(OH).

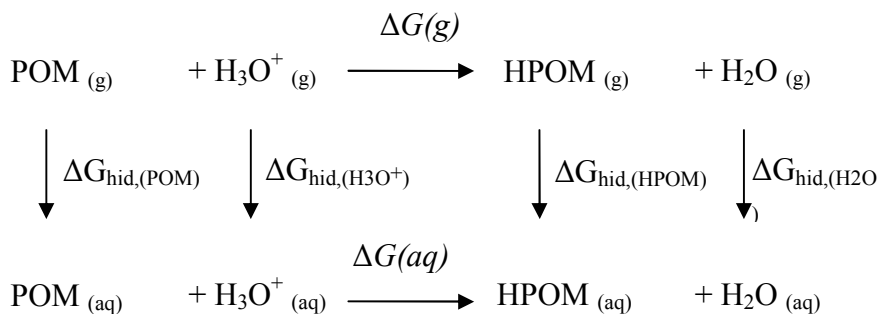
En la secció anterior hem descrit que en el derivat de Tc^{IV} (d³) la distància Tc-O_t és lleugerament més llarga, amb un valor de 1.768 Å. La consegüent protonació provoca que la distància augmenti encara més fent que l'efecte antienllaçant entre els orbitals d_{xz}(Tc) i p(O_t)

disminueixi de forma pronunciada. Si observem l'estructura electrònica dels anions monoprotonats (figura 6.5) quan el protó s'enllaça a l'oxigen terminal hi ha una major estabilització dels orbitals d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} que si el protó s'enllaça a l'àtom d'oxigen pont.

Segons els resultats obtinguts, semblen indicar doncs que la zona més nucleòfiles es troben en la regió de l'àtom substituït i no pas al voltant de l'àtom de W en regió cap respecte a l'àtom de Tc, tal com indicaven els MEPs de l'anió TcW_5 (figura 6.3). Per tant, la hipòtesis extreta del mapes electrostàtics en aquest cas és errònia, ja que el càlcul d'aquests mapes només reflecteix les diferències entre les càrrega que tenen cada un dels àtoms, i tal com hem vist la taula 6.5 les càrregues dels àtoms d'oxigen són inferiors en la regió de l'àtom substituït que al voltant dels àtoms de W.

Energies absolutes de protonació

Recentment s'ha mostrat que es possible determinar una aproximació a l'energia lliure associada al procés de protonació d'un polioxometal·lat³⁰ a partir del cicle següent



en el que els termes $\Delta G(g)$ i $\Delta G(aq)$ corresponen a les energies lliures dels processos de protonació en fase gas i en solució, respectivament. Els termes ΔG_{hid} corresponen a les energies lliures de solvatació (o hidratació) de cada una de les espècies involucrades en el procés. El terme $\Delta G(aq)$ es pot calcular a partir de la determinació de l'energia lliure en fase gas, $\Delta G(g)$ i del terme $\Delta(\Delta G_{\text{hid}})$ com,

$$\Delta G(aq) = \Delta G(\text{gas}) + \Delta(\Delta G_{\text{hid}}) \quad (1)$$

on l'últim terme correspon a,

$$\Delta(\Delta G_{\text{hid}}) = (\Delta G_{\text{hid}}(\text{POM}) - \Delta G_{\text{hid}}(\text{HPOM})) - (\Delta G_{\text{hid}}(\text{H}_3\text{O}^+) - \Delta G_{\text{hid}}(\text{H}_2\text{O})) \quad (2)$$

En resum, per determinar $\Delta G(\text{aq})$ en una solució aquosa cal calcular l'energia lliure del POM i de les seves espècies protonades en solució així com l'energia d'hidratació per a H_2O i H_3O^+ .

La determinació del segon terme en l'equació 2, $\Delta(\Delta G_{\text{hid}})$, no és fàcil ni experimentalment ni teòricament. L'energia d'hidratació experimental per a l'ió hidròni s'ha reportat en un rang que va des de -104.0 fins a -110.2 kcal mol⁻¹.³¹ Degut a la dificultat en la determinació experimental de l'energia lliure d'hidratació de l'ió hidròni, diversos grups han abordat la caracterització teòrica a partir del model de clúster H_{2n}O_n i $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$.³² El millor valor per $\Delta G_{\text{hid}}(\text{H}_3\text{O}^+)$ de -107.0 kcal mol⁻¹ s'ha obtingut a nivell G2/MP2 i IEF/PCM i està clarament en el rang dels valors experimentals (ref 31). Fent ús d'aquesta energia i de l'energia d'hidratació experimental $\Delta G_{\text{hid}}(\text{H}_2\text{O}) = -6.3$ kcal mol⁻¹³³ s'obté un valor de -101 kcal mol⁻¹ per a la diferència $\Delta G_{\text{hid}}(\text{H}_3\text{O}^+) - \Delta G_{\text{hid}}(\text{H}_2\text{O})$. Per tant, el valor que s'ha utilitzat en els resultats de la Taula 6.6 per a l'energia de formació de l'aigua en solució aquosa $\Delta G_{\text{aq}}(\text{H}_3\text{O}^+) - \Delta G_{\text{aq}}(\text{H}_2\text{O})$ s'ha estimat en -0.9775 eV (-22.5 kcal mol⁻¹). Degut al gran cost computacional, s'ha aproximat el valor d'energia lliure en fase gas per l'afinitat protònica de l'anió. El càlcul de les freqüències de vibració per POMs és encara costós per a anions grans i darrerament ha esdevingut possible en anions de mida més petita com són els anions de Lindqvist.

Bridgeman i col. van ser els primers en determinar l'espectre vibracional d'un POM mitjançant mètodes DFT. Aquests autors varen estudiar els espectres vibracionals d'estructures de Lindqvist³⁴ ($\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{VMo}_5\text{O}_{19}^{3-}$ i $\text{VW}_5\text{O}_{19}^{3-}$) i de Keggin.³⁵ Amb la finalitat d'avaluar l'efecte de la contribució vibracional a l'energia de protonació per a l'oxigen terminal $\text{O}_t\text{Tc}^{\text{VI}}$ i per a l'oxigen pont $\text{O}_b\text{Tc}^{\text{VI}}\text{We}$ s'han calculat les freqüències vibracionals dels corresponents anions protonats i no protonats. Les energies lliures de protonació associades es donen en la taula 6.6 entre parèntesis. Podem observar que les energies de protonació de +16.0 i + 3.2 kcal mol⁻¹ es transformen en energies lliures de +14.9 i +2.5 kcal mol⁻¹, respectivament. Encara que els valors absoluts no són negligibles des d'un punt quantitatiu, si que ho són els valors relatius que pràcticament no varien. Degut a l'elevat cost computacional del càlcul de les

freqüències de vibració creiem que queda justificat utilitzar energies electròniques enlloc d'energies lliures a l'hora d'interpretar de forma semiquantitativa energies de protonació o potencials de reducció. Al llarg d'aquesta tesi només s'ha calculat la contribució vibracional en els dos casos esmentats.

Taula 6.6. Energies de protonació ^{a)} (en kcal mol⁻¹) sobre les diferents posicions oxo de cada un dels anions [MW₅O₁₉]ⁿ⁻ M = W, Tc i Re amb els seus possibles estats d'oxidació.

M	posició ^{b)}					
	O _t M	O _t W _e	O _t W _a	O _b MW _e	O _b W _e W _e	O _b W _e W _a
W ^{VI}	+15.8	+15.8	+15.8	+6.2	+6.2	+6.2
Tc ^{VII}	+35.1	+19.0	+22.2	+14.0	+14.2	+16.1
Tc ^{VI}	+18.5(+18.9)	+16.1	+16.2	+5.2(+6.3)	+7.8	+8.7
Tc ^V	+7.3	+7.7	+6.5	-9.0	-2.6	-2.2
Tc ^{IV}	-23.8	-12.3	-7.3	-21.6	-16.8	-12.3
Re ^{VII}	+34.3	+19.5	+22.4	+15.8	+14.3	+16.5
Re ^{VI}	+16.8	+14.4	+15.3	+4.3	+3.5	+7.9
Re ^V	+9.4	+8.2	+7.7	-9.1	-8.9	-1.1
Re ^{IV}	-16.7	-8.1	-5.9	-20.7	-13.5	-10.6

- a) L'energia de protonació s'ha calculat segons l'equació 1 considerant que $\Delta G(g)$ es pot aproximar per l'afinitat protònica. Pel derivat de Tc^{VI} s'ha calculat explícitament el valor de $\Delta G(aq)$ que es troba entre parèntesis.
- b) La descripció de la posició de protonació es mostra en la figura 6.1.

La protonació de l'anió W₆O₁₉²⁻ és un procés endotèrmic tant per a l'oxigen terminal (15.8 kcal mol⁻¹) com per a l'oxigen pont (6.2 kcal mol⁻¹). Quan substituïm un àtom de W^{VI} per un de Tc^{VI}, les diferències en les energies absolutes són poc significatives.

En el derivat de Tc^{VII}, on la càrrega de l'anió és -1, tots els processos de protonació esdevenen molt més endotèrmics amb energies que oscil·len entre +14 i +16 kcal mol⁻¹ pels oxígens pont i entre +19 i +35 kcal mol⁻¹ pels oxígens terminals. En canvi, si l'estat d'oxidació del metall és menor (augmenta la càrrega negativa del POM) el procés esdevé més exotèrmic. En l'anió Tc^VW₅³⁻ els valors d'energia s'han

calculat lleugerament negatius pels oxígens pont, valors que oscil·len entre -9 i -3 kcal mol⁻¹. Per Tc^{IV}W₅⁴⁻ la càrrega de l'anió és tant alta que totes les posicions presenten una elevada afinitat protònica sent el procés exotèrmic per a tots els àtoms d'oxigen. És interessant remarcar que l'oxigen terminal enllaçat a un Tc^{IV} amb una energia de -23.8 kcal mol⁻¹ és lleugerament més bàsic que l'oxigen pont O_bTcW_e (-21.6 kcal mol⁻¹). Un comportament semblant ja s'ha descrit prèviament pels derivats de Ti^{IV} (ref 29). Pel derivat de Re l'increment observat en l'energia de protonació de l'oxigen terminal O_tRe segueix la mateixa tendència encara que en el derivat de Re^{IV} l'oxigen pont O_bRe^{IV}We segueix sent el més bàsic (taula 6.6).

Efecte de la protonació en la reducció de l'anió Tc^VW₅O₁₉

Un cop determinada la posició més probable de ser protonada, passarem a comparar l'efecte que aquesta protonació li produeix als processos de reducció dels anions de tecneci i de reni. En les taules 6.3 i 6.7 es mostren els valors teòrics obtinguts dels processos de reducció dels anions sense protonar i dels anions monoprotonats, respectivament.

Taula 6.7. Energies de reducció (en eV) i diferències de potencials de reducció (en V) calculats dels anions H[TcW₅O₁₉]ⁿ⁻ i H[ReW₅O₁₉]ⁿ⁻ i els respectius anions protonats més estables. ^{a)}

procés	M = Tc		M = Re	
	ER	ΔE	ER	ΔE
HM ^{VII} → HM ^{VI}	-5.88		-5.31	
HM ^{VI} → HM ^V	-5.05	0.82	-4.56	0.76
HM ^V → HM ^{IV}	-3.97	1.08	-3.49	1.07

- a) Només s'han posat les energies de l'isòmer protonat més estable per a cada un dels processos de reducció.
 b) Les energies de reducció (ER) són en eV i les diferències dels potencials de reducció (ΔE) són en V.

Com era d'esperar, la protonació de l'anió fa que l'anió es redueixi a potencials més positius, o sigui, a energies més negatives que el corresponent anió sense protonar (taula 6.3). El guany d'energia produït per l'efecte de la protonació és molt similar en tots els processos aquí estudiats, trobant-se al voltant dels 0.5 eV.

6.3. Estabilitat relativa dels isòmers dels anions monosubstituïts de Wells-Dawson amb Tecneci.

Un dels candidats ideals per a la immobilització d'ions tecneci són els complexos que deriven de l'estructura de Wells-Dawson (X_2W_{18}). Tal com s'ha demostrat en capítols anteriors els estudis teòrics ajuden a entendre i a racionalitzar les propietats dels POMs. Determinar l'estructura electrònica i propietats electroquímiques dels derivats de tecneci d'anions WD és un dels objectius que es presenten en aquesta secció. En la molècula de Wells-Dawson es poden distingir entre dos tipus de centres metàl·lics, els situats en posició polar ("cap") i els situats en posició equatorial ("belt") (figura 6.6).

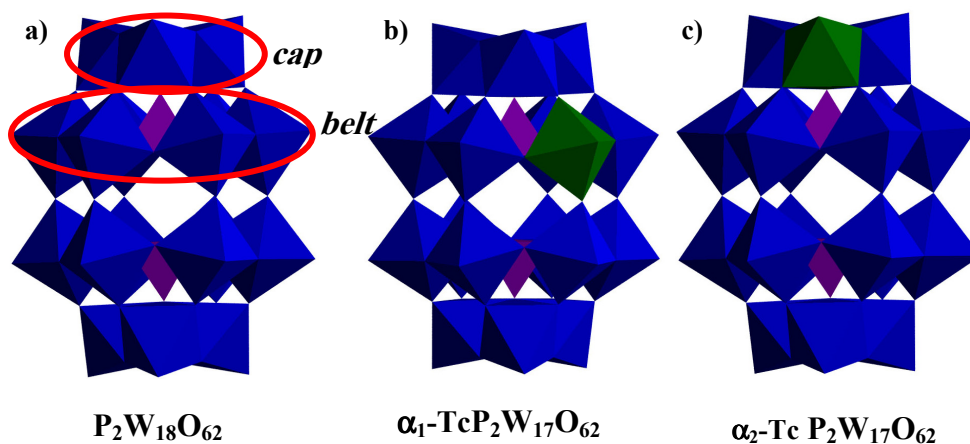


Figura 6.6. Representació polièdrica de a) l'anió sense substituir on es marquen els àtoms en posició equatorial ("belt") i en posició polar ("cap"); i dels dos isòmers que deriven de substituir una unitat de $W=O$ per una unitat de $Tc=O$ b) en posició equatorial ("belt"), $[\alpha_1-TcOP_2W_{17}P_6]^{10-}$ i c) en posició polar ("cap"), $[\alpha_2-TcO P_2W_{17}P_6]^{10-}$.

A l'igual que succeeix en els anions de Keggin, pels anions de Wells-Dawson es poden formar espècies monovacants o "lacunary". Si la unitat WO s'extreu de la zona equatorial s'obté l'anió monovacant $[\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ i si s'extreu de la zona polar es forma l'anió monovacant $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ (figura 6.6). Les espècies monovacants poden reaccionar fàcilment amb ions presents en la solució i completar

la substitució d'un dels centres metàl·lics.³⁷⁻⁴⁰ La presència d'una unitat de Tc=O en l'anió de WD redueix la simetria de la molècula, passant d'una simetria D_{3h} en l'anió sense substituir, W_{18} , a C_1 en l'isòmer α_1 -TcW₁₇ i a C_s en l'isòmer α_2 -TcW₁₇. Un primer estudi electroquímic, realitzat per Francesconi i col·laboradors, en acetonitril, corrobora la reducció del centre substituït des de Tc^{VII} fins a Tc^{IV}; no obstant, la reducció de Tc^{VI/VII} no és un procés reversible. Al contrari que en el seu anàleg amb reni, ($[Re^{VII}O(\alpha_2/\alpha_1-P_2W_{17}O_{61})]^{5-}$), que presenta un comportament reversible de Re^{VI/VII}.

6.3.1. Estructura electrònica i propietats redox dels anions α_1/α_2 -TcW₁₇

Estructura electrònica dels isòmers α_1/α_2 -TcW₁₇

La geometria dels dos isòmers, α_1/α_2 -TcW₁₇, ha estat optimitzada a nivell DFT en aigua, en els seus possibles estats d'oxidació, ($[Tc^nO(\alpha_1/\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})]^{(10-n)-}$) (on $n = 7, 6, 5$ o 4). La geometria optimitzada de l'anió α_1 -Tc^V no difereix significativament respecte l'obtinguda per raigs-X.¹⁶ En la Taula 6.8 es mostren les distàncies i angles més representatius per a l'anió no substituït de Wells-Dawson i els anions monosubstituïts de tecneci en els diferents estats d'oxidació estudiats. La substitució no produeix canvis significatius en la geometria amb l'excepció de l'enllaç terminal Tc-O_t que passa de 1.76 Å en l'anió no substituït (W=O_t) a 1.70 Å en l'anió monosubstituït (taula 6.8).

Abans d'estudiar en detall les propietats dels anions substituïts discutirem primer l'estabilitat relativa dels anions monovacants $[\alpha_1/\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ i les seves propietats electròniques.⁴¹ La diferència d'estabilitat entre els isòmers α_1 i α_2 -W₁₇ és de 0.26 eV (6 kcal mol⁻¹) a favor de l'anió α_2 (taula 6.9) Aquesta diferència és prou significativa i neix d'un entorn diferent dels forats generats. Els isòmers α_1 - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ i α_2 - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ posseeixen defectes que produeixen unes clares diferències geomètriques i electròniques. L'alta basicitat que provoca l'extracció d'una unitat de W=O equatorial (forat α_1) fa

Taula 6.8. Algunes distàncies (en Å) i angles (en graus) més representatius de l'anió de Wells-Dawson, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, i dels anions monosubstituïts, $[\alpha_1/\alpha_2\text{-TcP}_2W_{17}O_{61}]^{n-}$.

		<i>n</i>	<i>d</i> ^{a)}	isòmer ^{b)}	M-O _p	M-O _t	OMO ₍₁₎ ^{c)}	OMO ₍₂₎ ^{c)}
W^{VI}	BP86	6	0	W _e	2.431	1.757	157.4	163.6
	BP86	6	0	W _c	2.434	1.763	157.1	157.1
	raig-X ^{d)}			W _e	2.38	1.70	157.8	160.5
Tc^{VII}	BP86	5	0	α ₁	2.414	1.705	156.7	163.8
	BP86	5	0	α ₂	2.414	1.705	157.5	157.5
Tc^{VI}	BP86	6	1	α ₁	2.466	1.695	154.2	161.0
	B3LYP	6	1	α ₁	2.433	1.681	154.0	162.4
	BP86	6	1	α ₂	2.401	1.696	155.7	155.7
	B3LYP	6	1	α ₂	2.418	1.689	154.9	154.9
Tc^V	BP86	7	2	α ₁	2.501	1.690	153.1	160.8
	B3LYP	7	2	α ₁	2.395	1.658	154.7	162.4
	raig-X ^{e)}	7	2	α ₁	2.533	1.724		
	BP86	7	2	α ₂	2.471	1.685	152.9	152.9
	B3LYP	7	3	α ₂	2.451	1.657	152.9	152.9
Tc^{IV}	BP86	8	3	α ₁	2.420	1.750	155.4	170.4
	B3LYP	8	3	α ₁	2.423	1.765	155.7	169.6
	BP86	8	3	α ₂	2.326	1.746	161.2	161.2
	B3LYP	8	3	α ₂	2.343	1.727	160.3	160.9
Tc^{V1e}	BP86	8	2	α ₂	2.450	1.685	153.4	153.4

a) El nombre d'electrons que conté el metall de transició formalment.

b) La posició on es produeix la substitució del metall.

c) Els angles OMO(1) i OMO(2) corresponen als angles entre l'ió Tc i els dos àtoms d'oxigen pont (1) i (2), veure figura 6.7.

d) Els valors experimentals extrets de la referència 42.

e) Els valors experimentals extrets de la referència 43.

que requereixi cations amb molta més càrrega/mida per a estabilitzar-lo.^{44,45} Segons Contant⁴⁶ l'orientació del tetràedre PO_4^{3-} respecte la cavitat que es genera amb l'extracció del fragment W-O és determinant en l'estabilitat relativa dels dos isòmers. En l'isòmer α_1 un dels oxigens interns es queda enllaçat a l'àtom de P i a un àtom de W, mentre que en l'isòmer α_2 es troba enllaçat a l'àtom de P i a dos àtoms de W. Aquest fet pot explicar la major estabilitat de l'isòmer α_2 . Els efectes estèrics fan que la posició α_1 sigui molt més flexible que la α_2 . Experimentalment la separació entre els ions metàl·lics adjacents en la posició α_1 (3.7-3.8 Å) és més gran que en la posició α_2 (3.4Å).

En contraposició, la coordinació d'una unitat $[\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}]^{5+}$ en el forat α_1 produeix una estabilització lleugerament major que en el forat α_2 , fet que es pot atribuir a que l'oxigen pont P-O-W és molt nucleòfil. La diferència d'estabilitat entre els dos isòmers de l'anió $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_{17}$ és de 0.16 eV (3.7 kcal mol⁻¹), sent encara l'isòmer α_2 el més estable (Taula 6.9). L'estabilitat relativa dels isòmers també depèn del nombre d'electrons *d* que té el centre substituït. Per aquest motiu cal analitzar amb cura els orbitals implicats.

Es ben conegut que en els anions de Wells-Dawson (W_{18}) l'electró "extra" que prové d'una monoreducció es deslocalitza entre els àtoms de tungstè en posició belt formant l'anió heteropoli "blue".^{47,48} D'acord amb aquest fenomen el LUMO en l'anió sense substituir està deslocalitzat entre els metalls de la zona equatorial, circumstància que es manté en els anions monovacants.⁴⁹⁻⁴⁸ A partir de les estructures electròniques dels anions monovacants, podem constatar dos fets prou evidents: 1) Els OMs dels anions monovacants tenen, degut a l'excés de càrrega negativa unes energies absolutes menys negatives i 2) el LUMO està deslocalitzat en la zona equatorial tant si el forat és en la zona equatorial com en la polar. La coordinació de l'unitat $[\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}]^{5+}$ modifica lleugerament la distribució dels orbitals frontera (figura 6.8). En el cas de l'anió $\alpha_1\text{-Tc}^{\text{VII}}$, el primer orbital buit correspon a l'orbital no enllaçant (o lleugerament antienllaçant) del Tc amb una forta participació de l'orbital d_{xy} de l'àtom de Tc. El 35% de la densitat total d'aquest orbital es troba localitzada en l'àtom de Tc i la resta es deslocalitza en els orbitals *p* dels àtoms d'oxigen veïns (O_b) directament units als àtoms de tungstè. Aquest orbital apareix a una

energia de -5.43 eV, quedant uns 1.37 eV per sobre de l'últim orbital doblement ocupat (banda oxo). Per sota dels orbitals d_{xy} dels àtoms tungstè, encara tenim dos orbitals de caràcter antienllaçant (π^*) entre l'orbital d_{xz} o d_{yz} de l'àtom de Tc i l'orbital p corresponent de l'oxigen terminal, $d_{xz}(\text{Tc})-p(\text{O})$ o $d_{yz}(\text{Tc})-p(\text{O})$. Encara que a priori aquests orbitals haurien de ser degenerats, la diferència d'energia entre ells és de 0.16 eV. L'estabilització de l'orbital π^* entre l'orbital d_{xz} de l'àtom de Tc i l'orbital p de l'oxigen terminal es deu a que l'antienllaç que formen és lleugerament menys directe, aquest fet té origen en l'angle que formen l'àtom de Tc i els àtoms d'oxigen 1 o 2 (figura 6.7). L'angle $\text{O}_b(1)\text{Tc}-\text{O}_b(1)$ de 163.8° és més gran que l'angle $\text{O}_b(2)\text{Tc}-\text{O}_b(2)$ de 156.7° (taula 6.8). El primer orbital π^* es troba a -4.86 eV, 0.22 eV per sota de la banda de tungstè. Mentre que l'altre π^* ($d_{yz}(\text{Tc})-p(\text{O})$) és només 0.06 eV més estable que la banda de tungstè, amb una energia de -4.70 eV.

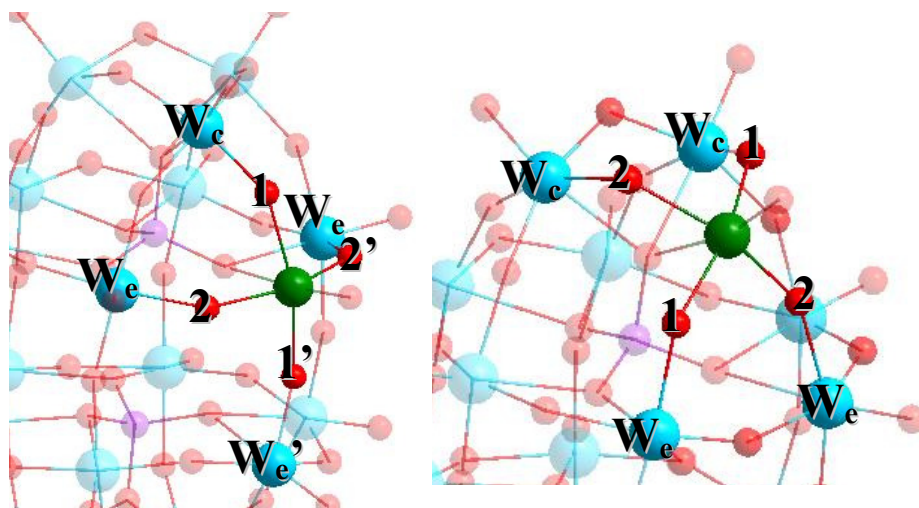


Figura 6.7. Esquema d'un fragment dels anions $[\alpha_1/\alpha_2\text{-TcOP}_2\text{W}_{17}\text{P}_{61}]^{n-}$ on es marquen els àtoms d'oxigen i els àtoms de W veïns a l'ió Tc. En el cas de l'anió $\alpha_1\text{-Tc}$ l'angle que formen $\text{O}_b(1)\text{TcO}_b(1)$ no és igual que l'angle $\text{O}_b(2)\text{TcO}_b(2)$, mentre que en l'anió $\alpha_2\text{-Tc}$ tots dos són equivalents com a conseqüència del pla de simetria que conté la molècula.

Capítol VI

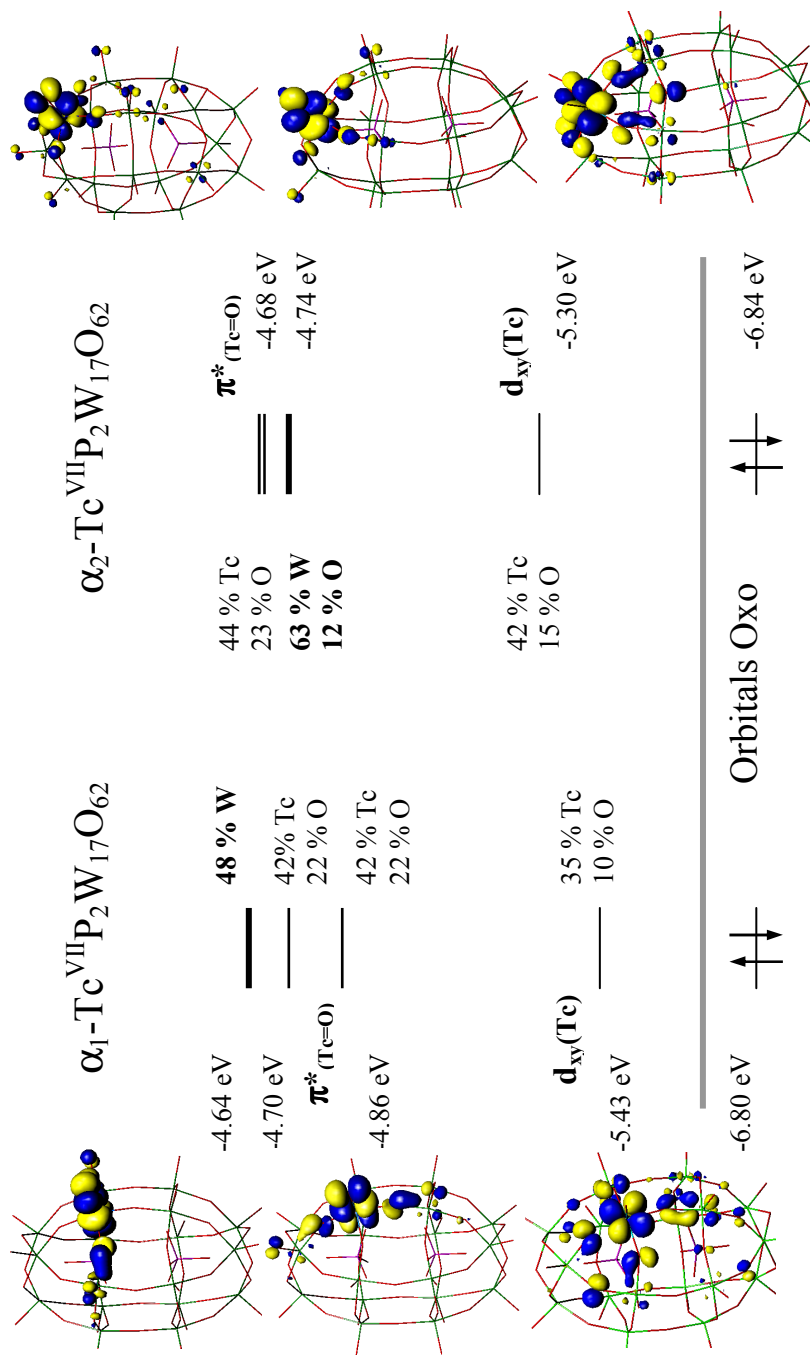


Figura 6.8. Esquema dels primers orbitals moleculars dels anions totalment oxidats, $[\alpha_1/\alpha_2\text{-Tc}^{\text{VII}}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$. També es mostren les energies i la composició d'aquests i una representació 3D.

Efecte de la reducció i estabilitat dels anions reduïts

L'addició d'un electró a l'anió de Wells-Dawson totalment oxidat de $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_{17}$ comporta la reducció de l'ió Tc formant-se l'anió paramagnètic de $\text{Tc}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$ (d^1). L'electró s'addiciona a l'orbital α - d_{xy} de l'àtom de tecneci, tal com s'espera del diagrama molecular d'ambdós isòmers de la figura 6.8. També ho corrobora la densitat d'espí (taula 6.10), ja que 0.6 e (60%) es troben localitzats en l'àtom de Tc i la resta de densitat es deslocalitza entre els àtoms d'oxigen veïns. La reducció de l'ió Tc implica l'addició d'un electró a un orbital fonamentalment no enllaçant i en conseqüència no hi ha canvis geomètrics significatius. En canvi, la reducció sí que modifica l'estabilitat relativa dels dos isòmers. Els anions α_1 - Tc^{VI} i α_2 - Tc^{VI} són pràcticament isoenergètics (taula 6.9), el que vol dir que la reducció de l'ió Tc^{VII} afavoreix l'estabilització de l'isòmer α_1 respecte l' α_2 en aproximadament 0.15 eV (unes 3.5 kcal mol⁻¹). L'addició de l'electró a l'orbital de no enllaç produeix una major estabilització relativa de l'isòmer α_1 , ja que l'orbital d_{xy} en l'anió α_1 - Tc^{VII} es troba 0.13 eV (unes 3.0 kcal mol⁻¹) més estable que en l'isòmer α_2 - Tc^{VII} .

Taula 6.9. La diferència d'energia (en kcal mol⁻¹) entre substituir en una o altre posició de l'anió de Wells-Dawson, $[\alpha_1/\alpha_2\text{-TcP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$.

	funcional	$n^{\text{a)}$	$d^{\text{b)}$	2S+1	$\Delta E_{\alpha_2-\alpha_1}$
W_{17}	BP86	10	0	1	-6.0
$\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_{17}$	BP86	5	0	1	-3.6
$\text{Tc}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$	BP86	6	1	2	-0.3
$\text{Tc}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$	B3LYP	6	1	2	+1.5
$\text{Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}$	BP86	7	2	1	+4.0
$\text{Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}$	B3LYP	7	2	1	+5.3
$\text{Tc}^{\text{IV}}\text{W}_{17}$	BP86	8	3	2	+11.9
$\text{Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}1e^-$	BP86	8	2	2	-11.1
$\text{Tc}^{\text{IV}}\text{W}_{17}$	B3LYP	8	3	2	+11.6

a) La càrrega de l'anió.

b) El nombre d'electrons que conté el metall de transició formalment.

L'addició d'un segon electró implica una nova reducció de

Capítol VI

l'àtom de tecneci, Tc^{VI} . El nou electró s'afegeix a l'orbital β - d_{xy} de l'àtom de Tc. En total acord al comportament experimental, tots dos isòmers de Tc^V són diamagnètics, quedant l'orbital $d_{xy}(Tc)$ doblement ocupat. En l'estat d'oxidació 5+, l'estabilitat entre els dos isòmers s'ha invertit; ara, l'anió α_1 - Tc^V és 0.17 eV (3.9 kcal mol⁻¹) més estable que l'anió α_2 (taula 6.9). Els mateixos càlculs realitzats a nivell B3LYP donen unes estabilitats similars entre els isòmers de Tc^{VI} i de Tc^V , d'uns +0.07 i +0.23 eV (+1.6 i +5.3 kcal.mol⁻¹), respectivament, a favor de l'anió α_1 - Tc^V .

Taula 6.10. La densitat d'espí per a alguns àtoms en anions paramagnètics mixtes de Tc/W.

	isòmer ^{a)}	Tc	$\sum O_b$ ^{b)}	O_t	$\sum W$ ^{c)}
Tc^{VI}	α_1	+0.61	+0.20	-0.06	+0.10
	α_2	+0.65	+0.35	-0.06	+0.04
Tc^{IV}	α_1	+0.69	+0.08	+0.25	+0.06
	α_2	+0.69	+0.06	+0.21	-0.02
Tc^V1e-	α_1	+0.01	-0.03	-0.03	+0.74
	α_2	-0.02	+0.14	-0.01	+0.63

- La substitució del metall en posició equatorial (o belt) dona l'isòmer α_1 i en la posició polar (o cap) dona l' α_2 .
- És la suma de la densitat d'espí dels quatre àtoms d'oxigen pont veïns a l'àtom de Tc.
- És la suma de la densitat d'espí dels àtoms de W majoritàriament de la zona equatorial propera a l'àtom de Tc.

Fins ara, la reducció de l'anió no ha comportat canvis significatius en la seva estructura. No obstant, l'addició d'un tercer electró comporta un augment significatiu de la distància Tc- O_t d'1.69 Å en l'estat d'oxidació +5 a 1.75 Å en l'estat +4. Aquest fet es deu a que l'orbital que s'ocupa correspon a l'orbital antienllaçant (π^*) que es forma entre l'orbital d_{xz} del Tc i l'orbital p de l'oxigen terminal. En el cas de l'isòmer α_2 - Tc^V , l'orbital $\pi^*_{(Tc=O)}$ es troba lleugerament per damunt de la banda de tungstè (figura 6.8). Una situació semblant va ser descrita per Mestre en la seva tesi doctoral per l'anió $Co^{III}W_{12}$ i $Fe^{III}W_{12}$.¹¹ Això comporta, que hi ha dues solucions possibles: la que

correspon a l'anió $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{IV}}\text{W}_{11}$ i la solució en la que el tercer electró es deslocalitza entre els àtoms de tungstè, obtenint-se el que s'anomena l'anió heteropoli "blue" i que es representa per $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{V}}\text{W}_{11}\text{e}^-$. Fent ús del funcional BP86, que és el funcional que s'ha emprat fonamentalment al llarg d'aquest treball, la solució deslocalitzada és més estable que la localització en l'orbital del Tc, amb una diferència d'energia de 0.30 eV (6.9 kcal mol⁻¹). No obstant, experimentalment s'ha determinat i caracteritzat l'anió paramagnètic $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{IV}}$. El mateix càlcul realitzat amb el funcional híbrid B3LYP corrobora aquest fet, on els càlculs realitzats no difereixen significativament als obtinguts amb el funcional BP86, s'obté una geometria similar i una diferència d'estabilitat entre els dos isòmers també similar; no obstant, electrònicament s'obté com a estat fonamental l'anió $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{W}_{17}$ i no pas l'espècie heteropoli "blue", $\text{Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}\text{e}^-$. La tendència dels mètodes DFT a deslocalitzar excessivament els electrons és ben coneguda. Fent ús de funcionals híbrid aquesta tendència es corregeix parcialment. Aquest conflicte es donarà quan tinguem orbitals propers en energia i que estiguin localitzats en zones diferents del POM.⁵¹ La diferència d'energia entre els dos isòmers de Tc^{IV} segueix augmentant fins a 0.51 eV (11.8 kcal mol⁻¹). Una diferència molt similar s'obté mitjançant el funcional híbrid, 0.50 eV (11.5 kcal mol⁻¹) (taula 6.9). Aquesta diferència es torna a veure reflectida en la configuració electrònica, on l'orbital monocuat d_{xz} és més estable en l'isòmer α_1 . La diferència entre les bandes O^{2-} i W^{6+} en l'isòmer α_1 augmenta lleugerament respecte a la de l'anió no substituït (2.12 eV), on és de 2.16 eV. En canvi, disminueix en l'isòmer α_2 , sent de 2.09 eV.

Electroquímica dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-Tc}$

En aquest apartat veurem com es relacionen els resultats anteriors amb els estudis electroquímics duts a terme per Francesconi i col. Aquest grup ha determinat voltamperogrames cíclics (VC) pels isòmers $\alpha_1\text{-Tc}^{\text{V}}$ i $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{V}}$ a diferents valors de pH: 1, 3, 5 i 7 (figures 6.9 i 6.10). La voltamperometria cíclica dels isòmers α_1 i α_2 a pH 7 mostren pics a -0.150 i -0.362 V enfront l'elèctrode saturat de calomelans (SCE) o a +0.094 i -0.118 V respecte l'elèctrode normal d'hidrogen (NHE). Pics que estan associats a la reducció $\text{Tc}^{\text{V}} \rightarrow \text{Tc}^{\text{IV}}$.

El fet que α_2 presenti un potencial de reducció més negatiu vol dir que és més fàcil reduir l'anió $\alpha_1\text{-Tc}^V$ que l'anió $\alpha_2\text{-Tc}^V$ amb una diferència de 212 mV. No s'han observat pics corresponents a les oxi/reduccions $7+/6+$ o $6+/5+$.

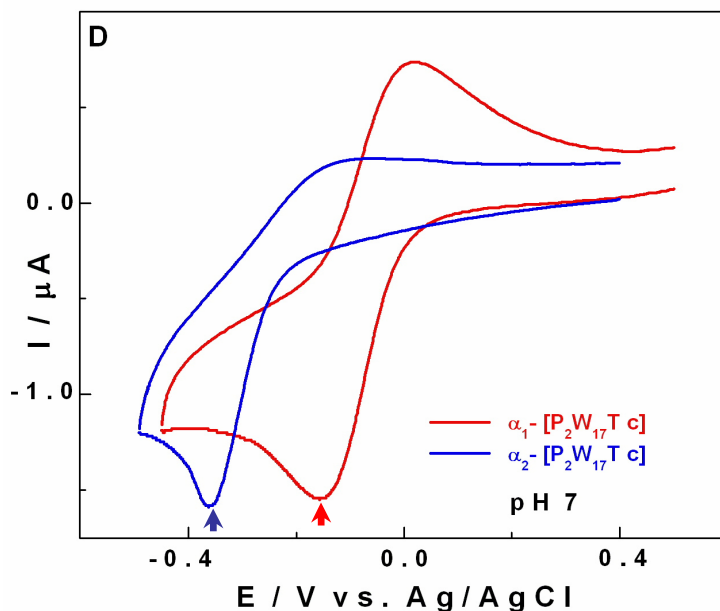


Figura 6.9. Voltamperogrames cíclics dels anions $\alpha_1\text{-Tc}^V$ i $\alpha_2\text{-Tc}^V$ en aigua (enfront SCE) superposats a pH 7. (0.5M Na_2SO_4 ; 50 mM NaH_2PO_4 ; 50 mM Na_2HPO_4) extrets de la ref. 43.

Taula 6.11. Potencials de reducció (en mV enfront l'elèctrode Ag/AgCl) associats als processos de reducció $\text{Tc}^{V/IV}$ a diferents valors de pH extrets de la ref. 43.

pH	1	3	5	7
$\alpha_1\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{Tc]}$	-60(-180)*	-55(-275)*	-125	-150
$\alpha_2\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{Tc]}$	-170(-290)*	-148(-248)*	-300	-362
$\Delta(\alpha_1 - \alpha_2)$	110(110)*	93(-27)*	175	212

* els valors en parèntesis corresponen als potencials associats a la primera reducció dels àtoms de tungstè, que al augmentar el pH es combina amb el pic associat al procés de reducció de l'àtom de Tc.

En la taula 6.11 es mostren els potencials associats a la reducció

$Tc^V \rightarrow Tc^{IV}$ a diferents valors de pH. S'observa un clar desplaçament del potencial a mesura que anem augmentant el pH. No obstant, serà discutida més endavant primerament, ens centrarem a pH 7. A pH 1 i 3 (taula 6.11), per a l'isòmer α_1 s'identifica clarament un segon pic que s'ha associat a la reducció d'un àtom de tungstè (formació de l'heteropoli "blue").

Hem ja descrit prèviament quin és el procediment per comparar el comportament electroquímic d'un anió amb els estudis computacionals (capítol 5). Fent ús del procediment descrit en el capítol 5 s'han calculat les energies de reducció (ER) per a les diferents reduccions de l'ió Tc des de Tc^{VII} fins a Tc^{IV} . En la taula 6.12 es mostren les energies associades als processos de reducció dels anions α_1/α_2 - TcW_{17} .

Com era d'esperar l'energia de reducció és molt negativa per a l'ió Tc^{VII} , el valor de -5.40 eV obtingut per l'isòmer α_1 indica que difícilment la carrega 7+ serà assolible per l'àtom de Tc. La següent reducció pel mateix isòmer té associada un intercanvi energètic de -4.92 eV, sent el valor encara molt negatiu. En canvi l'energia associada al procés redox $Tc^V + 1e \rightarrow Tc^{IV}$ es dona a -4.16 eV, valor que es desvia només 0.21 eV del valor experimental de -4.37 eV, estimat a partir del potencial de reducció i de l'energia lliure del procés de reducció de l'hidrogen (Taula 6.12). També s'ha calculat el procés alternatiu de la formació de $Tc^V W_{17} 1e$ enlloc de l'espècie $Tc^{IV} W_{17}$, però l'espècie "blue" es formaria a 0.75 eV (17.3 kcal mol⁻¹) per sobre, descartant-se totalment aquesta espècie. Les energies de la taula 6.12 mostren clarament que el procés de reducció de l'isòmer α_2 fins a Tc^{IV} és sempre menys exotèrmic que l'isòmer α_1 . En conseqüència, encara que α_2 - Tc^{VII} és més estable que α_1 - Tc^{VII} (0.16 eV), a cada etapa de reducció hi ha un guany d'estabilitat de l'isòmer α_1 . Amb el funcional, B3LYP, els processos de reducció $Tc^V + 1e \rightarrow Tc^{IV}$ tenen energies associades lleugerament superiors a les obtingudes amb el funcional BP86, sent de -4.20 eV i -3.93 eV per als isòmers α_1 i α_2 , respectivament. La diferència de 269 meV és més similar al valor experimental de 212 meV. Si fem ús dels valors BP (-4.16 i -3.84 eV) la diferència en la ER augmenta fins a 326 meV (figura 6.9).

Taula 6.12. Energies de reducció i diferència entre reduir en un o altre isòmer dels anions $[\alpha_1/\alpha_2\text{-TcP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}]^{-n}$.

		mètode	Tc ^{VII}	Tc ^{VI}	Tc ^V	Tc ^{VI} e ⁻
$\alpha_1\text{-TcW}_{17}$	ER ^{a)}	BP86	-5.40	-4.92	-4.16	-3.41
			-	(485)	(756)	-
		B3LYP	-	-5.03	-4.21	-
				(817)		
	E ^{b)}	exp.	-	-	+94	-
	ΔG ^{c)}	exp.	-	-	-4.37	-
$\alpha_2\text{-TcW}_{17}$	ER ^{a)}	BP86	-5.26	-4.74	-3.84	-4.06
				(524)	(900)	-
		B3LYP	-	-4.86	-3.94	-
				(923)		
	E ^{b)}	exp.	-	-	-118	-
	ΔG ^{c)}	exp.	-	-	-4.16	-
	$\Delta ER_{(\alpha_2-\alpha_1)}$ ^{d)}	BP86	+144	+183	+326	+654
		B3LYP	-	+165	+274	-
	$\Delta E_{(\alpha_2-\alpha_1)}$ ^{d)}	exp.	-	-	+212	-
Centre reduït		Tc	Tc	Tc	W	
<i>n</i>		6	7	8	8	

- a) ER (en eV) és l'energia associada a la monoreducció de l'anió. Entre parèntesis es mostren les diferències entre dos processos de reducció consecutius (en mV).
- b) Potencials de reducció experimentals (en mV) respecte l'ENH, extrets del voltamperograma a pH 7 de la ref. 50 (figura 6.9).
- c) Valors experimentals obtinguts a partir del voltamperograma de la ref. 50, considerant -4.28 eV per a l'energia lliure associada al procés de reducció de l'hidrogen ⁵², $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$.
- d) Diferència d'energia (en mV) dels potencials associats als processos de reducció dels anions α_1 i α_2 , tan experimentals com teòrics.

En principi, pensem que el funcional BP té més dificultats per descriure correctament l'isòmer α_2 , ja que en general subestima la diferència d'energia entre la banda oxo i la de tungstè. Per aquest motiu, existeix una competició entre afegir l'electró a l'orbital d_{xz} o

deslocalitzar-lo entre el orbitals de la banda de tungstè, al trobar-se aquests orbitals molt propers energèticament. Quelcom semblant es va descriure en derivats de Keggin amb Fe^{3+} .¹¹

6.3.2. Efecte de la protonació en l'electroquímica dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-TcW}_{17}$

Com mostren els valors de la taula 6.11 els pics de reducció de $\text{Tc}^{\text{V/IV}}$ en l'anió de WD monosubstituït varien lleugerament amb el valor del pH. En aquest apartat descriurem com afecta la protonació al potencial de reducció. Per tal de realitzar un estudi correcte de la reducció en medi àcid, cal abans identificar les zones més nucleòfiles de les molècules, que seran les posicions més probables a ser protonades.

Determinació de la posició de protonació més probable

En els anions de Wells-Dawson sense substituir podem diferenciar entre dos tipus d'oxígens externs diferents: l'oxigen pont, OM_2 o O_b , i l'oxigen terminal, $\text{M}=\text{O}$ o O_t . Entre tots els oxigen pont, podem diferenciar fins a quatre tipus segons la regió de la molècula en que es trobi: els oxígens enllaçats entre dos metalls de la zona polar, OM_cM_c ; entre dos metalls de la zona equatorial del mateix fragment o entre dos metalls de dos fragments diferents, OM_eM_e , i $\text{OM}_e\text{M}'_e$, respectivament; i entre un metall de la zona equatorial i un de la zona polar, OM_eM_e (veure figura 6.10). La substitució d'un àtom de W per un Tc incrementa significativament el nombre de posicions no equivalents. Un fet important que ajuda a reduir el nombre de posicions a estudiar és que l'octàedre MO_6 substituït augmenta formalment la seva carrega negativa i això comporta que els àtoms d'oxigen que el componen són, en general, els més bàsics. Per tant, és d'esperar que les posicions properes al centre substituït siguin les més bàsiques. Un altre factor important a l'hora d'estabilitzar l'isòmer protonat és si el protó té o no capacitat per formar ponts d'hidrogen amb oxígens veïns. Tenint present aquestes idees hem fet una exploració parcial per les diferents posicions de protonació dels anions $\alpha_1\text{-Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ i $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}$, que consisteix en estudiar l'energia de protonació relativa dels oxígens

Capítol VI

externs de l'octàedre TcO_6 , comprovant que aquestes posicions són més bàsiques que la dels oxígens units només a àtoms de W. Els valors de la taula 6.13 corroboren clarament aquesta hipòtesi.

Taula 6.13. Energies de protonació relatives (en kcal mol⁻¹) dels diferents oxígens externs dels anions α_1/α_2 - TcP_2W_{17} .

p.s. ^{a)}	Tc^V		Tc^{IV}	
	α_1	α_2	α_1	α_2
1 o 1' ^{b)}	-	-	+6.4	+14.5
2	0.0	+0.0	+0.0	+0.0
2'	+18.7	-	+6.0	-
3	+2.4	+0.2	+5.1	-0.5
4	+13.6	-	+3.0	-
5	+6.9	-	+2.5	-
6	+12.0	-	-	-
7	+14.7	-	-	-
8	+8.0	+0.0	-	-
9	+25.1	-	-	-
10	+11.7	+7.2	-	+5.1
11	+14.9	-	-	-
12	+13.3	+14.6	-	+9.9
13	+14.4	+6.1	-	+4.3
14	+3.1	+6.1	+4.25	+4.3
15	+5.3	+4.4	+5.15	-
16	+13.8	+16.0	-	-
17	+18.0	-	-	-

- a) La posició de l'àtom d'oxigen on s'adhereix l'àtom d'hidrogen, seguint la nomenclatura que es mostra en la figura 6.10.
 b) Correspon a l'àtom d'oxigen terminal enllaçat directament a l'àtom de tecneci, on 1 és quan es troba en la regió belt i 1' en la regió cap.

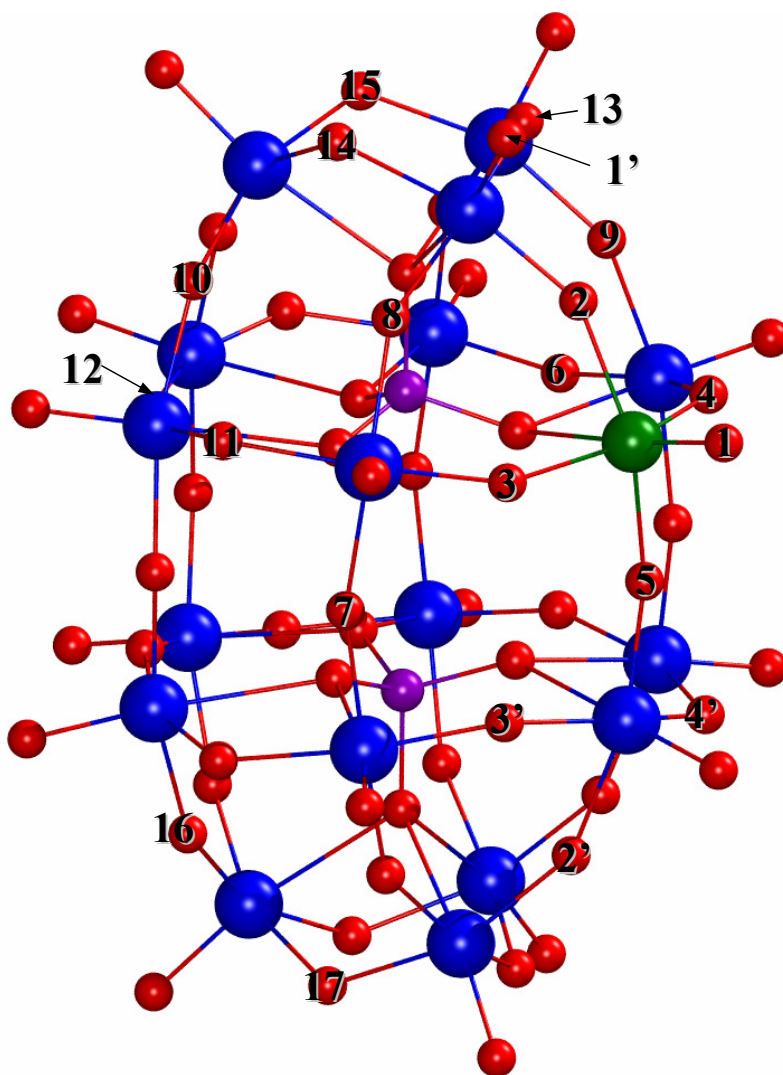


Figura 6.10. Representació en boles i pals de l'anió α_1 - $[\text{TcP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{64}]^{n-}$, on s'assenyalen algunes de les posicions oxo estudiades en les quals el ió H_3O^+ s'hi podria adherir.

Per a l'isòmer α_1 les posició 2, 3 i 14 (figura 6.10), que corresponen a oxígens pont Tc-O-W, resulten ser amb diferència la posicions de protonació més favorables, sent la 2 lleugerament més

bàsica. La posició 5 està desafavorida respecta a la 2 en $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (0.30 eV) i la 4 en $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (0.59 eV). Les energies de protonació relatives dels oxígens 11, 12 i 13 estan totes elles per damunt de les 13 kcal mol^{-1} (0.55 eV), valors que validen la suposició que quan ens allunyem del centre substituït la basicitat és menor. La figura 6.11 mostra el pont d'hidrogen que es forma entre el protó i un dels oxígens veïns en les posicions de protonació 2 i 3. La diferència principal entre la protonacions en els àtoms d'oxigen 3 i 4 recau principalment en què en la posició 4 (figura 6.11.C) no es forma cap pont d'hidrogen ja que la distància entre els àtoms 4 i 4' és més gran que entre els dos àtoms d'oxigen 3 i 3'. En resum els àtoms oxigen 2 i 3 són els més bàsics en el derivat α_1 de Tc^{V} .

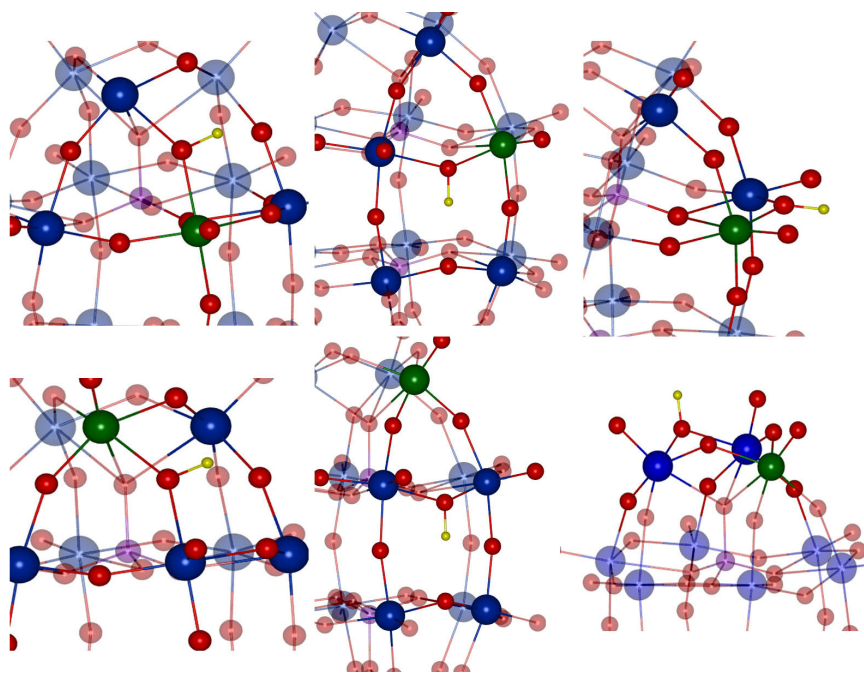


Figura 6.11. Els anió $\alpha_1/\alpha_2\text{-HTcP}_2\text{W}_{17}$ més estables, A, B i C corresponen a l'isòmer $\alpha_1\text{-HTc}$ i D, E i F corresponen a l'isòmer $\alpha_2\text{-HTc}$. Es forma un lleuger pont d'hidrogen amb els oxígens veïns que es representen amb línies grises discontinues.

Per a l'isòmer α_2 els oxigen pont Tc-O-W segueixen sent els àtoms més bàsic i on probablement es produeixi la protonació. De la mateixa manera que en l'isòmer α_1 , l'oxigen més bàsic segueix sent el de la posició 2 (figura 6.11.D). Quasi degenerada amb aquesta es troba l'anió protonat en la posició 3 (figura 6.11.E), que com forma un lleuger pont d'hidrogen amb l'oxigen 3' és més estable que les protonacions en les posicions 13 i 15 (figura 6.11.F). De la mateixa manera que en l'isòmer α_1 , a mesura que ens allunyem de l'àtom de Tc la diferència d'estabilitat augmenta respecte a la posició 2, entre 6 i 16 kcal mol⁻¹ (0.26 i 0.69 eV).

Determinació de l'energia de protonació i estabilitat dels isòmers protonats

Un cop obtinguda la posició més favorable, passarem a quantificar la basicitat dels anions i analitzar l'estabilitat entre els dos isòmers per els dos estats d'oxidació dels anions protonats. Tal com s'ha descrit en l'apartat 6.2.2 les energies de protonació de la taula 6.14 s'han calculat segons la reacció $\text{POM} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H-POM}$. És interessant remarcar que les energies de protonació dels anions $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{V}}$ i $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{IV}}$ són processos més exotèrmics que la dels respectius anions $\alpha_1\text{-Tc}^{\text{V}}$ i $\alpha_1\text{-Tc}^{\text{IV}}$. Les energies implicades són: ~ -13.2 kcal mol⁻¹ (-0.57 eV) en l'anió $\alpha_2\text{-Tc}^{\text{V}}$, que és 1.5 kcal mol⁻¹ (0.06 eV) més exotèrmica que la protonació en l'anió $\alpha_1\text{-Tc}^{\text{V}}$, amb una energia de protonació de -11.9 kcal mol⁻¹ (-0.52 eV). Evidentment, la reducció del Tc afavoreix la protonació dels àtoms d'oxigen veïns, on les energies de protonació dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-Tc}^{\text{IV}}$ són més negatives; -15.7 i -21.1 kcal mol⁻¹ (-0.68 i -0.92 eV), respectivament. Notem que en l'estat d'oxidació 4+ pel Tc la protonació comporta per l'isòmer α_2 un guany d'estabilitat respecte l'isòmer α_1 d'unes 5.4 kcal mol⁻¹ (0.23 eV). Malgrat aquest guany, l'anió $\alpha_1\text{-HTc}^{\text{IV}}\text{W}_{17}$ és encara 5.8 kcal mol⁻¹ (0.25 eV) més estable que l' α_2 . En l'estat d'oxidació 5+ la diferència pels anions protonats és només 2.5 kcal mol⁻¹ (0.11 eV).

Taula 6.14. Energies de protonació (en kcal mol⁻¹) calculades amb el funcional BP86 dels anions α_1/α_2 -[P₂TcW₁₇O₆₂]ⁿ⁻ i α_1/α_2 -H[P₂TcW₁₇O₆₂]ⁿ⁻ i la diferència d'estabilitat entre els dos isòmers (en kcal mol⁻¹).

$M^{n+}W_{17}$	EP ^{a)}		$\Delta EP_{\alpha_2-\alpha_1}$ ^{b)}	$\Delta E_{\alpha_2-\alpha_1}$ ^{c)}
	α_1	α_2		
Tc ^V W ₁₇	-11.9	-13.2	-1.2	+2.5
Tc ^{IV} W ₁₇	-15.7	-21.1	-5.4	+5.8

- a) L'energia de protonació (EP) s'ha calculat a partir de l'equació 1 de l'apartat 6.2.2, i s'ha considerat que $\Delta G(g)$ es pot aproximar per l'afinitat protònica. En el càlcul d'aquesta energia s'ha utilitzat el valor de -0.9775 eV (-22.5 kcal mol⁻¹) per a la diferència $\Delta G_{aq}(H_3O^+) - \Delta G_{aq}(H_2O)$.³¹
- b) Correspon a la diferència entre les energies de protonació dels anions α_1 -HTc i α_2 -HTc.
- c) Correspon a la diferència d'estabilitat entre els anions α_1/α_2 -HTc.

Efecte de la protonació en l'electroquímica dels isòmers α_1/α_2 -Tc^{V/IV}

Els voltamperogrames de la figura 6.12 mostren una certa dependència dels pics d'oxidació/reducció pels anions α_1 -TcW₁₇ i α_2 -TcW₁₇ amb el pH de la solució. A partir dels potencials de la taula 6.11 i del valor de -4.28 eV reportat per a l'energia lliure associada a la reducció $H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ (ref. 52) s'ha determinat la variació de ΔG pel procés $HTc^V + 1e^- \rightarrow HTc^{IV}$.

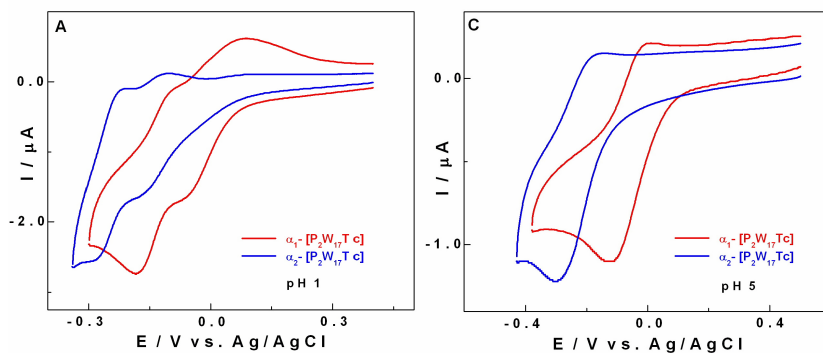


Figura 6.12. Voltamperogrames cíclics dels anions α_1 -Tc^V i α_2 -Tc^V en aigua (enfront SCE) superposats a pH 1 (A) i 5 (C), extrets de la ref. 50.

Taula 6.15. Energia de reducció i la diferència d'estabilitat entre els dos isòmers dels anions α_1/α_2 -[P₂TcW₁₇O₆₂]ⁿ⁻ i α_1/α_2 -H[P₂TcW₁₇O₆₂]ⁿ⁻.

pH ^{a)}	α_1 -TcW ₁₇		α_2 -TcW ₁₇		$\Delta E_{\alpha_2-\alpha_1}$
	ΔG ^{a)}	ΔE	ΔG ^{a)}	ΔE	
1	-4.46		-4.35		+0.11 ^{c)}
3	-4.47		-4.38		+0.09 ^{c)}
5	-4.40		-4.22		+0.17 ^{c)}
7	-4.37	+0.11 ^{d)}	-4.16	+0,19 ^{d)}	+0.21 ^{c)}
DFT/BP86	ER ^{c)}		ER ^{c)}		
Tc ^V → Tc ^{IV}	-4.16		-3.84		+0.33 ^{c)}
HTc ^V → HTc ^{IV}	-4.33	+0,17 ^{e)}	-4.20	+0,35 ^{e)}	+0.13 ^{c)}
DFT/B3LYP	ER ^{b)}		ER ^{b)}		
Tc ^V → Tc ^{IV}	-4.21		-3.94		+0.27 ^{c)}
HTc ^V → HTc ^{IV}	-4.41	+0,19 ^{e)}	-4.19	+0,25 ^{e)}	+0.22 ^{c)}

- a) Els valors experimentals (ΔG) s'han obtingut a partir del voltamperograma cíclic de la ref. 50 considerant -4.28 eV per a l'energia lliure associada a la reducció $H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ (ref. 52).
- b) Les energies de reducció obtingudes computacionalment a nivell BP86 i B3LYP (ER) són en eV.
- c) Correspon a la diferència entre les energies lliures associades als processos de reducció Tc^V → Tc^{IV} de cada un dels isòmers (en V).
- d) Correspon a la diferència entre les energies lliures associades als processos de reducció Tc^V → Tc^{IV} a pH 7 i 3 (en V).
- e) Correspon a la diferència entre les energies lliures associades als processos de reducció Tc^V → Tc^{IV} i HTc^V → HTc^{IV} de cada un dels isòmers (en V).

Les energies de reducció calculades a nivell BP86 (taula 6.15) reproduïxen prou bé el comportament experimental, encara que no ho fan de forma quantitativa. Per exemple, per a l'isòmer α_1 passem d'una energia de reducció de -4.16 eV per l'anió no protonat a -4.33 eV per l'anió monoprotonat (α_1 -HTc), el guany en 0.17 eV és una mica més gran que el valor experimental de 0.10 eV. Per a l'anió α_2 trobem que l'efecte de protonació és d'uns 0.35 eV, sent el corresponent valor experimental de 0.19 eV. Notem que pels anions monoprotonats la diferència d'estabilitat teòrica és de 0.13 eV, valor que coincideix

raonablement bé amb el valor experimental a pH 3 d'uns 0.11 eV.

Els mateixos càlculs realitzats a nivell B3LYP mostren que les energies associades als processos de reducció dels dos isòmers són lleugerament superiors (més exotèrmiques) que les obtingudes amb el funcional BP86, de -4.21 i -3.94 eV (taula 6.15). També s'observa l'augment en valor absolut de les energies associades al procés de reducció $\text{HTc}^{\text{V}} \rightarrow \text{HTc}^{\text{IV}}$, sent tots dos processos més exotèrmics que la reducció dels isòmers sense protonar. El guany en energia és similar a l'obtingut amb el funcional BP86, encara que el guany en l'isòmer α_2 és lleugerament inferior al obtingut a nivell BP86, conseqüentment la diferència d'estabilitat dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-HTc}^{\text{V}}$ és de 220 meV a favor del procés associat a la reducció de l'anió $\alpha_1\text{-HTc}^{\text{V}}$. Aquesta diferència entre pics és lleugerament superior al valor experimental de 110 meV. Amb el funcional BP86 l'efecte de la protonació en els processos de reducció d'un i altre isòmer fa disminuir l'estabilitat entre ells uns 200 meV, mentre que amb el funcional B3LYP només disminueix 50 meV. Aquest fet és conseqüència de que el funcional B3LYP reproduïx pitjor els ponts d'hidrogen que es formen en les protonacions i desestima l'efecte que aquest li produeix a les energies associades als processos de reducció dels anions. En canvi, el funcional BP86 les magnifica excessivament.

6.4. Estabilitat relativa dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-MP}_2\text{W}_{17}$ amb altres metalls, M, que contenen un nombre variable d'electrons d .

En l'apartat 6.3.1, s'ha observat que a mesura que augmenta el nombre d'electrons d que conté l'àtom de Tc en els anions $[\text{Tc}^{\text{n}}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}]^{(12-\text{n})-}$, la diferència d'estabilitat entre els dos isòmers augmenta seguint una tendència quasi lineal. En l'anió completament oxidat $[\text{Tc}^{\text{VII}}\text{P}_2\text{W}_{17}]^{3-}$ és més estable l'isòmer α_2 (substitució en posició cap) que α_1 (substitució en posició belt). No obstant, la reducció de l'anió $\alpha_1\text{-TcW}_{17}$ es troba més afavorida, o sigui, es redueix a potencials més positius, que l'anió $\alpha_2\text{-TcW}_{17}$; una conseqüència directa de la major estabilitat dels orbitals d del metall substituït en l'anió $\alpha_1\text{-TcW}_{17}$ respecte l'anió $\alpha_2\text{-TcW}_{17}$. A mesura que s'afegeixen electrons en el

metall s'inverteix l'estabilitat entre els dos isòmers, sent més estable l'anió α_1 -TcW₁₇ quan l'àtom de Tc està en un estat d'oxidació 5+ (d²).

En aquest apartat, ampliarem l'estudi a altres anions [MP₂W₁₇O₆₂] amb metalls de transició dels grups 4-7. Tots els anions aquí presents han estat sintetitzats o es troben en fase de caracterització.⁵³⁻⁵⁶

Taula 6.16. La diferència d'energia (en kcal mol⁻¹) entre substituir en una o altre posició de l'anió de Wells-Dawson amb varis metalls, [α_1/α_2 -MP₂W₁₇O₆₁]ⁿ⁻ on M = V^{V/IV}, Tc^{VII/VI/V/IV}, Re^{VII/VI/V/IV}, Ta^V, Ti^{IV}, W^{VI/V} i Mo^{VI}.

M	n ^{a)}	d ^{b)}	2S+1	$\Delta E_{\alpha_2-\alpha_1}$
W ^{VI}	6	0	1	0.0
W ^V	7	1	2	+6.6 ^{c)}
Ta ^V	7	0	1	+0.9
Ti ^{IV}	8	0	1	+1.7
Mo ^{VI}	6	0	1	-1.6
Mo ^V	7	1	2	+3.0
V ^V	7	0	1	+1.0
V ^{IV}	8	1	2	+4.4
Tc ^{VII}	5	0	1	-3.6
Tc ^{VI}	6	1	2	-0.3
Tc ^V	7	2	1	+4.0
Tc ^{IV}	8	3	2	+11.5
Re ^{VII}	5	0	1	-2.2
Re ^{VI}	6	1	2	+2.5
Re ^V	7	2	1	+8.2
Re ^{IV}	8	3	2	+10.7

a) Càrrega de l'anió.

b) El nombre d'electrons que conté formalment el metall de transició M.

c) Per a M = W, només existeix un únic isòmer i la diferència aquí presentada correspon a la diferència entre la reducció en els àtoms de W de la zona belt i la reducció en els àtoms de W de la zona cap formant en ambdós casos el corresponent sistema heteropoli "blue".

Capítol VI

Si seguim la sèrie que va des de d^0 fins a d^3 amb metalls com el titani, tàntal, vanadi, molibdè, reni o el mateix tungstè, segueixen una tendència similar a la de l'anió de tecneci, ja que a mesura que augmenten el nombre d'electrons en els orbitals d dels metalls substituïts, l'estabilitat entre els anions α_1 - MW_{17} i α_2 - MW_{17} varia (taula 6.16). En els anions totalment oxidats amb cap electró en l'orbital d (d^0), la diferència d'estabilitat entre els dos isòmers ($\Delta E_{\alpha_2-\alpha_1}$) es troba entre els -0.16 i $+0.07$ eV (-3.7 i $+1.6$ kcal mol $^{-1}$). En general, quan el metall substituït es troba totalment oxidat $M(d^0)$, podríem dir que els dos isòmers de l'anió MW_{17} es troben quasi degenerats, com en els anions de Ta^V , Ti^{IV} o V^V , o s'afavoreix lleugerament la substitució en la posició cap, com passa en els anions de Tc^{VII} , Re^{VII} o Mo^{VI} .

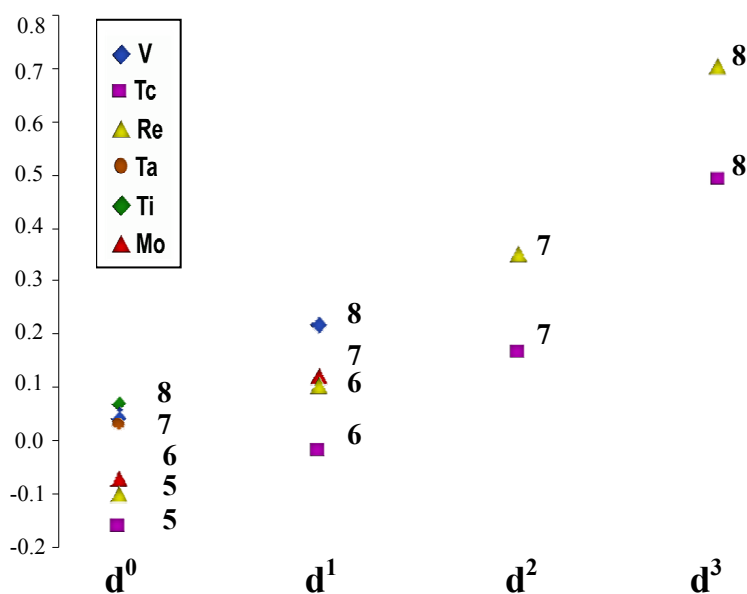


Figura 6.13. Representació gràfica de la diferència d'energia entre l'anió $[\alpha_1-M^{n+}P_2W_{17}O_{62}]^{(12-n)-}$ i l'anió $[\alpha_2-M^{n+}P_2W_{17}O_{62}]^{(12-n)-}$ (on $M = V^{V/IV}$, $Tc^{VII/VI/V/IV}$, $Re^{VII/VI/V/IV}$, Ta^V , Ti^{IV} , W^{VI} i $Mo^{VI/V}$), $\Delta E(\alpha_1 - \alpha_2)$ (en eV), en funció del nombre d'electrons que conté formalment el metall substituït, i en cada cas s'adjunta la càrrega de l'anió (n). Cada un dels metalls es representa amb un color tal com indica la llegenda contigua als gràfics.

A mesura que anem afegint electrons en els anions, la diferència d'estabilitat augmenta progressivament. Per l'anió W_{18} la diferència entre un electró deslocalitzat entre els orbitals d dels àtoms de tungstè de la regió belt o de la regió cap és de $+0.29$ eV (6.7 kcal mol⁻¹). Mentre que els anions de V^V , Mo^VI , Tc^{VII} o Re^{VII} , els anions resultants de la primera reducció l'estabilitat entre els isòmers difereix en un rang que va des de 0.0 fins $+0.2$ eV (0 i 4.6 kcal mol⁻¹, respectivament).

En la taula 6.16 es pot observar que la diferència d'energia entre els dos isòmers, α_1 i α_2 - MW_{17} , és molt similar en els anions amb la mateixa càrrega (o mateix estat d'oxidació del metall substituït) i amb metalls que tenen el mateix nombre d'electrons d . Si representem gràficament la diferència d'energia entre els dos isòmers respecte al nombre d'electrons d que conté formalment el metall substituït (figura 6.13), s'observa que segueix una tendència quasi lineal. Augmenta la diferència d'estabilitat entre els dos isòmers a mesura que anem afegint electrons d en el metall. Aquestes tendències es veuen reflectides clarament si representem gràficament la diferència d'estabilitat dels isòmers respecte la càrrega de l'anió. Per tant, sembla que existeix una relació directa entre la diferència d'estabilitat dels isòmers, la càrrega de l'anió, estat i el nombre d'electrons d que conté formalment el metall.

A part de la càrrega de l'anió i del nombre d'electrons en els orbitals d dels metalls, també sembla existir una relació entre l'estabilitat dels isòmers amb l'angle que formen el metall substituït i els àtoms d'oxigen pont. En les taules 6.8 i 6.17 es mostren alguns dels paràmetres més representatius de la geometria dels anions aquí estudiats. En l'anió sense substituir, W_{18} , la principal diferència que existeix en la geometria entre els àtoms de tungstè en posició belt o en posició cap es troba en l'angle $W(O_b)_2$, que augmenta de 157° a 163° quan aquests es troben en la regió equatorial.

Capítol VI

Taula 6.17. Algunes distàncies (en Å) i angles (en graus) més representatius de l'aníó de Wells-Dawson sense substituir, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, i dels anions monosubstituïts, $[\alpha_1/\alpha_2-MP_2W_{17}O_{61}]^{n-}$, on $M = V^{V/IV}$, Re^{VII-IV} , Ta^V , Ti^{IV} i Mo^{VI} .

M	isòmer ^{a)}	mètode	M-O _p	M-O _t	M-O(1) ₂ ^{b)}	M-O(2) ₂ ^{b)}
W^V	α_1	BP86	2.428	1.756	157.4	163.7
	α_2	BP86	2.434	1.762	157.0	157.0
Ta^V	α_1	BP86	2.550	1.801	154.0	160.6
	α_2	BP86	2.456	1.811	153.1	153.1
Ti^{IV}	α_1	BP86	2.590	1.688	152.6	160.1
	α_2	BP86	2.513	1.682	153.8	153.8
Mo^{VI}	α_1	BP86	2.455	1.719	154.8	163.5
	α_2	BP86	2.478	1.721	154.5	154.5
V^V	α_1	BP86	2.516	1.615	155.1	161.7
	α_2	BP86	2.455	1.629	155.2	155.2
V^{IV}	α_1	BP86	2.552	1.623	153.0	161.2
	α_2	BP86	2.510	1.634	153.7	153.7
Re^{VII}	α_1	BP86	2.388	1.731	158.5	164.5
	α_2	BP86	2.387	1.728	158.3	158.3
Re^{VI}	α_1	BP86	2.386	1.725	157.7	164.2
	α_2	BP86	2.405	1.722	156.1	156.1
Re^V	α_1	BP86	2.415	1.721	155.4	162.8
	α_2	BP86	2.424	1.717	155.0	155.0
Re^{IV}	α_1	BP86	2.438	1.724	154.8	162.5
	α_2	BP86	2.435	1.740	155.3	155.3

a) La posició on es produeix la substitució del metall.

b) L'angle entre els dos àtoms d'oxigen pont (1) en posició equatorial, i (2) entre els dos oxígens pont en posició polar.

En la resta de paràmetres geomètrics quasi bé no varien. El mateix succeeix en la primera reducció en l'aníó W_{18} , que la geometria d'un i altre isòmer es mantenen gairebé iguals. En canvi, en els anions de Ti, Ta i V la distància M-O_p varia depenent de la regió on s'hi produeixi la substitució, que disminueix passant de l'isòmer α_1 -MW₁₇ a l'aníó α_2 -MW₁₇. En canvi, en els anions de Mo, Tc o Re, aquesta disminució quasi bé no s'observa o és molt petita. En general, l'angle MO₂

augmenta a mesura que anem afegint electrons en els anions monosubstituïts. En l'anió $W^V W_{17}$ no s'observa aquesta variació, ja que aquest electró es deslocalitza de manera similar entre tots els metalls de la regió reduïda, o sigui, entre tots els orbitals d dels metalls que hi participen majoritàriament en l'orbital que s'ha introduït l'electró extra. En canvi, en la resta dels anions amb l'excepció dels anions de Ta i Ti, aquest electró extra es localitza en un sòl metall i la variació de l'angle MO_2 és més gran, sobretot en l'anió α_2 -M.

L'augment en la diferència d'estabilitat entre els isòmers a mesura que anem afegint electrons a l'anió es pot explicar fàcilment observant l'estructura electrònica dels anions. En la figura 6.14 es mostren esquemàticament els primers orbitals d del metalls dels anions α_1/α_2 - MW_{17} , on exactament es comparen les energies dels dos primers orbitals d centrats en el metall substituït i el primer orbital deslocalitzat majoritàriament en els àtoms de tungstè dels dos isòmers. En general, s'observa una clara desestabilització dels orbitals d del metall en l'anió α_2 -M respecte els de l'anió α_1 -M. La substitució d'una unitat $W=O$ per qualsevol dels metalls aquí estudiats, $M=O$, en una o altre posició desestabilitza la banda de tungstè de manera similar. El mateix succeeix amb la banda oxo, encara que la desestabilització és menys significativa que en la banda de tungstè. La diferència entre la banda oxo i la banda de tungstè és similar en els anions amb la mateixa càrrega.

Amb l'excepció dels derivats de Ti i Ta, on els orbitals d propis de cada un dels metalls es troben més alts en energia que en la resta dels anions, el primer orbital que trobem per damunt de la banda oxo és l'orbital d_{xy} del metall substituït. En tots els casos, l'orbital $d_{xy}(M)$ de l'anió α_1 - MW_{17} és més estable que el corresponent orbital de l'anió α_2 - MW_{17} . Per tant, sembla indicar que la primera reducció dels anions α_1 amb Mo, V, Tc i Re seran processos més exotèrmics que en els corresponents anions α_2 .

Capítol VI

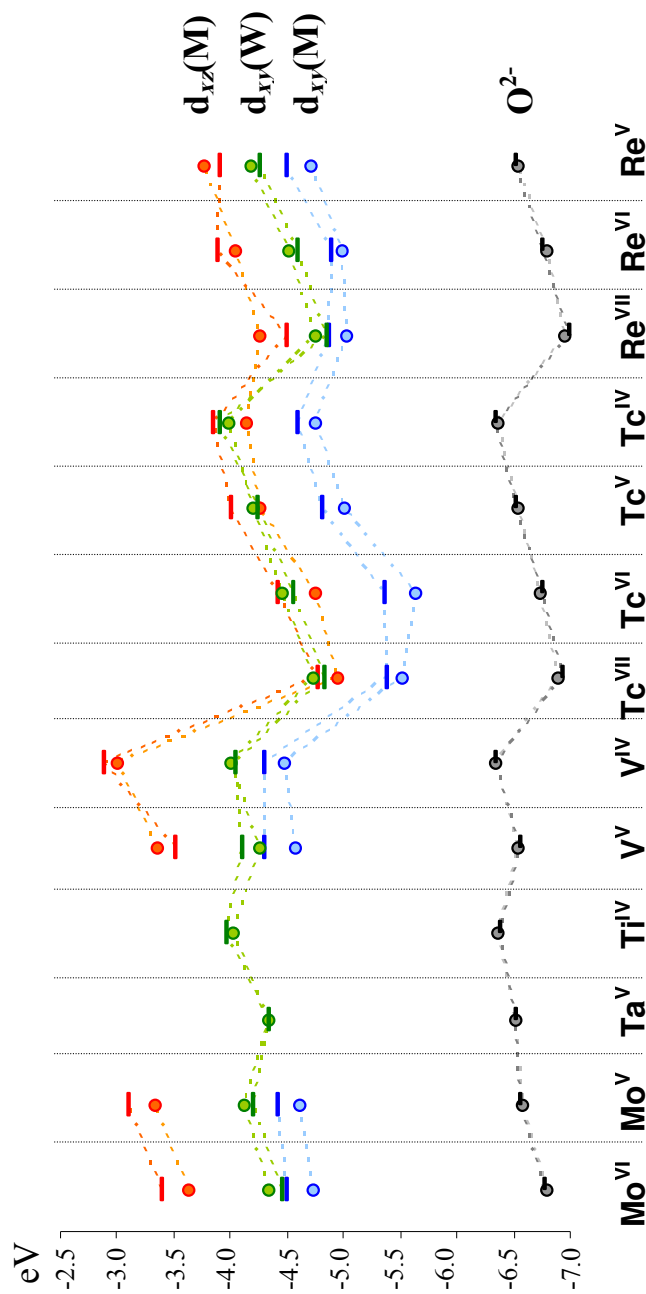


Figura 6.14. Representació esquemàtica dels dos primers orbitals del metall, $d_{xy}(M)$ (de color blau) i $d_{xz}(M)$ (en color vermell), l'últim orbital ocupat deslocalitzats en els lligands oxo, O^{2-} (de color gris), i el primer deslocalitzat majoritàriament sobre els orbitals d dels àtoms de tungstè, $d_{yz}-W$ (en color verd), dels anions $[\alpha_1/\alpha_2-MP_2W_{17}O_{64}]^{n-}$, les rodones corresponen als anions en la posició α_1 i les ralles corresponen als anions en la posició α_2 .

L'estabilitat dels orbitals $d_{xy}(M)$ respecte a la banda oxo també ens indica la facilitat en que es produirà la reducció de l'anió, com més proper estigui de la banda oxo serà més fàcil que afegim un electró "extra" al metall i més exotèrmica serà l'energia associada a aquest procés. Els orbitals d_{xy} dels anions α_1- i $\alpha_2-\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_{17}$ es troben a tan sols 1.4 i 1.5 eV, respectivament, de la banda oxo; mentre que els orbitals $d_{xy}(\text{Re})$ dels anions α_1- i $\alpha_2-\text{Re}^{\text{VII}}\text{W}_{17}$ es troben a 1.9 i 2.1 eV, respectivament. Per tant, sembla indicar que serà més fàcil reduir l'anió de Tc que l'anió de Re sigui quina sigui la posició en que es trobi el metall. La diferència de la banda oxo dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2-\text{Tc}^{\text{VII}}\text{W}_{17}$ són molt similars i tan sols difereixen en 0.1 eV, mentre que en els anions $\alpha_1/\alpha_2-\text{Re}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$ són lleugerament diferents amb una diferència superior de 0.3 eV. Aquest fet també es reflecteix en la diferència d'estabilitat entre els isòmers dels anions de Re^{VI} i Tc^{VI} que en els de Re la diferència d'estabilitat és de 0.1 eV (2.3 kcal mol⁻¹) a favor de l'anió $\alpha_1-\text{Re}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$, mentre que en els de Tc^{VI} els isòmers tenen una estabilitat similar.

La diferència entre la banda oxo i l'orbital $d_{xy}(\text{V})$ i $d_{xy}(\text{Mo})$ és major que els orbitals $d_{xy}(\text{Tc})$ i $d_{xy}(\text{Re})$. En els anions de $\alpha_1/\alpha_2-\text{V}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ la diferència entre la banda oxo i la banda de tungstè és de 2.0 i 2.3 eV, respectivament. Lleugerament superiors energèticament estan els anions α_1- i $\alpha_2-\text{Mo}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$, de 2.1 i 2.3 eV. La diferència entre els anions $\text{V}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ i $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$ no és molt significativa, no obstant, sembla indicar que serà més fàcil reduir els anions de V que els de Mo.

Les energies de reducció dels anions es mostren en les taules 6.12 i 6.18. Tal com era d'esperar segons les deduccions extretes de l'estructura electrònica dels anions és que, en general, la reducció en l'anió $\alpha_1-\text{MW}_{17}$ es produeix a potencials més positius que en l'anió $\alpha_2-\text{MW}_{17}$, o sigui, l'energia associada a la reducció de l'anió quan el metall es troba en la regió equatorial és més exotèrmica que si el metall està en la regió polar.

L'energia de reducció de l'anió sense substituir és de -4.40 eV, que correspon a la deslocalització de l'electró entre els orbitals d_{xy} dels àtoms de tungstè equatorials. Tal com era d'esperar, la diferència entre incorporar un electró en l'orbital que pertany majoritàriament als àtoms de tungstè en posició equatorial o que pertany als àtoms en posició polar correspon a la diferència d'estabilitat entre els dos anions

Capítol VI

resultants de les corresponents reduccions, 0.29 eV, ja que l'anió de partença és el mateix, P_2W_{18} . Per tant, l'energia lliure associada al procés de reducció dels àtoms en posició equatorial és menys exotèrmica, -4.12 eV.

Taula 6.18. Energies de reducció i diferències entre reduir en un o altre isòmer dels anions $[\alpha_1/\alpha_2-MP_2W_{17}O_{62}]^{n-}$.

M	p.s. ^{a)}	Centre reduït	teòric		experimental	
			ER ^{b)}	$\Delta ER_{(\alpha_1-\alpha_2)}$	ΔG ^{c)}	$\Delta E_{(\alpha_1-\alpha_2)}$
			DFT/BP86	DFT/BP86	exp	exp
W^{VI}	α_1	We	-4.40		-4.58 ^{d)}	
	α_2	Wc	-4.12	+290		
Mo^{VI}	α_1	Mo	-4.55		-4.92 ^{e)}	
	α_2	Mo	-4.35	+196	-4.75	+170
V^V	α_1	V	-4.41		-5.00 ^{e)}	
	α_2	V	-4.23	+182	-4.92 ^{e)}	+85
Re^{VII}	α_1	Re	-4.88		-5.26	
	α_2	Re	-4.68	+200	-5.09	+170
Re^{VI}	α_1	Re	-4.65		-4.92	
	α_2	Re	-4.40	+250	-4.72	+200

- a) La posició on es produeix la substitució del metall.
 b) ER (en eV) és l'energia associada a afegir un electró en l'anió.
 c) Valors experimentals obtinguts a partir dels voltamperogrames de les ref. 43, en totes elles s'ha considerat -4.28 eV per a l'energia lliure associada al procés de reducció de l'hidrogen ⁴³, $H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$.
 d) P_2W_{18} (Ref. 57); P_2MoW_{17} (Ref 58); P_2VW_{17} (Ref. 59); P_2ReW_{17} (Ref. 16)

L'energia lliure calculada associada al procés de reducció de l'anió $\alpha_1-Re^{VII}W_{17}$ és de -4.88 eV, mentre que l'energia de reducció de l'anió $\alpha_2-Re^{VII}W_{17}$ és 0.2 eV menys exotèrmica, -4.68 eV. La diferència entre les energies de reducció no correspon exactament a la diferència d'estabilitat dels dos isòmers, que és d'uns 0.1 eV. A mesura que anem reduint l'anió de ReW_{17} l'energia lliure associada a aquest procés és

menys exotèrmica, tal com ja hem descrit per altres sistemes. La diferència entre reduir un i altre isòmer varia lleugerament entre 100 i 250 mV, encara que en tots els casos s'afavoreix la reducció de l'isòmer α_1 . La reducció de l'anió $\alpha_1\text{-Re}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ es produeix després d'una consegüent protonació de l'anió en l'oxigen terminal directament unit al metall, per aquest motiu, la diferència entre els dos isòmers es redueix substancialment a tan sols 150 mV. Aquest fet s'ha verificat amb l'anió de TcW_{17} en l'última secció de l'apartat 6.3.2, on s'observa una disminució en la diferència entre les energies lliures dels processos de reducció dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-Tc}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ quan la reducció es produeix després d'una posterior protonació de l'anió, passant de 330 mV a 140 mV.

Com era d'esperar segons l'estructura electrònica dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-V}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ i $\alpha_1/\alpha_2\text{-Mo}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$, les energies associades als processos de reducció són menys exotèrmiques que la dels anions de Tc^{VII} i Re^{VII} . Les energies calculades associades a la reducció de $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-V}^{\text{V}}\text{W}_{17}$ són de -4.40 i -4.22 eV, respectivament. La diferència entre els dos processos de reducció d'un i altre isòmer és de 0.18 eV. Les energies calculades són molt similars a les energies lliures que deriven dels potencials de reducció extrets del voltamperograma cíclic dels corresponents anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-V}^{\text{V}}\text{W}_{17}$, -5.00 i -4.92 eV. No obstant, la diferència entre els pics dels dos isòmers és molt menor que la calculada amb una diferència de tan sols 0,08 eV. Amb unes energies lleugerament superiors, més exotèrmiques, apareixen les energies lliures associades als processos de reducció dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-Mo}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$, de -4.55 i -4.35 eV, respectivament. Aquestes energies s'aproximen prou bé amb les energies de reducció experimentals de -4.92 i -4.75 eV. La diferència entre els dos processos de reducció d'un i altre isòmer és de 0.20 eV que s'aproxima prou bé a la diferència entre els dos pics associats a la reducció dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-Mo}^{\text{VI}}\text{W}_{17}$.

6.5. Efecte del lligand en les propietats redox dels anions de Keggin.

En els darrers anys s'ha fet un avenç significatiu en la síntesis de d'anions de Keggin amb la presència d'unitats $M\equiv N$ en el seu esquelet (figura 6.15). A partir d'espècies "lacunary" PW_{11} o P_2W_{17} s'han preparat derivats nitro amb diversos metalls de transició, Re,^{60,61} Ru,⁶¹ Os,⁶¹ Tc⁶²... En els anions de Keggin monosubstituïts per un metall de transició, el lligand porfirina⁶³ se sol usar per a estabilitzar el metall en estats d'oxidació diferents al dels complexes oxo.⁶⁴ En realitat, els derivats nitro serveixen com a precursors per a formar derivats del nitrogen mitjançant reaccions nucleòfiles o electròfiles.⁶⁵ Els complexes nitro són també potencialment interessants en la fixació del nitrogen.⁶⁶ Recentment, Yan i col. han presentat un estudi DFT d'alguns derivats nitro de reni on han determinat l'estructura electrònica.⁶⁷

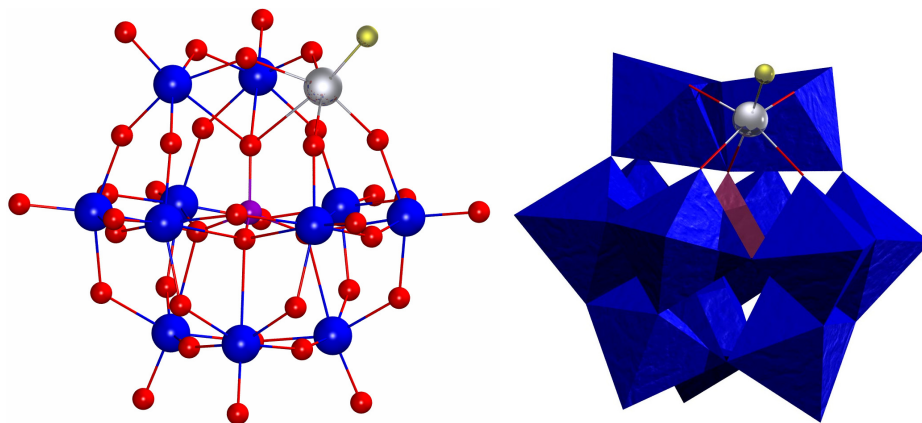


Figura 6.15. Representació en boles i pals i polièdrica de l'aníon $[PW_{11}O_{39}\{M^{VI}L\}]^{n-}$ on $L = N$ i O i $M = Tc, Re, V, Mo$ o Ru .

La química d'aquesta substàncies es troba en una fase bastant preliminar i es d'esperar que en els propers anys presenti avenços significatius. En aquesta secció volem presentar de forma molt breu quin efecte té la substitució d'una unitat $W=O$ per una $M\equiv N$ en les propietats redox d'un anió de Keggin. Ens centrarem bàsicament en la

comparació dels processos d'oxidació-reducció dels anions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VII}}\text{O}\}]^{2-}$ i $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$, per a $\text{M} = \text{Re}$ i Tc .

Els orbitals moleculars dels complexos nitro presenten algunes diferències significatives amb els compostos oxo, que hem descrit abastament en les seccions precedents. Dos fets alteren les propietats electròniques de l'anió quan substituïm un lligand O^{2-} per un N^{3-} : Un és que la càrrega de l'anió és més alta en el derivat nitro, en canvi l'altre té un caràcter més local, la interacció metall-lligand en la unitat $\text{M}=\text{N}$ és diferent a la que trobem en la unitat $\text{W}=\text{O}$. Els complexos nitro de Re^{VII} es poden reduir des de l'estat d'oxidació +7 fins a +3.⁶⁸ Ja hem descrit que l'estat 7+ pel Re en és molt inestable en l'anió $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]^{2-}$, bàsicament perquè l'orbital d_{xy} del Re és molt baix en energia i fàcilment pot capturar un electró. Quan el metall està unit a un derivat nitro la càrrega negativa augmenta i en conseqüència tots els orbitals de la molècula són desplaçats a energies més altes reduint-se una mica el fort caràcter oxidant de l'anió. Podem veure aquest efecte en el diagrama d'orbitals de la figura 6.16, per l'orbital oxo ocupat més alt d'energia de l'anió $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]^{2-}$ es troba a -7.32 eV, uns 0.3 eV més baix que el corresponent orbital en l'anió $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$. L'orbital de no enllaç d_{xy} de l'ió Re experimenta uns canvis similars, conseqüentment quan comparem la primera reducció dels anions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}\}]^{2-}$ i $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$ el canvi en el potencial de reducció s'origina principalment en la diferència entre les càrregues negatives dels dos anions. Els càlculs portats a terme per a la reducció de les espècies confirmen la predicció realitzada a través dels orbitals moleculars de les espècies oxidades. L'energia associada al procés de reducció $\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VI}}$ és de -4.72 eV per a l'espècie nitro i de -4.96 eV per al derivat oxo. Pel procés $\text{Re}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$ l'energia calculada és de -4.15 eV i -4.49 eV, respectivament. Això significa que les espècies nitro tindrien la primera reducció a un potencial uns 140 mV més negatiu, mentre que la segona reducció apareixerà a un potencial uns 340 mV més negatiu. En solvents menys polars, aquesta diferència serà encara molt més pronunciada. La conseqüència directe és que el derivat nitro de Re^{VII} és més estable que el derivat oxo. La relació entre la càrrega i l'estabilitat va ser discutida previament.⁶⁸ D'acord als nostres càlculs la següent reducció hauria d'ocórrer en l'esquelet POM. En les espècies nitro l'alta energia dels orbitals $\pi^*_{(\text{Re}-\text{N})}$ fan suposar que no hi haurà cap més reducció en el

POM-Re ^{VII} N ³⁻	POM-Re ^{VII} O ²⁻	POM-Tc ^{VII} N ³⁻	POM-Tc ^{VII} O ²⁻
$\pi^*_{\text{Re-N}} = -2.90$		$\pi^*_{\text{Tc-N}} = -3.52$	
$d_{xy}\text{-W} = -4.32$	$\pi^*_{\text{Re-O}} = -4.20$	$d_{xy}\text{-W} = -4.26$	$d_{xy}\text{-W} = -4.71$
$d_{xy}\text{-Re} = -4.80$	$d_{xy}\text{-W} = -4.60$	$d_{xy}\text{-Tc} = -5.41$	$\pi^*_{\text{Tc-O}} = -5.03$
	$d_{xy}\text{-Re} = -5.03$		$d_{xy}\text{-Tc} = -5.21$
$p(\text{O}) = -7.05$	$p(\text{O}) = -7.32$	$p(\text{O}) = -7.02$	$p(\text{O}) = -7.37$

Figura 6.16. Comparació de les espècies nitro i oxo per alguns anions de Keggin $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{L}\}^{\text{n-}}$ on L = O o N.

centre metàl·lic, cosa que no coincideix amb els valors experimentals. Per tant, la tercera reducció de l'anió $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Re}^{\text{VII}}\text{N}\}]^{3-}$ es produirà en els orbitals W del POM, amb una energia de -3.41 eV (taula 6.19).

Taula 6.19. Energies associades al procés de reducció dels anions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{MN}\}]^{\text{n-}}$.

M	Re ^{VII} N	Re ^{VI} N	Re ^V N	Tc ^{VII} N
ER ^{a)}	-4.72	-4.15	-3.41	-4.77
Centre Reduït	Re	Re	W	Tc

^a ER (en eV) és l'energia associada a l'addició d'un electró a l'anió.

Quan el metall és Tc^{VII} les diferències entre les espècie nitro i oxo són encara més importants. L'orbital beta desocupat d_{xy} de l'ió Tc es troba a -5.66 eV, uns 0.7 eV per sota de l'anió nitro (figura 6.16). L'energia de reducció associada a la reducció de l'àtom de Tc segueix la mateixa tendència que la observada pel Re: l'energia de reducció calculada per a l'espècie oxo és molt negativa (-5.63 eV). Cal destacar

que pel sulfuromolibdat $S_2Mo_{18}O_{62}^{4-}$, un dels POMs caracteritzats amb més fort caràcter oxidant, la reducció estimada teòricament és de -5.0 eV, això voldria dir que el derivat de $Tc^{VII}O$ seria un compost fortament oxidant difícil d'estabilitzar. En canvi, l'energia de reducció per l'anió nitro de Tc^{VII} és significativament més baixa, -4.77 eV, sent per tant l'estat d'oxidació +7, molt més probable en el nitroderivat. Aquest és un comportament general entre el anions nitro i oxo que ha permès al nostre grup proposar que la funcionlització de POMs via lligands N^{3-} permetria l'estabilització de metalls de transició en estats d'oxidació alts com Fe^{VI} o Mn^{VI} .⁶⁹

Referències i notes

1. Lloyd, J.R.; Renshaw, J.C. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 254-260.
2. Lukens, W. W.; Shuh, D.K.; Schröder, N.C.; Ashley, K.R. *Env. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 229-233.
3. Lukens, W.W.; Jr., Butcher, J.J.; Edelstein, N.M.; Shuh, D.K. *J. Phys Chem. A.* **2001**, *105*, 9611-9615.
4. Lukens, W.W.; Bucher, J.J.; Edelstein, N.M.; Shuh, D.K. *Env. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1124-1129.
5. Berning, D.E.; Schroeder, N.C.; Chamberlin, R.M. *J. Radioanal. Nuc. Chem.* **2005**, *263*(3), 613-618.
6. Schröder, N.C.; Radzinski, S.D.; Ashley, K.R.; Truong, A.P.; Whitener, G.D. *J. Rad. and Nuc. Chem.* **2001**, *250*(2), 271-284.
7. a) Stalmans, M.; Maes, A.; Cremers, A. Role of Organic Matter as a Geochemical Sink for Technetium in Soils and Sediments. In: Desmet G, Myttenaere C, eds. *Technetium in the Environment*: Elsevier, Appl. Sci. Publ.; 1986, 91-113. b) Balogh, J.C.; Grigal, D.F. *Soil Science.* **1980**, *130*(5), 278-282.
8. a) Sekine, T.; Watanabe, A.; Yoshihara, K.; Kim, J.I. *Radiochim. Acta.* **1993**, *63*, 87-90. b) Maes, A.; Geraedts, K.; Bruggeman, C.; Vancluysen, J.; Rossberg, A.; Henning, C. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2044-2051.
9. a) Wildung, R.E.; Garland, T.R.; McFadden, K.M.; Cowan, C.E. Technetium Sorption in Surface Soils. In: Desmet G, Myttenaere C, eds. *Technetium in the Environment*: Elsevier; **1986**, 115-129. b) Wildung, R.E.; Gorby, Y.A.; Krupka, K.M.; Hess, N.J.; Li, S.W.; Plymale, A.E.; McKinley, J.P.; Fredrickson, J.K. *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*(6), 2451-2460.
10. a) Eriksen, T.E.; Ndalamba, P.; Bruno, J.; Caceci, M. *Radiochimica Acta.* **1992**, *58-59*(Pt. 1): 67-70. b) Istok, J.D.; Senko, J.M.; Krumholz, L.R.; Watson, D.; Bogle, M.A.; Peacock, A.; Chang, Y.J.; White, D.C. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 468-475. c) Wildung, R.E.; Li, S.W.; Murray, C.J.; Krupka, K.M.; Xie, Y.; Hess, N.J.; Roden, E.E. *FEMS Microbiology Ecology.* **2004**, *49*, 151-162. d) Burke, I.T.; Boothman, C.; Lloyd, J.R.; Mortimer,

-
- R.J.G.; Livens, F.R.; Morris, K. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4109-4116.
11. Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Casañ-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749-3758.
12. López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574-12582.
13. López, X.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *4*, 6863-6865.
14. López, X.; Fernández, J. A.; Poblet, J. M. *J. C. S. Dalton Trans.* **2006**, 1162-1167.
15. Poblet, J.M.; López, X.; Bo, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297-308
16. Venturelli, A.; Nilges, M. J.; Smirnov, A.; Belford, R. L.; Francesconi, L. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 301-310.
17. Ortega, F.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3292; (b) Kwen, H.; Tomlinson, S.; Maatta, E. A.; Dablemont, C.; Thouvenot, R.; Proust, A.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2002**, 2970; (c) Dablemont, C.; Proust, A.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Fournier, F.; Tabet, J. -C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3514.
18. Bessergurenev, A. V.; Pope, M. T. *C. R. Chimie.* **2005**, *8*, 933-955.
19. Wassermann, K.; Pope, M. T.; Salmen, M.; Dann, J. N.; Lunk, H. - J., *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 378-383.
20. a) Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4961-4967. b) Contant, R.; Herve, G. *Rev. in Inorg. Chem.* **2002**, *22*(2), 63-111.
21. Keita, B.; Girard, F.; Nadjo, L.; Contant, R.; Canny, J.; Richet M. *J. of Electroanal. Chem.* **1999**, *478*, 76-82.
22. Contant, R.; Richet, M.; Lu, Y. W.; Keita. B.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2587-2593.
23. Abrams, M. J.; Costello, C. E.; Shaik,, S. N.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *180* (1), 9-11
24. a) Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3544. b) Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4891. c) Filowitz, M.; Ho, R. K. C.; Klemperer, W. G. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 93. d) Besecker, C. J.; Klemperer, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7598-7600. e) Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Thompson, M. R.; Klemperer, W. G.; Liu, R.-S.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3597-3599. f) Besecker, C. J.; Klemperer, W. G.; Day, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6158-6159. g) Besecker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R.

-
- J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4125–4136. h) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Maltbie, D. J. *Organometallics*. **1985**, *4*, 104. i) Besecker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 44. j) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6030–6044. k) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Maltbie, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991. l) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Lockledge, S. P.; Main, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2031. m) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Main, D. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2345–2355. n) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Main, D. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2355–2360.
25. Bardin, B. B.; Bordawekar, S. V.; Neurock, M.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, *102*, 10817–10825.
26. Ganapathy, S.; Fournier, M.; Paul, J. F.; Delevoeye, L.; Guelton, M.; Amoureux, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7821–7828.
27. Day, V. W.; Klemperer, W. G. *Science*. **1985**; *228*: 533-541.
28. Maestre, J. M.; Sarasa, J. P.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3071-3077
29. Fernández, J. A.; López, X.; Poblet, J. M. *J. Mol. Cat. A*, **2007**, *262*, 236.
30. Fernández, J. A.; López, X.; Bo, C.; de Graaf, C.; Baerends, E. J.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12244.
31. (a) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, *108*, 6109. (b) Marcus, Y. *Ion Solvation* Wiley, New York, **1985**. (c) Rashin, A. A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5588.
32. Tawa, G. J.; Topol, I. A.; Burt, S. K.; Caldwell, R. A.; Rashin, A. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4852.
33. Ben-Naim, A.; Marcus, Y. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2016.
34. Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G. *Chem. Phys.* **2002**, *279* (2-3), 143-159.
35. Bridgeman, A. J. *Chem. Phys.* **2003**, *287*(1-2), 55-69
36. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**; M. T. Pope and A. Muller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34.
37. Bartis, J.; Sukal, S.; Kraft, E.; Kronzon, R.; Dankova, M.; Blumenstein, M.; Francesconi, L. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1937; Bartis, J.; Dankova, M.; Blumenstein, M.; Francesconi,

-
- L. C. J. *Alloys Comp.*, **1997**, 249, 56. Ortéga, F.; Pope, M. T.; Evans, H. T. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2166.
38. Deutsch, E.; Libson, K.; Vanderheyden, J. -L. in *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine*, eds. Nicolini, M.; Bandoli, G.; Mazzi, U. *Cortina International*, Verona Raven Press, New York, **1990**.
39. Venturelli, A.; Francesconi, L. C. *Am. Chem. Soc. Meeting*, San Francisco, Abril, **1997**.
40. Kazanski, L. P. *Koord. Khim.* **1976**, 2, 7 19. Acerete, R.; Harmalker, S.; Hammer, C. F.; Pope, M. T., Baker, L. C. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 777. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R. *Spectrosc. Lett.* **1979**, 12, 127.
41. Boglio, C.; Lenoble, G.; Duhayon, C.; Hasenknopf, B.; Thouvenot, R.; Zhang, C.; Howell, R.C.; Burton-Pye, B.P.; Francesconi, L.C.; Lacote, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M.; Afonso, C.; Tabet, J-C. *Inorg. Chem.* **2006**; 45(3): 1389-1398.
42. Zhang, C.; Howell, R.C.; Luo, Q.; Fieselmann, H.L.; Todaro, L.; Francesconi, L.C. *Inorg. Chem.* **2005**; 44: 3569-3578.
43. Ciabrini, J. -P.; Contant, R. *J. Chem. Research (M)*. **1993**, 2720-2744.
44. Pope, M. T; Varga, G. M. *Inorg. Chem.* **1966**, 5(7), 1249-1254. Varga, G. M.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1970**, 9(3), 662-667.
45. Kozik, M.; Hammer, C.F.; Baker, L.C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**; 108: 2748-2749. Kozik, M.; Baker, L.C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**; 112: 7604-7611.
46. a) Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **1997**; 36: 4961-4967. b) Contant, R.; Herve, G. *Rev. in Inorg. Chem.* **2002**; 22(2): 63-111.
47. Keita, B.; Girard, F.; Nadjo, L.; Contant, R.; Canny, J.; Richet M. *J. of Electroanal. Chem.* **1999**; 478: 76-82.
48. Contant, R.; Richet, M.; Lu, Y.W.; Keita. B.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**; (2587-2593).
49. Tian, A.; Han, Z.; Peng, J.; Zhai, J.; Zhao, Y. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 495-503
50. Francesconi, L., i col. *in press*
51. Zhang, G.; Musgrave, C. B. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1554-1561

52. Lewis, A.; Bumpus, J. A.; Truhlar, D. G.; Cramer, C. J. *J. Chem. Edu.* **2004**, *81*, 596.
53. Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M. *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 407.
54. Wang, E. B.; Gao, L. H.; Liu, J. F.; Liu, Z. X.; Yan, D. H. *Acta Chem. Sinica (China)* **1988**, *46*, 757.
55. Carretón, B.; Meunier, R. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **1974**, 275, 945.
56. a) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Roe, D. C. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 198; b) T. Yamase, T. Ozeki, S. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1453; c) P. J. Domaille, H. W. Knoth, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 818; d) T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr Sect. C* **1991**, *47*, 693.
57. Pope, M. T.; Papaconstantinou, E. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1147
58. Himeno, S.; Takamoto, M. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *528*, 170
59. Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4286
60. Kwen, H.; Tomlinson, S.; Maatta, E. A.; Doblemon, C.; Thouvenot, R.; Proust, A.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2002**, 2970-2971. Doblemon, C.; Hamaker, C. G.; Thouvenot, R.; Che, M.; Maatta, E. A.; Proust, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9150-9160
61. Lahootun, V.; Besson, C.; Villaneau, R.; Villain, F.; Chamoreau, L.-M.; Boubekeur, K.; Blanchard, S.; Thouvenot, R.; Proust, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7126-7135.
62. Kang, H.; Zubietta J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1192-1193.
63. Rong, C.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2932-2938.
64. Visser, S. P.; Kumar, D.; Neumann, R.; Shaik, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5661-5665.
65. Eikey, R. A.; Abu-Omar, M. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83-124; Dehnicke, K.; Strähle, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955-978
66. Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*, 76-78.
67. Yan, L. -K.; Dou, Z.; Guan, W.; Shi, S. -Q.; Su, Z.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5126-5129.
68. Ortega, F.; Pope, M. T.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3292-3297.
69. Romo, S.; Antonova, N. S.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; *Dalton Transaction*, **2008**, *38*, 5166-5172

Capítol VI

CAPÍTOL VII

Conclusions

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

Conclusions

Els resultats presentats en aquesta tesis han contribuït a progressar en l'estudi de les propietats dels compostos que es coneixen com a polioxometal·lats. En aquest apartat es recullen les conclusions principals que s'han extret dels capítols de resultats.

CAPITOL III-

La substitució d'un àtom de Mo o W per un de V produeix importants canvis en les propietats redox dels clústers. Amb el mètode DFT/BP, el LUMO de les espècies oxidades del VM_5 $M=Mo$ o W està bàsicament localitzat sobre el vanadi el qual afavoreix la formació de l'espècie reduïda $V^{IV}M_5$ i no la deslocalitzada sobre VM_51e , amb una diferència d'energia de $17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Degut a la menor energia dels orbitals del molibdè la diferència d'energia entre l'electró localitzat o deslocalitzat no excedeix de $6-7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El tractament a nivell CASSCF seguit per càlculs CASPT2 o DDCI ha corroborat que la primera reducció del complex es produeix en l'àtom de V, a unes $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (per a $M = Mo$) i a unes $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($M = W$) més favorable que el corresponent heteropoli "blue". Els valors són comparables als obtinguts a nivell DFT.

CAPITOL IV-

La caixa que formen els àtoms de molibdè o tungstè en els anions amb estructures d'Anderson que contenen un àtom paramagnètic al centre de l'estructura, de fórmula $[H_6XM_6O_{24}]^{n-}$ on $X = Co, Fe, Cr$ i $M = Mo$ i W , es manté constant sigui quin sigui l'heteroàtom. Aquest fet es reflecteix també en la distància X-M que quasi no varia quan passem de molibdè a tungstè, trobant-se al voltant dels $3.4-3.5 \text{ \AA}$.

La descripció de l'estat fonamental d'aquests anions a nivell DFT estàndard és prou bona si l'estat fonamental és de baix espín, però en els anions on l'àtom paramagnètic és d'alt espín les discrepàncies s'accentuen. La comparació dels resultats obtinguts a nivell DFT i *ab initio* mostren amb claredat que un estudi mitjanament acurat d'aquests sistemes no es pot dur a terme per mitjà d'un procediment

monodeterminantal. La discrepància s'accentua quan el nombre d'electrons desparellats augmenta.

Utilitzant mètodes TDDFT s'obtenen resultats similars als obtinguts a nivell CASPT2, i es reproduueixen satisfactòriament bé els espectres d'adsorció de polioxometal·lats amb estructures d'Anderson que contenen un àtom paramagnètic.

CAPITOL V-

Amb l'ajuda de càlculs DFT i *ab initio* multireferencials s'ha pogut descriure completament les propietats redox de l'anió $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$. Els mètodes DFT, CASSCF i CASCI suggereixen que la primera reducció es produirà en els ferros anomenats externs enllaçats a una molècula d'aigua. La reducció en els àtoms de ferro interns es produirà a potencials més grans. Quan els quatre àtoms de ferro s'han reduït a Fe(II) la següent reducció es produeix en els àtoms de tungstè veïns al àtom de ferro externs. Per tal de comparar les energies lliure experimentals amb les calculades s'ha usat el valor recentment estimat de -4.28 eV pel procés de reducció $\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$. Els pics catòdics de la voltamperometria cíclica de l'anió $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ es reproduueixen i racionalitzen correctament quan es considera l'acoblament entre la reducció i la protonació del clúster.

CAPITOL VI-

De l'estudi teòric realitzat en els anions monosubstituïts amb estructures de Wells-Dawson, hem pogut concloure que l'estabilitat entre els isòmers que deriven de substituir un unitat $\text{W}=\text{O}$ de l'anió $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{64}$ per una unitat $\text{M}=\text{O}$ (on $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}, \text{Mo}, \text{V}$) depèn de la càrrega del metall i del nombre d'electrons que té formalment l'àtom substituït. Si el metall substituït es troba totalment oxidat (d^0), en general, l'isòmer $\alpha_2\text{-MW}_{17}$ és més estable o es troba quasi degenerat amb l'anió $\alpha_1\text{-MW}_{17}$. Quan el nombre d'electrons del metall augmenta l'isòmer $\alpha_1\text{-MW}_{17}$ guanya estabilitat, i la diferència d'energia també augmenta. Encara que, sempre, l'energia associada al procés de reducció d'aquests anions és més exotèrmica si l'àtom es troba en posició belt (o equatorial) que si es troba en la regió cap (o polar). S'ha

pogut reproduir correctament els voltamperogrames cíclics dels anions $\alpha_1/\alpha_2\text{-Tc}^V\text{W}_{17}$ realitzats per la professora Francesconi, aproximant prou bé les energies lliures associades als processos de reducció. L'estudi teòric ha corroborat que la diferència entre els dos pics corresponents a la reducció dels isòmers $\alpha_1/\alpha_2\text{-Tc}^V\text{W}_{17}$ és d'uns 210 mV a pH = 7, mentre que si aquest procés es porta a terme a pH àcids (pH = 3), quan l'anió es troba protonat, la diferència disminueix a uns 110 mV.

L'anàlisi de les propietats redox del complexos $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{N}\}]^{4-}$ (on M = W, Mo, Tc, Re, Ru, Os) i la comparació amb els corresponents anions oxo, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}\}]^{3-}$ mostra que els lligands nitro estableixen molt millor estats d'oxidació alts dels metalls de transició de la banda dreta de la taula periòdica que els anions oxo com a conseqüència de l'augment de la càrrega de l'anió i l'efecte local en els orbitals π_{MN} i π_{MO} .

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009

Articles publicats o en procés de publicació:

“*Are the solvent effects critical in the modeling of polyoxoanions?*”
López, X.; Fernández, J. A.; Romo, S; Paul, J. F.; Kazansky, L ; Poblet,
J. M.; *Journal of Computational Chemistry*, 25 (12): 1542-1549 , **2004**

“*Density Functional Theory and ab Initio Study of Electronic and Electrochemistry Properties of the Tetranuclear Sandwich Complex [Fe^{III}₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]⁶⁻*” Susanna Romo, Jorge A. Fernández, Joan Miquel Mestre, Bineta Keita, Louis Nadjo, Coen de Graaf, and Josep M. Poblet, *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (10), pp 4022–4027

“*Mid-gap excitations in Anderson polyoxometalates*”; Susana Romo; Coen de Graaf i Josep M. Poblet *Chemical Physics Letters* : (Volume 450, Issues 4-6) p. 391, **2008**

Article + Portada del volum 38 de la revista Dalton Transaction:

“*Influence of polyoxometalate ligands on the nature of high-valent transition metal nitrido species. A theoretical analysis of experimentally known and unprecedented compounds*”; Romo, S.; Antonova, N. S.; Carbo, J. J.; Poblet, J. M.; *Dalton Transaction* (38): 5166-5172, **2008**

Article dedicat a Jaime Olivella: “*Ab initio study of the singlet-triplet splitting in reduced polyoxometalates*”; Coen de Graaf, Rosa Caballol, Susanna Romo, Josep M. Poblet, *Theoretical Chemistry Accounts* (acceptat el 26 de febrer del 2009).

“*Electrochemical Properties of Dawson Like Polypoxoanion: A Theoretical and Experimental Approach*”, Susanna Romo, Israël-martyr Mbomekallé, Xavier López, Lynn Francesconi and Josep M. Poblet. Article en preparació per enviar per publicació a *Chemistry and Asian Journal*.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

ESTUDI TEÒRIC DE PROPIETATS ESPECTROSCÒPIQUES I ELECTROQUÍMIQUES DE POLIXOMETALATS

AMB METALLS DE TRANSICIÓ DELS GRUPS 6-9

Susana Romo del Amo

ISBN:978-8-84-692-4156-1/DL:T-1172-2009