

Trabajo Fin de Grado
Grado en Química

Química de Polioxometalatos

Síntesis, caracterización química y estudio estructural
del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{HMD})\}_2(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Autor:

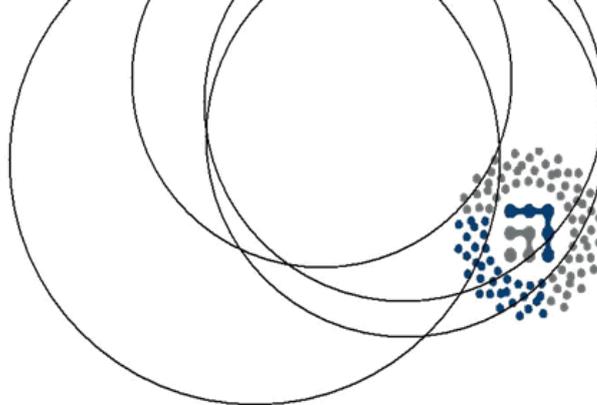
Iñigo Santos Pereda

Directores:

Dr. Beñat Artetxe Arretxe

Dr. Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla López

© Iñigo Santos Pereda, 2015



TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

QUÍMICA DE POLIOXOMETALATOS SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO $[\{\text{Cu}(\text{HMD})\}_2(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

MEMORIA PRESENTADA POR
IÑIGO SANTOS PEREDA

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: JUNIO/JULIO de 2015.

DIRECTORES: DR. BEÑAT ARTETXE ARRETXE
DR. JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA LÓPEZ

DEPARTAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA

I. ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Polioxometalatos	1
1.2. Antecedentes históricos	1
1.3. Características y clasificación de los polioxometalatos	3
1.4. Isopolivanadatos	6
1.5. Materiales híbridos polioxometalato-metalorgánico	11
1.6. Objetivo del trabajo	11
2. DESARROLLO	13
2.1. Experimental	13
2.1.1. Síntesis de precursores	13
2.1.2. Síntesis del compuesto 1	15
2.1.3 Instrumental	17
2.2. Resultados y discusión	18
2.2.1. Estudio vibracional y aspectos sintéticos	18
2.2.1.1. Tetravanadato de tert-butilamonio.	18
2.2.1.2 Ligando HMD.	20
2.2.1.3. Compuesto 1.	22
2.2.2. Análisis térmico	24
2.2.3. Estudio estructural	26
3. CONCLUSIONES	37
4. BIBLIOGRAFÍA	38
5. APÉNDICE	41
A.1. Reactivos	41

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POMs) constituyen una amplia familia de clústeres aniónicos formados por oxígeno y metales de transición de los primeros grupos que normalmente se presentan en sus estados de oxidación más altos.¹ Desde su descubrimiento y posterior desarrollo en las décadas finales del siglo XIX, hasta su actual relevancia en disciplinas tan diversas como las matemáticas y medicina, los POMs continúan ofreciendo nuevas estructuras, aplicaciones y reactividades, suscitando un creciente interés entre la comunidad científica de todo el mundo.² Durante los últimos años, este campo de investigación multidisciplinar se ha expandido enormemente, produciéndose grandes avances en su desarrollo.³ A pesar de la multitud de compuestos sintetizados, hoy en día aún se realizan numerosas investigaciones para controlar la formación de clústeres aniónicos en procesos de auto ensamblaje, en estudiar la química supramolecular de todas estas especies, y en preparar derivados orgánicos y organometálicos. De la misma manera, los POMs han exhibido una valiosa capacidad como catalizadores,^{4,5} agentes antitumorales y antivirales,^{6,7} componentes moleculares para materiales con interesantes propiedades magnéticas, fotofísicas y eléctricas,^{8,9} e incluso como agentes para el tratamiento de residuos nucleares.^{10,11}

1.2. Antecedentes históricos

El primer descubrimiento relacionado con los polioxometalatos data de 1826, cuando Berzelius describió el precipitado amarillo que se produce cuando se añade molibdato amónico al ácido fosfórico, cuyo producto es el 12-molibdofosfato de amonio, $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.¹² Sin embargo, no fue hasta 1864 cuando Marignac¹³ et al. descubrieron los ácidos silicowolfrámicos y sus sales derivadas, cuando se pudo determinar con precisión la composición analítica un heteropoliácido. En 1933 J.F. Keggin¹⁴ resolvió mediante difracción de rayos X la

estructura del anión fosfowolframato $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, en lo que se considera la primera resolución estructural de un POM (*Figura 1*).

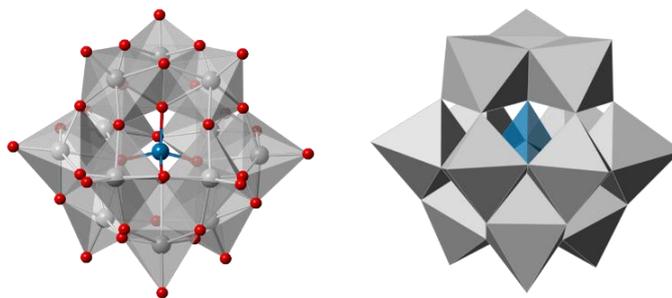


Figura 1. Estructura del anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ en su representación poliédrica + bolas y palos (izquierda) y poliédrica completa (derecha).

A partir de la década de los 90 y gracias a las nuevas técnicas sintéticas que empezaron a implementarse, el número de estructuras con nuevos tipos de polianiones se incrementó de manera notable. Sin embargo, el verdadero precursor de la expansión de la química de los POMs fue el trabajo seminal realizado por Michael T. Pope,^{1,15} viéndose reflejado en la publicación de varios libros^{2,6,15} y números especiales temáticos en revistas de prestigio,¹⁶⁻¹⁸ así como en un crecimiento notorio en las publicaciones científicas relacionadas con polianiones en el periodo 1985-2014 (*Figura 2*). Con todo ello, los POMs se consideran uno de los campos de mayor interés y progresión dentro de la química inorgánica.

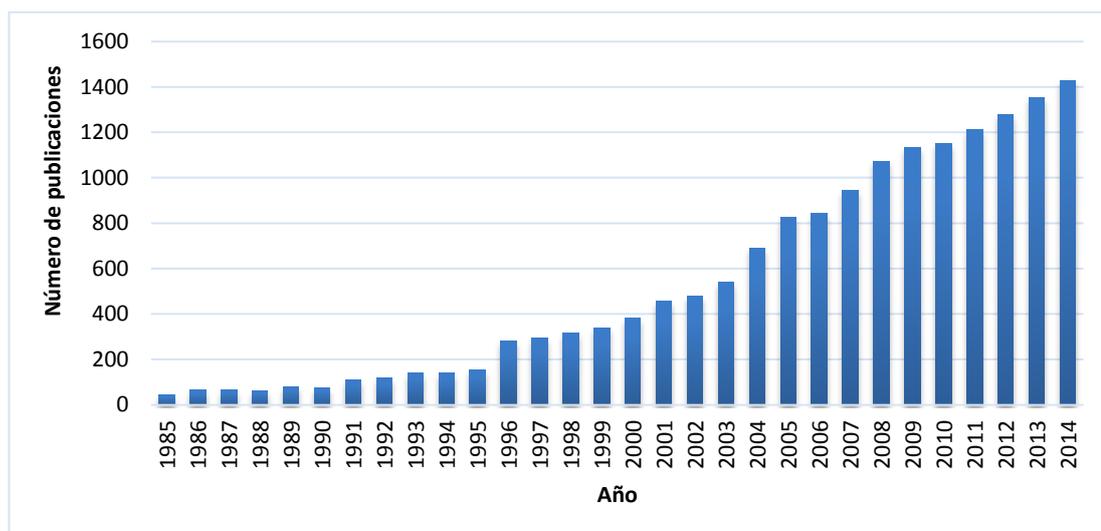


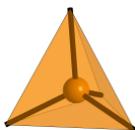
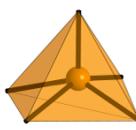
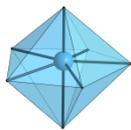
Figura 2. Evolución del número de publicaciones relacionadas con el campo de los POMs en el periodo comprendido entre los años 1985 y 2014. (Fuente: WOS. Búsqueda: polyoxometalate*, polyanion*, heteropolyacid*).

1.3. Características y clasificación de los polioxometalatos

Los POM se componen de metales de transición de los primeros grupos (llamados metales *addenda*) en sus estados más altos de oxidación. Los elementos metálicos (M) de éstos compuestos destacan por poseer una combinación favorable entre el radio iónico y la carga, así como orbitales *d* vacantes que permiten establecer enlaces M-O de carácter π . Los más habituales son el Mo, W y el V, aunque tanto el Nb como el Ta también pueden actuar como metales *addenda*.¹⁹ Destacan como POMs poco convencionales algunas estructuras formadas por metales preciosos (Au, Pd, Pt, etc.).²⁴

Estructuralmente, los POMs están formados por la condensación de unidades poliédricas MO_x , donde el número de coordinación de los centros metálicos oscila entre 4 y 7 y el octaedro es la geometría que se adopta con mayor frecuencia (*Tabla 1*). Las unidades $\{MO_x\}$ condensan compartiendo vértices o aristas, y de manera excepcional caras, dando lugar a clústeres de alta densidad.

Tabla 1. Coordinaciones más frecuentes para los metales en los POM.

NC	4	5	6	7
Poliedro	Tetraedro 	Pirámide de base cuadrada 	Octaedro 	Bipirámide pentagonal 
Común en	Metavanadatos	Polivanadatos	Mayoría de los POMs	Mo-Blues

Todos los poliedros muestran algún grado de distorsión debido a los orbitales *d* que forman parte del enlace M-O. Cada metal localizado en un entorno MO_x se desplaza hacia átomos de oxígeno terminales como resultado del enlace π M-O, pudiendo hacer una distinción entre dos tipos de polarización: Si el desplazamiento se

produce hacia un solo oxígeno terminal, se denomina de *tipo I*, mientras que si se produce hacia dos oxígenos terminales en posición *cis*, se denomina de *tipo II* (Figura 3).

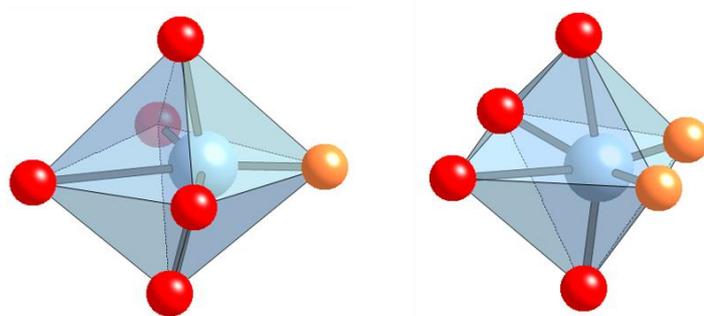


Figura 3. Distorsiones tipo I (izquierda) y tipo II (derecha) habituales en POMs..

A pesar de la amplia variedad de estructuras, la mayoría de los POMs tienen algunas características comunes:¹⁵

1. Son estructuras de gran tamaño y simetría, y normalmente poseen cargas elevadas.
2. Muestran estabilidad térmica y en disolución.
3. La formación de los POMs es muy sensible a la concentración de los reactivos, pH, fuerza iónica, presencia de contraiones en el medio y a la temperatura de reacción.
4. Es habitual que varias especies de POMs coexistan en disolución a un pH dado.
5. Las especies que contienen contraiones alcalinos suelen ser solubles en agua, mientras que las especies que contienen contraiones orgánicos son solubles en disolventes de su misma naturaleza.
6. Los POMs se pueden emplear como ligandos inorgánicos debido a su gran capacidad para coordinar cationes, aniones o moléculas neutras con los oxígenos terminales ubicados en su superficie.

Dependiendo de su composición, los POMs pueden clasificarse en dos grupos principales:

A) Isopolioxometalatos (iso-POMs)

De fórmula general $[M_mO_y]^{n-}$, contienen únicamente metal y oxígeno. La mayoría de los iso-POMs derivan de anión decametalato vía eliminación de unidades octaédricas MO_6 . Sin embargo, destacan entre los que no están en este grupo los metavanadatos formados por tetraedros MO_4 (Figura 4).

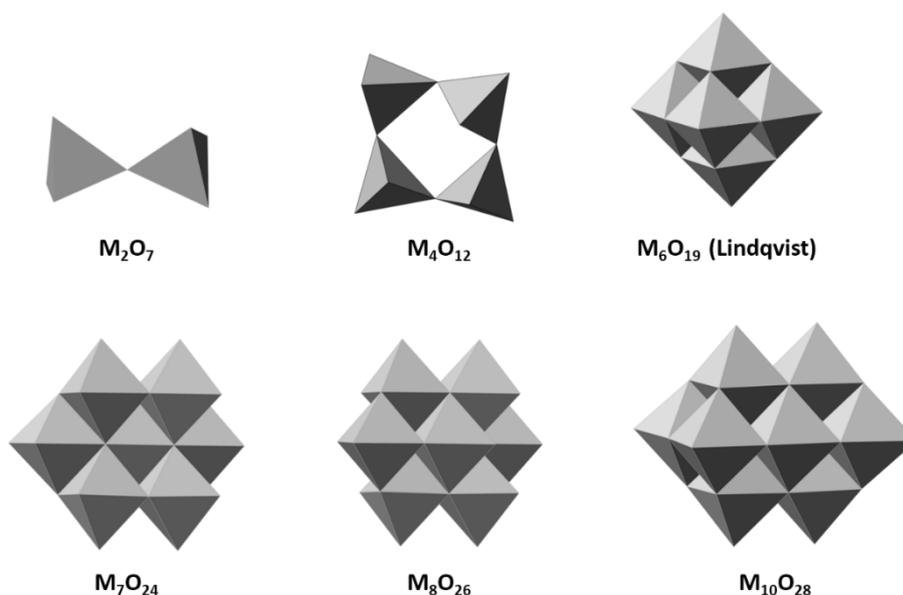


Figura 4. Diversas estructuras de iso-POMs.

B) Heteropolioxometalatos (hetero-POMs)

De fórmula general $[X_xM_mO_y]^{n-}$, que, además de metal y oxígeno, contienen otros elementos que actúan como heteroátomos (**X**) (Figura 5).

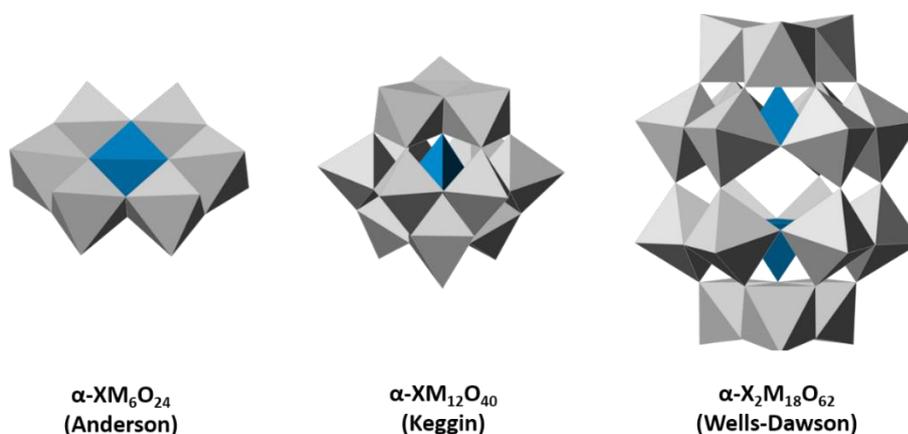


Figura 5. Diversas estructuras de hetero-POMs.

No existen restricciones para la naturaleza del heteroátomo, de manera que se conocen alrededor de 70 elementos de todos los grupos de la Tabla Periódica que pueden desempeñar este papel (excepto los gases nobles). Además, representan el grupo más explorado de la química de los POMs debido a su gran estabilidad en disolución. Ejemplos representativos incluyen los aniones Anderson (XM_6O_{24}) siendo X = metales de la primera serie de transición, Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$) donde X = Si, Ge y P y Wells-Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$) donde X = P, clúster derivado de la estructura tipo Keggin.

Algunos POMs basados en molibdeno son fácilmente reducibles y dan lugar a clústeres de alta complejidad estructural basados en especies de valencia mixta Mo (V) y (VI). Entre ellos destacan los *Mo-blue* descritos por Achim Müller et al.²² En éste grupo encontramos clústeres gigantes (Mo_{368}) que también pueden adoptar formas de esfera o anillo (Mo_{154}), constituidos a partir de pequeñas subunidades de Mo cuya característica principal es la presencia de centros MoO_7 de geometría bipirámide pentagonal (Figura 6).^{23,24} La presencia de este tipo de clústeres es destacable ya que se considera uno de los mayores descubrimientos dentro de la química de los POMs.²⁵

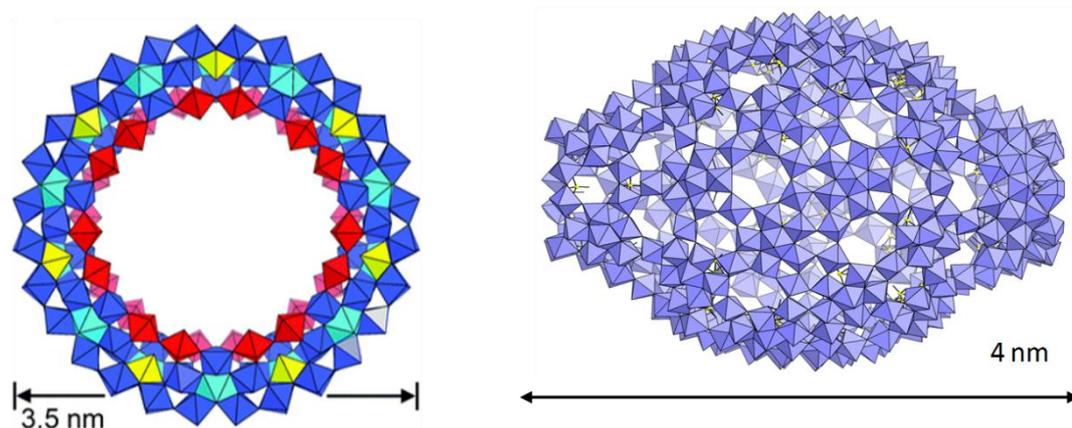


Figura 6. Ejemplos estructurales de Mo-blues: Mo_{154} (izquierda) y Mo_{368} (derecha).

1.4. Isopolivanadatos

Dado que la presente memoria se centrará en la descripción de éste tipo de estructuras del vanadio, se les dedicará de manera exclusiva un apartado.

El óxido de vanadio(V) presenta un comportamiento anfótero, dado que en medio básico se disuelve para dar aniones vanadato, mientras que en un medio más ácido forma aniones decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, el pentóxido de vanadio V_2O_5 y el catión VO_2^+ . En un entorno intermedio de pH se encuentran una gran variedad de especies de V(V) en disolución acuosa, tal y como se puede observar en la *Figura 7*, donde se representa el diagrama de distribución de especies en función del pH calculado con el programa Medusa.²⁶

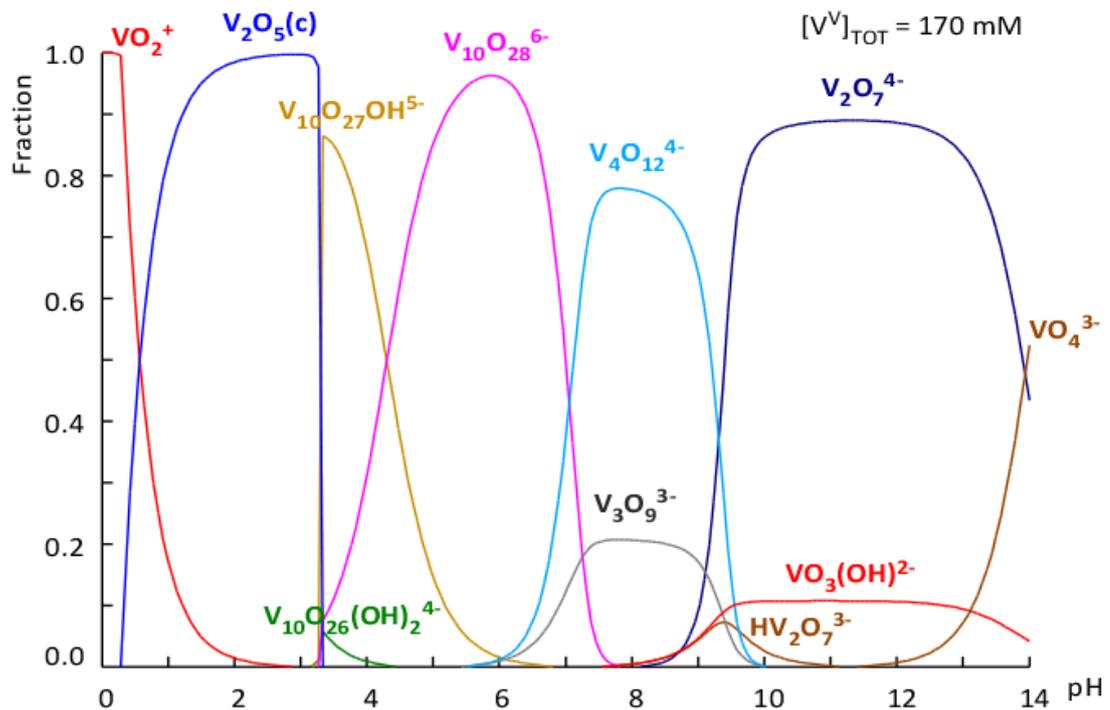


Figura 7. Diagrama de distribución de las especies de V(V) realizado con el programa Medusa para una concentración $[V(V)] = 170 \text{ mM}$.

La condensación de unidades vanadato VO_4^{3-} en función del pH dan lugar a otras especies como los pirovanadatos $V_2O_7^{4-}$ y los tetrametavanadatos $V_4O_{12}^{4-}$, formados a pH menores. A pH más ácidos, destacan las especies en las que el número de coordinación aumenta hasta 6 formando el anión decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y sus formas protonadas $[H_nV_{10}O_{28}]^{6-n}$. La estructura molecular de todos ellos ha sido ampliamente estudiada y aislada con diferentes cationes en el medio de reacción.²⁷

A continuación se presentan el diagrama de área de predominancia de las especies de vanadio(V) y el equilibrio químico de las principales especies, ilustrando así su

diversa reactividad y comportamiento estructural en función del pH (Figuras 8 y 9).

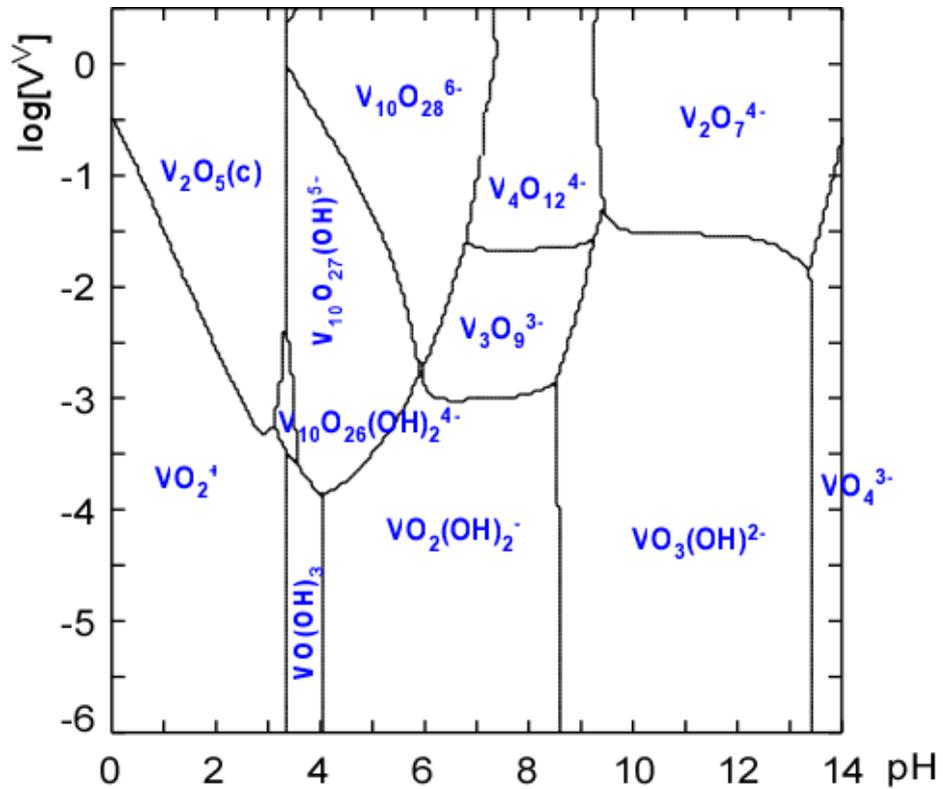


Figura 8. Diagrama de predominancia de las especies en función del pH y la concentración total de V(V) realizado en el software Medusa©.

La condensación de la unidad tetraédrica VO_4^{3-} mediante compartición de vértices origina las especies diméricas, tetraméricas (ciclotetranadato) y poliméricas (metavanadato) que se observan en la *Figura 9*. A medida que el valor del pH disminuye, la condensación aumenta, hasta llegar al punto donde el número de coordinación del vanadio cambia de 4 a 6, originando octaedros VO_6 en lugar de tetraedros VO_4 , y dando lugar al anión decavanadato.

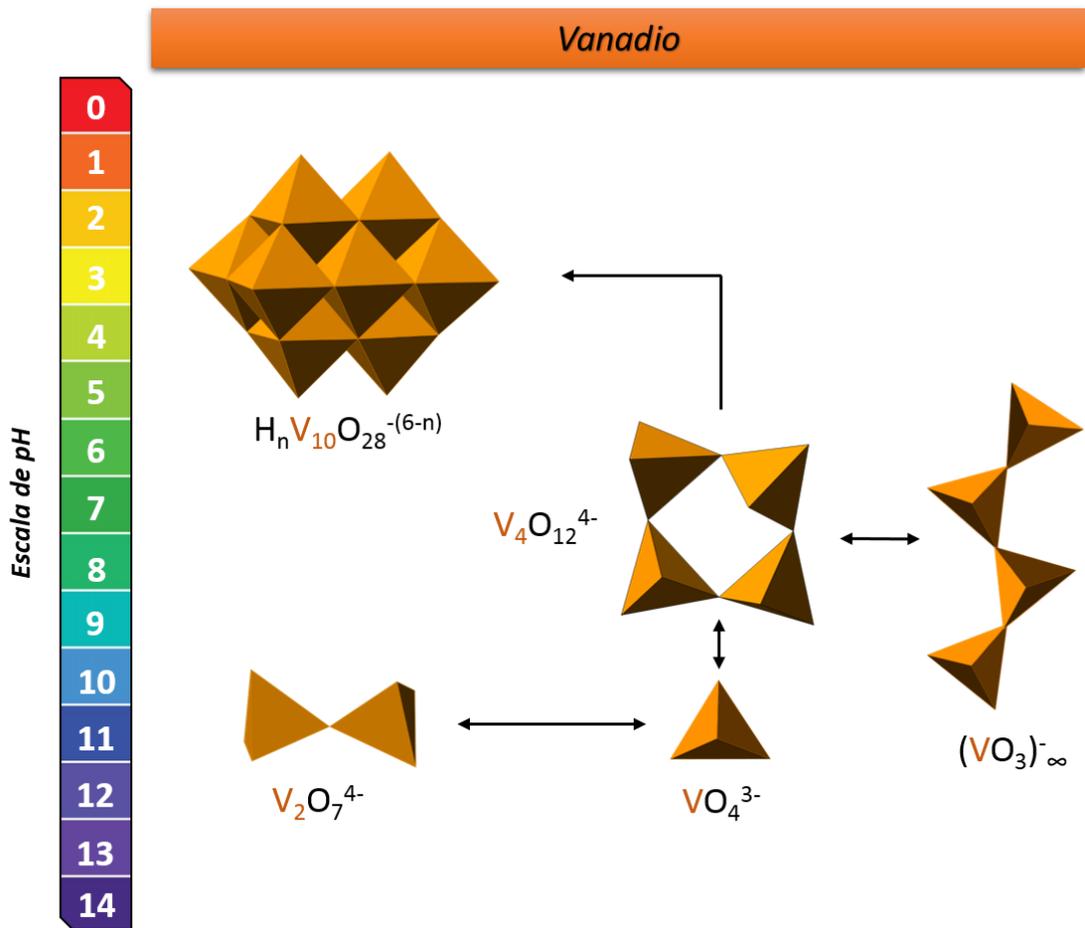


Figura 9. Diagrama de equilibrio químico entre diversas especies de isopolivanadatos predominantes en disolución acuosa.

Decavanadatos y derivados protonados

Los decavanadatos, tal y como se han descrito en el apartado anterior, son la especie predominante de V(V) en disolución acuosa a pH ácido. Estructuralmente, el anión decavanadato se puede definir como la condensación de 10 unidades octaédricas VO_6 por compartición de aristas, resultando en un clúster con simetría ideal D_{2h} . El estudio de estos compuestos ha revelado sus potenciales aplicaciones en campos como la biomedicina.^{28,29}

Tal y como ocurre habitualmente en estructuras de polioxoaniones, en el decavanadato se observa como los octaedros se distorsionan (con una distorsión de *tipo I*) para mantener una estructura compacta cuyos enlaces V-O tienen longitudes muy desiguales (*Figura 10*). De esta forma, estructuralmente se pueden definir

tres grupos de oxígenos claramente diferenciados: I) oxígenos terminales ($V-O_t$: 1.6 Å) que muestran las distancias V-O más cortas con cierto carácter de doble enlace; II) oxígenos puente ($V-O_p$: 1.7-2.0 Å) que conectan dos o tres centros V; III) oxígenos centrales ($V-O_c$: 2.2-2.3 Å) que conectan 4 V. Son los enlaces más largos que confieren al clúster cierto carácter de clartrato (efecto *trans*).³⁰

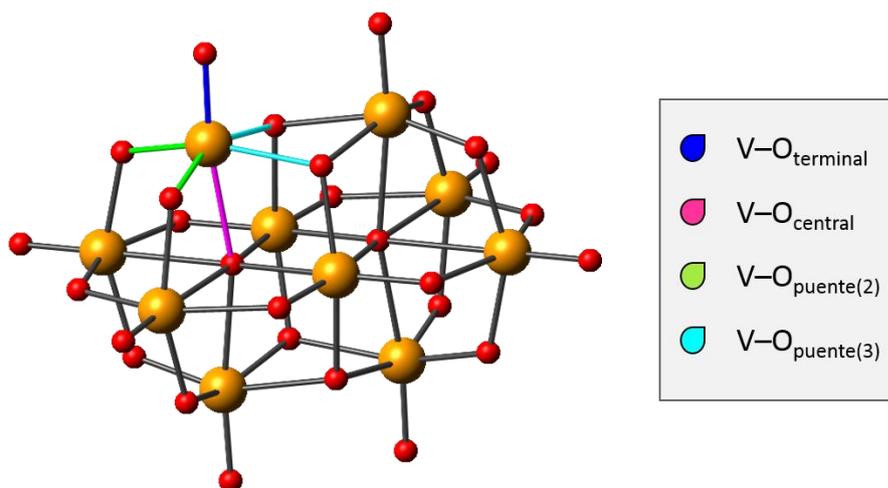


Figura 10. Diferencia en las distancias de enlace $V-O_t$, $V-O_c$, $V-O_{p2}$ y $V-O_{p3}$ los decavanadatos.

Por otra parte, es ampliamente conocida la capacidad que tienen los decavanadatos para protonarse fácilmente a pH ácido.³¹ Los numerosos estudios llevados a cabo en disoluciones acuosas mediante resonancia magnética nuclear de RMN-⁵¹V y RMN-¹⁷O han permitido establecer de manera precisa los puntos de protonación posibles en la estructura para las especies estables entre pH 4 y 7.³² El orden de basicidad es, en orden ascendente:



El oxígeno **central** está impedido y no tiene posibilidad de que pueda protonarse dado que se encuentra en una posición inaccesible del clúster. Por lo tanto, se puede concluir que las posiciones de protonación más probables se dan en los oxígenos puente que unen tres vanadatos.³¹

1.5. Materiales híbridos polioxometalato-metalorgánico

La preparación de materiales híbridos metalorgánico-inorgánico consiste en sintetizar nuevos compuestos que muestren las propiedades de ambos componentes e incluso buscar la aparición de nuevas propiedades fruto de la sinergia entre ambos. Así, han sido considerados como materiales empleables en ámbitos tan diversos como la catálisis, la electrónica molecular o la fotoquímica.³³

Se pueden dar hasta tres tipos de materiales híbridos:

- 1. Complejos iónicos.** El complejo metalorgánico actúa como mero contraión, sin establecer ningún tipo de enlace covalente.
- 2. Polianiones híbridos con complejos soportados.** Se establece una interacción covalente entre los oxígenos de la superficie del POM y el centro metálico presente en los complejos metalorgánicos.
- 3. Materiales híbridos extendidos.** Además de tratarse de polianiones híbridos con complejos soportados, los complejos se coordinan simultáneamente a más de un polianión, dando como resultado estructuras mono-, bi- o tridimensionales.

En lo que a los polianiones que soportan complejos metalorgánicos sobre la superficie de un único clúster respecta, estos pueden ofrecer un nuevo centro activo catalítico o magnético al sistema,³⁴ cuya función dependerá de la naturaleza del ligando orgánico.

1.6. Objetivo del trabajo

La presente memoria se encuentra dentro de una de las líneas de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). En líneas generales, el proyecto de investigación aborda la preparación y caracterización de materiales híbridos inorgánicos-metalorgánicos basados en la interacción entre polioxometalatos y compuestos de coordinación.^{33,35} Por lo tanto, se deja abierta la posibilidad de

realizar un estudio de las propiedades de dichos materiales en etapas futuras de mi preparación como investigador.

La síntesis y caracterización de compuestos híbridos basados en isopolivanadatos ha sido durante años una de las líneas de investigación de éste grupo.^{27,31,36-40} La incorporación de nuevos ligandos orgánicos a estas estructuras podría reportar nuevos compuestos, propiedades y reactividades. Los objetivos principales se pueden resumir en dos puntos:

- 1. Evaluar las distintas opciones con la que los decavanadatos $V_{10}O_{28}^{6-}$ son capaces de coordinarse con complejos de cobre N4-tetradentados.**
- 2. Analizar y comprender los resultados así como realizar la descripción completa de la estructura del compuesto obtenido.**

Compuestos híbridos basados en polioxometalatos y complejos metálicos de ligandos cíclicos N4-tetradentados, han mostrado propiedades interesantes basadas en transiciones de fase promovidas térmicamente mediante procesos de hidratación/deshidratación; por lo tanto el empleo del ligando 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetra-azacicotetradeca-4,11-dieno (HMD) relacionado podría tener un comportamiento semejante.

En la primera parte de ésta memoria se describe la ruta sintética seguida para la obtención de $[\{Cu(HMD)\}_2(H_2V_{10}O_{28})] \cdot 8H_2O$ (**Compuesto 1**) que se presenta en este trabajo, así como los procedimientos utilizados para la preparación de los POMs precursores y complejos de coordinación. La segunda parte incluye la caracterización del compuesto mediante espectroscopia infrarroja (IR) y análisis térmico (TG) así como su resolución estructural mediante difracción de rayos X sobre monocristal. Adicionalmente se incluye un apéndice donde se describen los reactivos.

2. Desarrollo

En el apartado experimental se recogen los pasos llevados a cabo para la síntesis y caracterización del compuesto 1. Inicialmente se presenta la preparación de precursores, el tetrametavanadato de *tert*-butilamonio $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$ y el ligando N4-tetradentado HMD, así como su caracterización mediante espectroscopia infrarroja. A continuación se incluye la ruta sintética empleada para la obtención del compuesto 1. Finalmente, se adjuntan las condiciones experimentales empleadas para la caracterización de los compuestos. En un segundo apartado se incluyen los resultados obtenidos y su discusión.

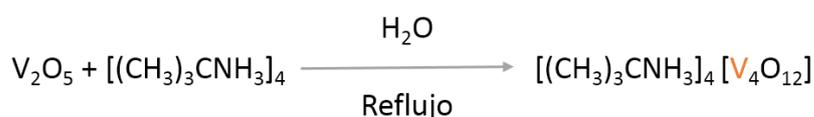
2.1. Experimental

2.1.1. Síntesis de precursores

Tetrametavanadato de *tert*-butilamonio

La síntesis del precursor se realizó siguiendo los métodos reportados en la literatura,²⁷ y se identificó mediante espectroscopia IR.

En un erlenmeyer provisto de refrigeración se hace reaccionar V_2O_5 (5.82g, 32 mmol) y *tert*-butilamina (12 mL, 94 mmol) en 25 mL de agua con agitación constante y a temperatura ambiente. Transcurridos 15 minutos, el producto se filtra para eliminar posibles impurezas y la disolución gris que se obtiene se calienta a reflujo durante dos horas y media. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, la disolución se filtra y se vierte en un cristizador de tamaño mediano. Al cabo de 72h aparecen cristales prismáticos incoloros. Rendimiento: 2.68 g (25% basado en V). FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2979 (m), 2877 (m), 2805 (m), 2711 (d), 2612 (m), 2504 (m), 1515 (m), 1406 (d), 1303 (m), 892 (m), 804 (F), 455 (f).



La ruta sintética empleada aparece esquematizada en la *Figura 11*.

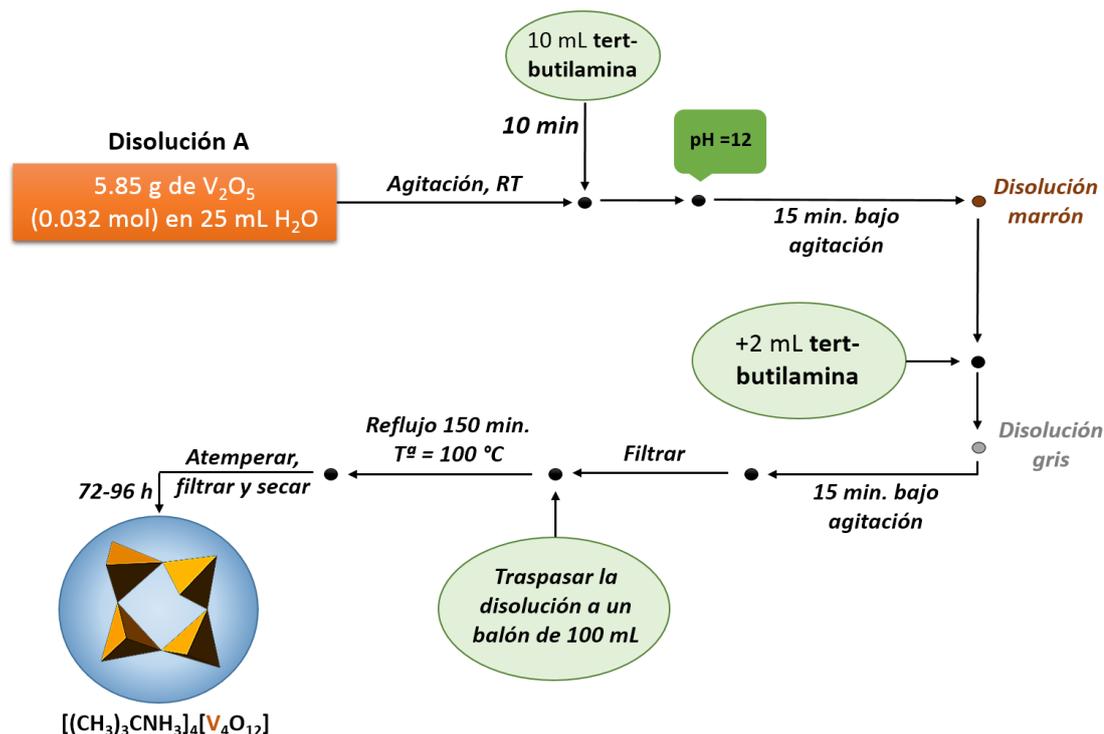


Figura 111. Esquema de síntesis seguido para la preparación del precursor $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$

Síntesis del ligando HMD.

El ligando HMD ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4$) es un ligando de carácter cíclico N4-tetradentado en cuyas posiciones cinco, siete, doce y catorce encontramos un total de seis grupos metilos (Figura 12). La preparación se llevó a cabo según la bibliografía,⁴¹ siguiendo la síntesis que se resume en el siguiente esquema (Figura 13), y se identificó mediante espectroscopia infrarroja.

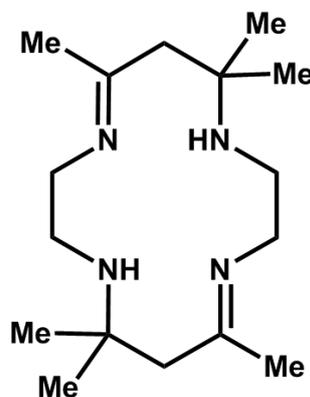


Figura 12. Estructura del ligando HMD

Previamente se sintetizó el bromuro de etilendiamonio siguiendo el procedimiento que a continuación se presenta. A una disolución de etilendiamina (10 mL, 0.15 mol) en 100 mL de metanol y en baño de hielo, se le añade gota a gota ácido bromhídrico (34 mL, 0.32 mol) concentrado (49%). Aparece un precipitado blanco al cabo del tiempo, el cual se filtra, se lava con dietil éter y se deja secar en atmósfera abierta.

El ligando HMD se prepara de la siguiente manera: A 11g de dihidrobromuro de etilendiamina (0.05 mol) se le añaden 100 mL de acetona y etilendiamina (3.5 mL, 0.05 mol). La mezcla se pone bajo calentamiento suave (50 °C) durante 50 minutos. Durante ese tiempo, se aprecia la formación de un precipitado de color crema, que se filtra y se lava con acetona fría y dietil éter, tras lo cual se obtiene un sólido blanco. Rendimiento: 14.85 g (77.2% basado en etilendiamina). FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1377 (F), 1429 (f), 3049 (m), 3406 (F), 3466 (F).

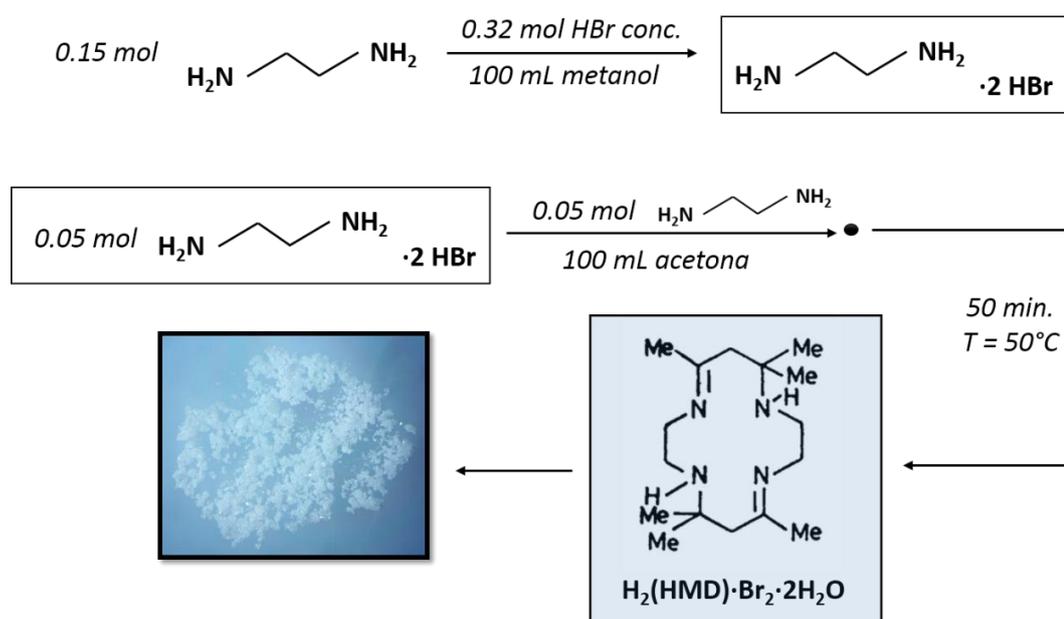


Figura 13. Esquema de reacción de la sal de HMD, además de una fotografía de su apariencia bajo microscopio óptico.

2.1.2. Síntesis del compuesto 1

En un erlenmeyer de 50 mL se disuelve ciclotetrametavanadato de tertbutilamonio (0.300g, 0.4 mmol) en 20 mL de agua destilada bajo agitación. Se ajusta el pH a entorno 9-9.5 empleando 20 mL de NaOH 1M (Disolución A). Paralelamente, en otro vaso de precipitados de 50 mL se mezclan $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.313g, 1 mmol) y el ligando HMD (0.396g, 0.1 mmol) en 20 mL de agua destilada, bajo agitación hasta que se disuelva por completo y se vislumbre un color morado intenso (Disolución B).

Sobre la disolución A, se añade gota a gota la disolución B y se pone a reflujo durante 90 minutos. Trascendido ese tiempo, la disolución se torna verde y se aprecia la aparición de un precipitado marrón. Tras dejar atemperar, la disolución se filtra y se deja evaporar en atmósfera abierta. Al cabo de aproximadamente 5 días aparecen cristales de color ámbar (*Figura 14*). Rendimiento: 74 mg (26% basado en V). Análisis elemental % en masa (observado) para $C_{32}H_{82}N_8Cu_2V_{10}O_{36}$: C, 21.40% (21.30%); H, 4.61% (4.34%); N, 6.25% (6.37%). FTIR: ν (cm^{-1}) = 3437 (f), 2924 (f), 2978 (f), 1373 (m), 1404 (m), 958 (F), 837 (F), 745 (m), 449 (d).



Figura 14. Monocristales de color ámbar del complejo 1.

La reacción se resume en el esquema de la *Figura 15*.

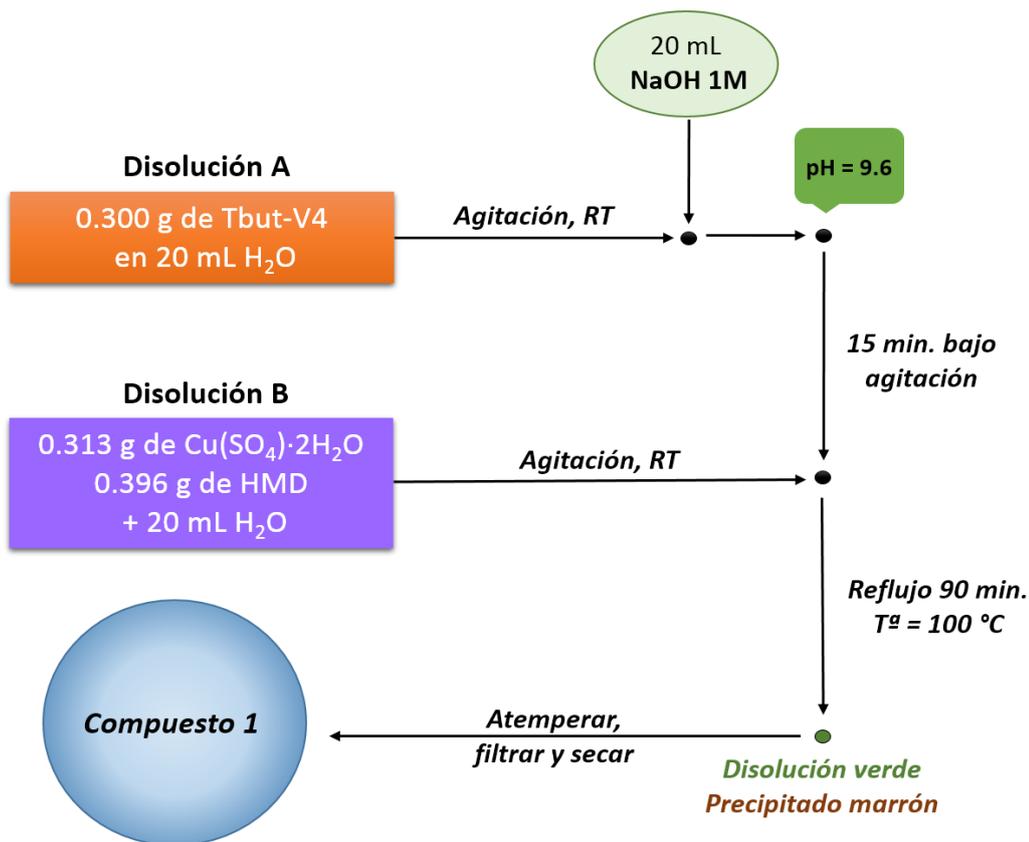


Figura 15. Esquema de síntesis del compuesto 1.

2.1.3 Instrumental

En esta sección se describen las condiciones experimentales empleadas para la caracterización del compuesto de ésta memoria. Las medidas de FT-IR se realizaron en el Departamento de Química Inorgánica, mientras que los análisis térmicos se realizaron en el Departamento de Química Física (LABQUIMAC). Los estudios de difracción de rayos X y análisis elemental se llevaron a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

- **Análisis elemental**

El contenido de C, H y N del compuesto se llevó a cabo en un analizador elemental CHN Perkin-Elmer 2400 empleando 6 mg de muestra cristalina en polvo.

- **Espectroscopía FT-IR**

El estudio del espectro de infrarrojo del compuesto se realizó en un espectrofotómetro Shimadzu FT-IR 4800S, empleando el software IRSolutions para

el tratamiento de datos. Las medidas se realizaron con 4cm^{-1} de resolución en un rango comprendido entre 400 a 4000 cm^{-1} . El análisis se realizó en pastillas de KBr con un 1% de porcentaje en masa de la muestra, y prensadas durante 40s y 10 Tn en una prensa Specac.

- **Análisis térmico**

El análisis térmico (TGA) se llevó a cabo en una termobalanza TA Instruments SDT 2960. Los resultados se obtuvieron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 800 °C a un ratio de calentamiento de 5 °C min^{-1} con un flujo de 50 cm^{-3} de aire sintético.

- **Difracción de rayos X en monocristal.**

La toma de datos se llevó a cabo en un difractómetro Oxford Diffraction SuperNova que opera con radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$) y un monocromador óptico multicapa, de la casa comercial Agilent Technologies.

Resolución y refinamiento de las estructuras cristalinas.

La resolución estructural se llevó a cabo empleando el programa Olex2.⁴² Mientras que el refinamiento por mínimos cuadrados se realizó con el software SHELXL97.⁴³ Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones simétricas calculadas.

Para el análisis de información estructural se empleó el programa PLATON⁴⁴ y las medidas de forma se realizaron con el SHAPE⁴⁵. La visualización de las estructuras se realizó con el CrystalMaker.

2.2. Resultados y discusión

2.2.1. Estudio vibracional y aspectos sintéticos

2.2.1.1. Tetravanadato de *tert*-butilamonio.

El análisis más inmediato para la identificación del precursor es el de la espectroscopia infrarroja. En él se pueden comprobar las bandas características del precursor están presentes y la ausencia o presencia de impurezas en nuestro

producto (Figura 16). En el espectro se observan dos regiones claramente diferenciadas; la primera región orgánica comprendida entre los 3200 - 1000 cm^{-1} ilustra las bandas relacionadas con el catión *tert*-butilamonio, mientras que a números de onda más bajos aparecen las señales asociadas al $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, en buen acuerdo con los resultados publicados para éste mismo clúster.²⁷ Las señales principales vienen resumidas en las Tabla 2.

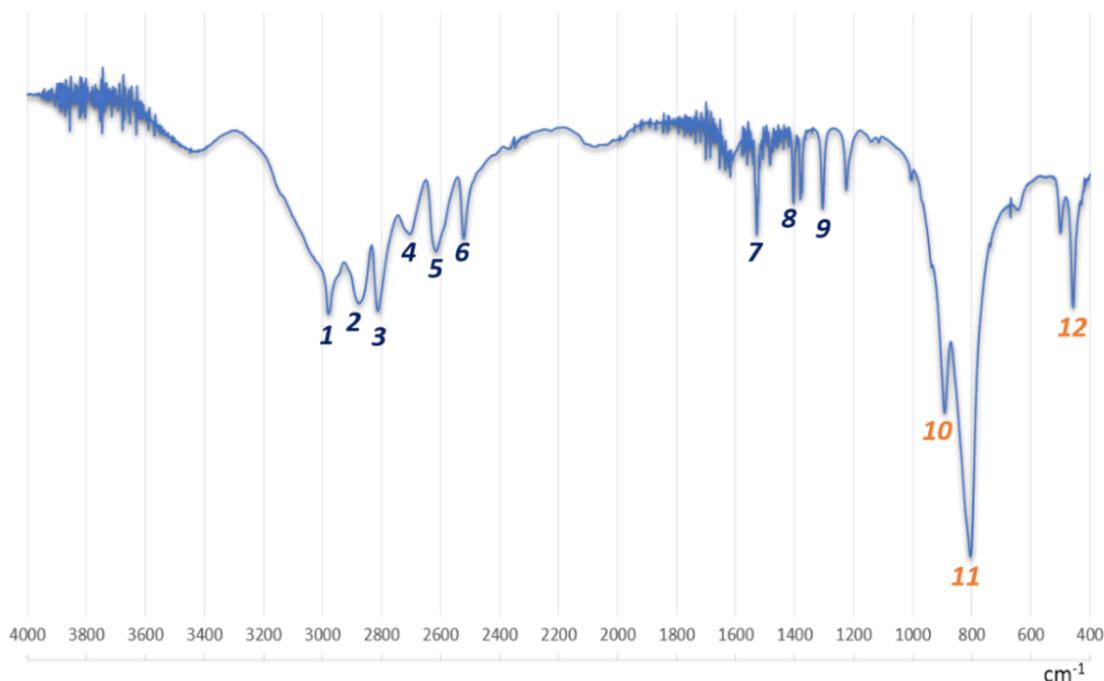


Figura 16. Espectro FT-IR del precursor $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$.

Tabla 2. Señales de IR observadas para el catión de *tert*-butilamonio (1-9) y el anión tetrametavanadato (10-12) en el compuesto precursor $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$.

Nº señal	Asignación	Intensidad	Señal (cm^{-1})
1	νNH_3^+ $\nu \text{C-H}$ $\nu \text{N-H}$	Media	2979
2		Media	2877
3		Media	2805
4		Débil	2711
5		Media	2612
6		Media	2504
7		Media	1515
8		Débil	1406
9		Media	1303
10	$\nu \text{V-O}$	Débil	1015
11		Débil	815
12		Débil	415

N° señal	Asignación	Intensidad	Señal (cm ⁻¹)
10	v(V-O _t)	Media	892
11	v asim.(V-O _t)	Muy Fuerte	804
12	v(V-O _p)	Fuerte	455

Abreviaturas: O_t: Oxígenos terminales. O_p: Oxígenos puente.

2.2.1.2 Ligando HMD.

El ligando orgánico se identifica mediante las señales observadas en el espectro infrarrojo (*Figura 17*) se listan en la *Tabla 3*.

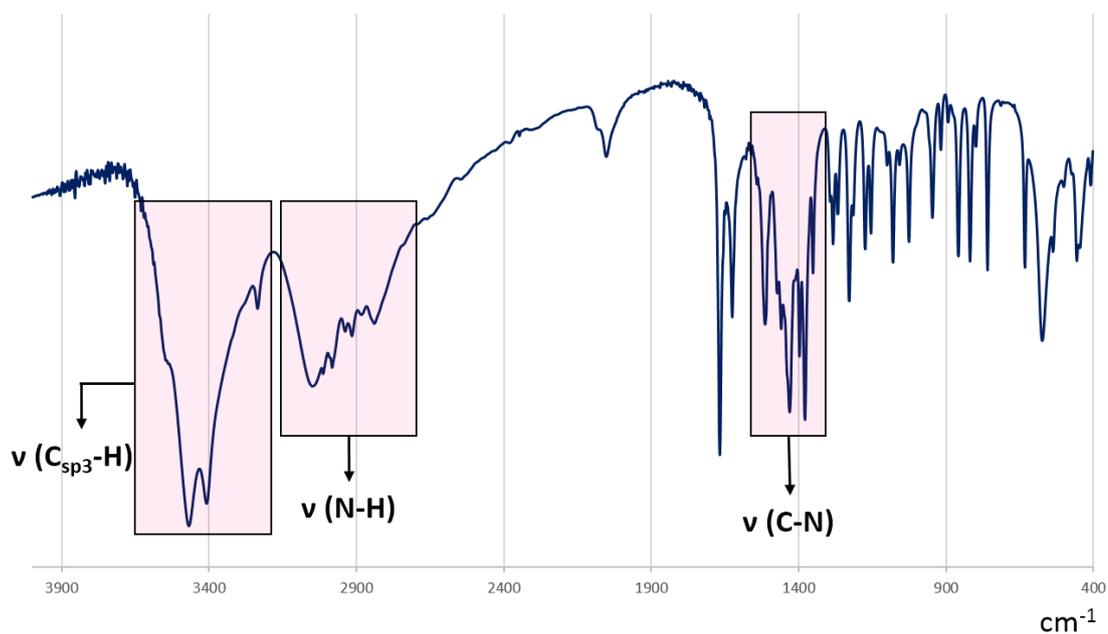


Figura 17. Espectro infrarrojo del ligando HMD.

Tabla 3. Señales de IR observadas para el ligando HMD.

Asignación	Intensidad	Señal (cm ⁻¹)
v (C-N)	Fuerte	1377
		1429
v (N-H)max	Media	3049
v (C-H)	Muy Fuerte	3406
		3466

La espectroscopia IR es una técnica válida para comprobar si la síntesis del ligando ha sido total. El ligando se comparó con la sal precursora bromuro de etilendiamina y con otra réplica de la síntesis de ligando cuyo tiempo de reacción no respetó la publicada en el artículo original.⁴¹ La espectroscopia infrarroja revela la diferencia que existe entre las tres, debido a que las señales correspondientes a los grupos alquilo ν (C-H) dispuestas entre 3000 y 3500 cm^{-1} , solapadas con las bandas N-H, no sufren variación alguna; sin embargo, en el entorno de 1000-1200 cm^{-1} se observa una banda de intensidad muy fuerte producto de la vibración del enlace C-N puro, debido a la presencia de etilendiamina y por lo tanto evidenciando que la síntesis no ha sido completa (*Figura 18*).

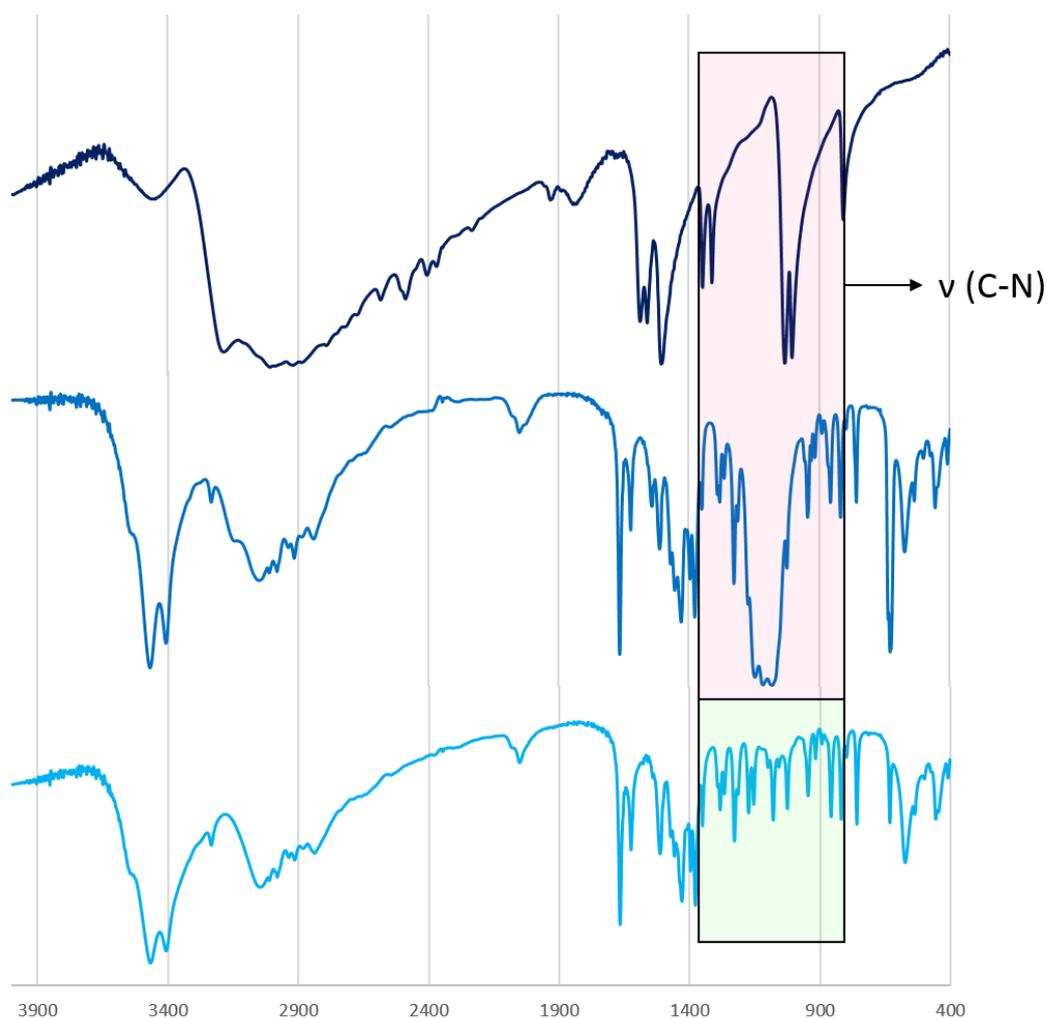


Figura 18. Comparación de espectros IR de diferentes situaciones del ligando. En orden descendente: **dibromuro de etilendiamina**, **HMD (Impuro)**, **HMD (Empleado en ésta síntesis)**.

2.2.1.3. Compuesto 1.

En el espectro infrarrojo del compuesto 1 la mayoría de las bandas de absorción del POM correspondientes a vibraciones de tensión se sitúan por encima de 650 cm^{-1} , mientras que las debidas a vibraciones de deformación o flexión de los enlaces lo hacen a números de onda inferiores. En general, las señales de tensión, en este caso, V—O, presentan una intensidad fuerte o muy fuerte y están bien definidas; las señales de flexión que se observan son mucho más débiles y aparecen poco definidas (*Figura 19*).

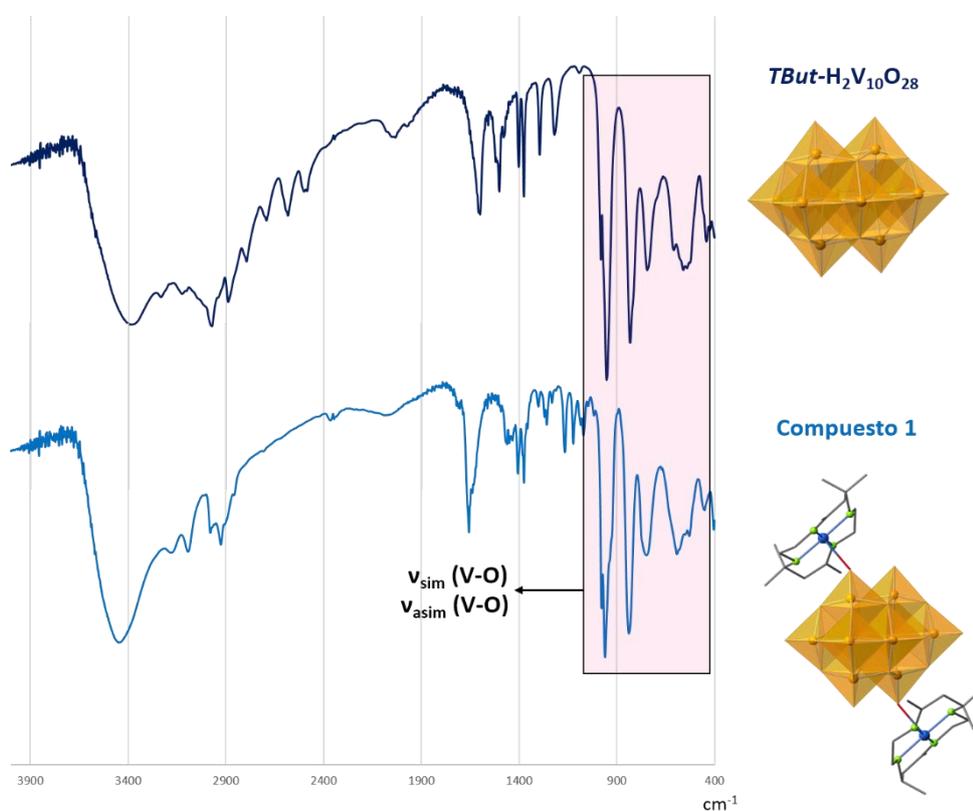


Figura 19. Espectro infrarrojo del compuesto $Tbut-H_2V_{10}O_{28}$ comparado con del compuesto 1.

La asignación de señales correspondientes al POM se realiza en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Asignación de señales correspondientes al POM para el compuesto 1.

Asignación	Intensidad	Señal (cm ⁻¹)
$\nu(\text{V-O}_t)$	Muy Fuerte	958
ν asim.(V-O _t)	Fuerte	837
ν asim.(V-O _t)	Media	745
$\nu(\text{V-O}_p)$	Débil	449

Abreviaturas: O_t: Oxígenos terminales. O_p: Oxígenos puente.

En lo que al componente metalorgánico se refiere, cabe destacar la aparición de 2 bandas en la región de 3400 cm⁻¹ que en el compuesto 1 aparecen como una sola señal solapada. Tanto éstas como las señales ilustradas a 2900 cm⁻¹ corresponden a las tensiones N-H características de ligandos N4-cíclicos. En la misma región aparecen las bandas típicas de tensión y deformación asociadas a los enlaces C-H del ligando orgánico, además de tensiones C-N y C-C en el entorno de 1300-1400 cm⁻¹ (Figura 20).

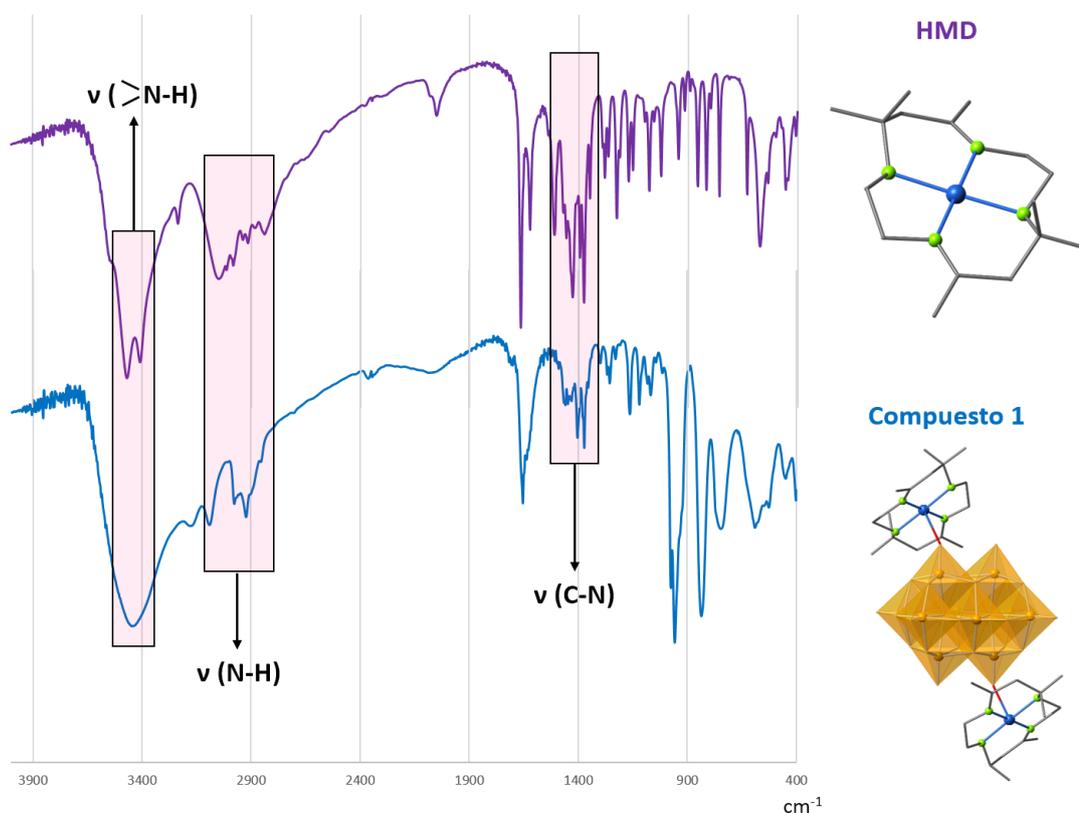


Figura 20. Espectro infrarrojo del ligando HMD comparado con el compuesto 1

Las señales que corresponden al ligando HMD en el compuesto serían las resumidas en la siguiente tabla (*Tabla 4*).

Tabla 4. Señales del compuesto 1 correspondientes al ligando HMD.

Asignación	Intensidad	Señal (cm ⁻¹)
N (>N-H) + H ₂ O	Fuerte	3437
v (N-H)	Fuerte	2924-2978
v (C-N)	Media	1373-1404

Por lo tanto, la espectroscopia FTIR representa una técnica apropiada para realizar una identificación inicial del tipo de polianion y complejos de coordinación presentes en el compuesto híbrido.

Dentro de la síntesis del compuesto 1 cabe destacar un punto importante: Justificar el empleo del precursor ciclotetranadato en lugar del decavanadato. El argumento principal para no emplear la sal de decavanadato es que la calidad de los monocristales era mucho peor que los que se obtenían a partir del decavanadato, y no cumplían el criterio mínimo establecido para poder resolver su estructura mediante rayos X sobre monocristal.

2.2.2. Análisis térmico

La termogravimetría (TG o TGA) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un incremento de temperatura en una atmósfera controlada. Para el caso del compuesto 1 se observa el siguiente comportamiento (*Figura 21*).

La descomposición térmica del compuesto 1 ocurre a través de 3 etapas que no se encuentran completamente definidas, por lo que las temperaturas iniciales y finales que se muestran en la *Tabla 5* deben tomarse como orientativas. La primera etapa está asociada a la pérdida de las 8 moléculas de agua, en un proceso de deshidratación que transcurre desde temperatura ambiente hasta los 176 °C.

Tabla 5. Señales observadas en la TG y sus asignaciones.

Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Δm EXP	Δm calc.	Proceso
1	25	176	8.1%	8.03%	-8H ₂ O
2	176	298	31.2%	31.31%	-2HMD
			% en masa EXP	% en masa calc.	
Residuo final 2CuO + 5V ₂ O ₅	-	533	-	59.64	

A continuación, la segunda etapa que se extiende hasta los 298 °C se corresponde a los ligandos orgánicos HMD presentes. Por último, la última etapa correspondiente a la descomposición del clúster inorgánico, da como residuo final a 533 °C una mezcla de los óxidos de los metales presentes (CuO y V₂O₅) (Tabla 6).

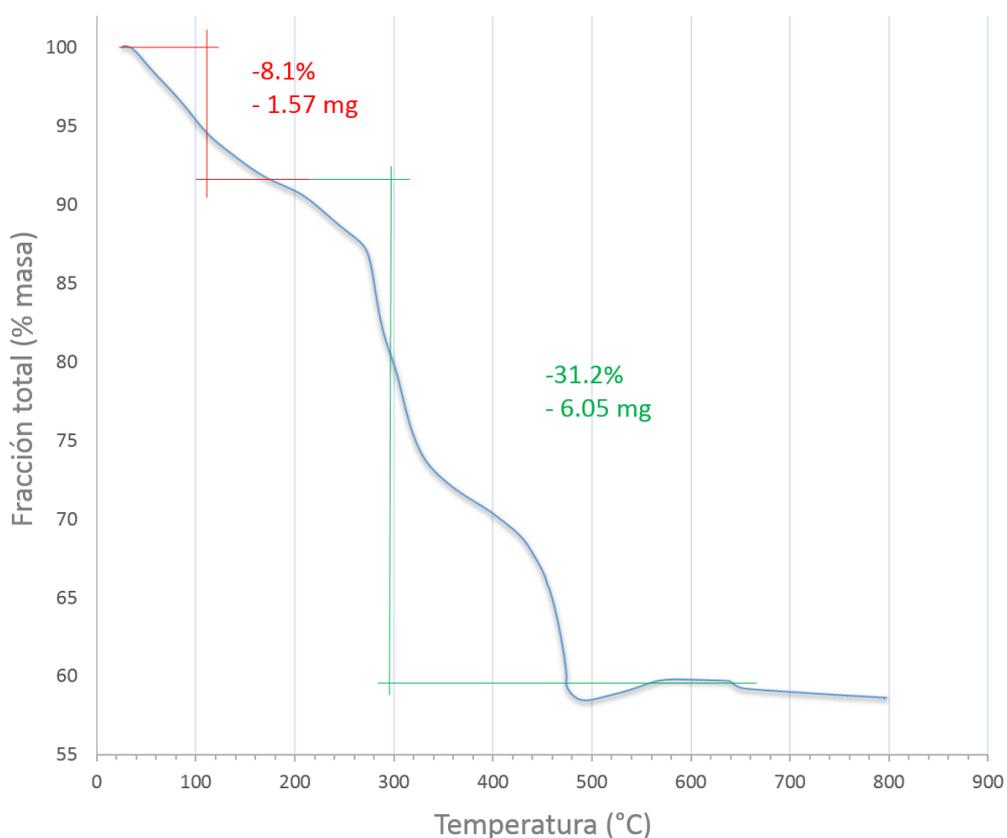


Figura 21. Representación de la termogravimetría realizada al compuesto 1.

Tabla 6. Señales observadas en la TG y sus asignaciones.

	PM (g·mol ⁻¹)	% en masa calc.	% en masa TG
8·H₂O	144	8.03%	8.1%
2·HMD (C₃₂H₆₄N₈)	560.90	31.31	31.2
Residuo: 2CuO + 5V₂O₅	1068.5	59.64	59.78

Se puede concluir que los resultados obtenidos en la TG y los calculados experimentalmente coinciden.

2.2.3. Estudio estructural

Se realizó una toma de muestra de datos de difracción de rayos X completa para un monocristal del compuesto 1. En la *Tabla 7* se resumen los parámetros cristalográficos más relevantes para el compuesto 1.

Tabla 7. Datos cristalográficos del compuesto 1.

Fórmula	C ₃₂ H ₈₂ N ₈ Cu ₂ V ₁₀ O ₃₆
PM (g mol ⁻¹)	1791.54
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
T (K)	100(2)
a (Å)	11.5541(2)
b (Å)	181147(2)
c (Å)	14.5241(2)
α (°)	90
β (°)	102.943(7)
γ (°)	90
V (Å ³)	2962.65(7)
Z	2
D _x (g cm ⁻³)	2.008
μ (mm ⁻¹)	2.302
Reflexiones totales	21587
Reflexiones independientes (R _{int})	5813
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	5204
Parámetros	393
R(F) ^a [I > 2σ(I)]	0.0395
wR(F ²) ^a (total)	0.091
GoF	1.047

Estructura del polianión híbrido.

El compuesto 1 cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ (14).y la unidad asimétrica contiene medio anión decavanadato centrosimétrico, un catión-complejo $[\text{Cu}(\text{HMD})]^{+2}$ y cuatro moléculas de agua. El polioxoanión híbrido $[\{\text{Cu}(\text{HMD})\}_2(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ está constituido por un bloque de construcción inorgánico $\{\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\}$ sobre el que se soportan dos complejos metalorgánicos $\{\text{Cu}(\text{HMD})\}$ relacionados por el centro de inversión situado en el polianion. El compuesto de coordinación actúa como complejo antena, anclado al polianión mediante la coordinación del átomo de $\text{Cu}(\text{II})$ del complejo al oxígeno terminal O_2 , formando así un clúster de doble coordinación apical (*Figura 22*).

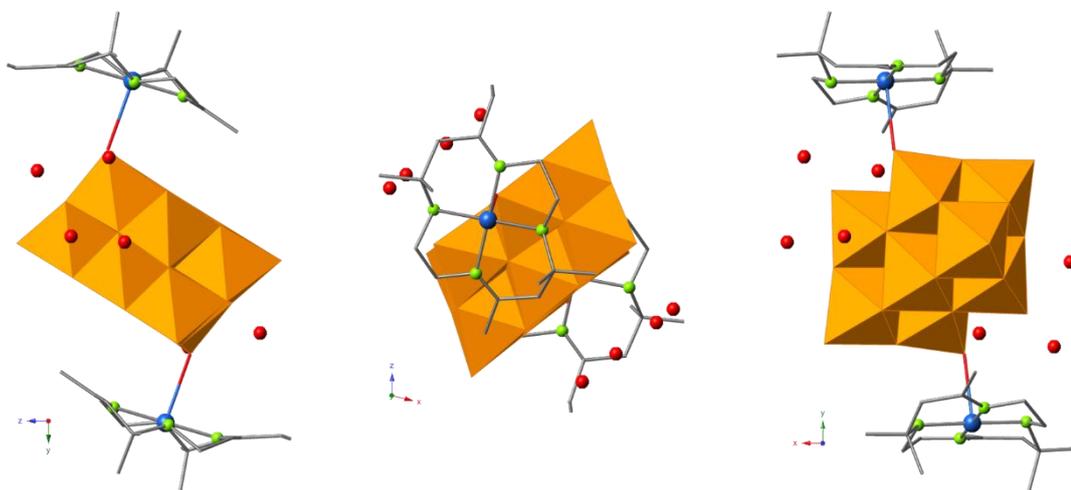


Figura 22. Vistas del compuesto 1 a lo largo de los ejes a, b y c.

En lo que al clúster inorgánico respecta, el anión decavanadato se puede definir como un empaquetamiento cúbico compacto limitado de aniones óxido donde los 10 cationes de vanadio(V) ocupan los huecos octaédricos. Los átomos de vanadio no ocupan exactamente los centros geométricos debido al efecto trans, si no que sufren un ligero desplazamiento hacia el vértice exterior, salvo los dos átomos de vanadio centrales V5 que se desplazan hacia la arista ecuatorial externa (*Figura 23*).

Las distancias de enlace V-O para el anión decavanadato de la estructura se listan en la *Tabla 8*.

Tabla 8. Longitudes de enlace V-O (Å) en el anión decavanadato del compuesto 1.

V1		V3		V5	
O1	1.608(2)	O3	1.597(2)	O5'	1.683(2)
O7	1.820(2)	O7	1.821(2)	O9	1.685(2)
O8	1.816(2)	O10	1.849(2)	O13'	1.879(2)
O6	1.940(2)	O11	1.931(2)	O12	2.028(2)
O9	2.048(2)	O5	2.047(2)	O14	2.095(2)
O14	2.345(2)	O14	2.349(2)	O14'	2.092(2)
V2		V4			
O2	1.618(2)	O4	1.612(2)		
O6'	1.761(2)	O8	1.860(2)		
O10'	1.833(2)	O11	1.742(2)		
O12	1.989(2)	O13	1.975(2)		
O13	1.989(2)	O12	2.097(2)		
O14'	2.268(2)	O14	2.256(2)		

Operación de simetría relacionada: $2-x, 1-y, 1-z$.

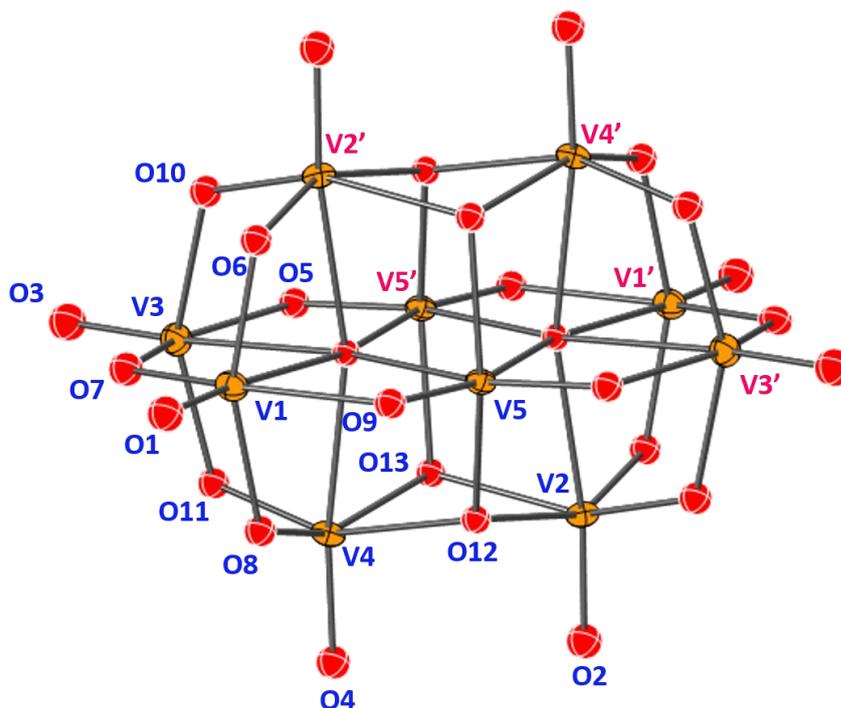


Figura 23. Figura ORTEP (Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad) del anión decavanadato con los átomos nombrados en color azul y los átomos de vanadio generados por el centro de inversión nombrados en color rosa.

Las distancias V-O listadas en esta memoria se encuentran en el mismo intervalo que los de la bibliografía consultada.^{30,31} Teniendo en cuenta que la simetría del anión decavanadato es D_{2h} , se pueden diferenciar tres tipos de octaedros VO_6 en la estructura, donde cada clase tiene su propia posición en el anión y una distribución de las distancias V-O particulares (*Figura 24*).

- **Tipo I:** Octaedros situados fuera del plano ecuatorial. (**Azul**).
- **Tipo II:** Octaedros en el plano ecuatorial con oxígenos terminales (**Rosa**).
- **Tipo III:** Octaedros centrales situados en el plano ecuatorial (**Verde**).

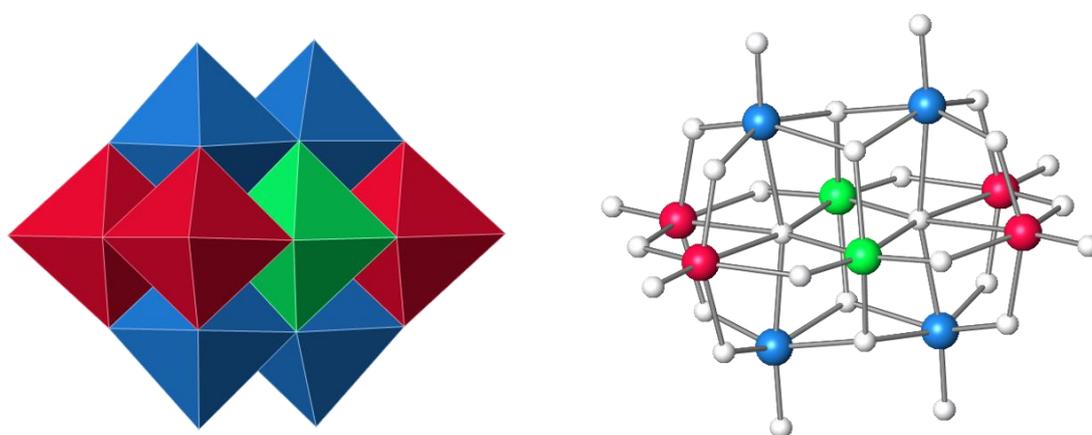


Figura 24. Diferentes tipos de octaedros dentro de la estructura del decavanadato, en representación poliédrica (izquierda) y palos y bolas (derecha).

El aumento de cargas hace pensar en la protonación del anión decavanadato. Debido a que los átomos de oxígeno bi- y tricompuestos son lo más susceptibles de ser protonados, se emplea una fórmula desarrollada por Brown⁴⁶ que relaciona la distancia (R) V–O y el orden de enlace mediante la siguiente ecuación:

El resultado de los cálculos se recoge en la *Tabla 8*. De todos los valores dados se puede concluir que mientras que todos los valores están comprendidos en el rango entre 1.65 y 1.91, el átomo de oxígeno que queda por debajo de ese rango, el O12, en una posición puente entre 3 V, y su valor de 1.44, notablemente por debajo del resto, sugiere su protonación. Esta anomalía coincide experimentalmente con lo obtenido en la bibliografía.^{30,31}

Tabla 8. Cálculo de órdenes de enlace para los átomos de oxígeno en el anión decavanadato.

Átomo	S	Átomo	S
O1	1.695	O8	1.822
O2	1.649	O9	1.893
O3	1.744	O10	1.805
O4	1.677	O11	1.887
O5	1.902	O12*	1.444
O6	1.812	O13	2.045
O7	1.908	O14	1.951

*grupo OH.

En cuanto a las unidades metalorgánicas, el complejo de Cu(HMD) se soporta al polianion a través del oxígeno O2 del mismo, presentando un cromóforo CuN₄O con una geometría aproximada de pirámide de base cuadrada. Su plano basal lo ocupan los cuatro átomos de nitrógeno del ligando HMD, mientras que la posición apical es la reservada para coordinarse con el oxígeno terminal del decavanadato (*Figura 25*). Las distancias observadas para el Cu-N en el plano basal del ligando son, como cabría esperar para un Cu(II), más cortas que la Cu-O apical.

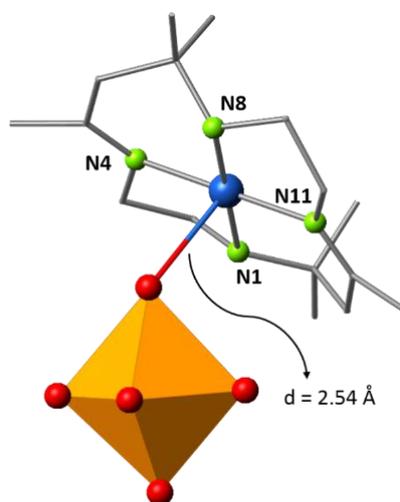


Figura 25. Distancia de enlace Cu-O del compuesto 1. También se observa el número de coordinación del ligando Cu-HMD formando un entorno de pirámide de base cuadrada.

Las distancias y los ángulos observados en el entorno de coordinación del cobre se ponen de manifiesto en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Entorno de coordinación del cobre en el compuesto 1.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Cu(HMD)-O(POM)	2.546	N1-Cu-N8	180.00
Cu-N1	2.009(3)	N4-Cu-N11	178.50
Cu-N4	1.956(3)	O_{POM}-Cu-N1	88.95
Cu-N8	2.000(3)	O_{POM}-Cu-N4	84.73
Cu-N11	1.975(3)	O_{POM}-Cu-N8	92.26
		O_{POM}-Cu-N11	95.25
Medidas de forma			
PP-5		31.83	
VOC-5		1.28	
TBPY-5		6.33	
SPY-5		1.20	
JTBPY-5		9.27	

Leyenda: PP-5, Pentagonal. VOC-5, Octaedro vacante. TBPY-5, Bipirámide trigonal. SPY-5, Pirámide de base cuadrada. JTBPY-5, Bipirámide trigonal de Johnson.

Con el fin de determinar el grado de distorsión del poliedro de coordinación 5 respecto a geometrías ideales, se hizo uso del programa SHAPE. Las medidas de forma que se recogen en la *Tabla 9* muestran que la geometría se encuentra en un estado intermedio entre la pirámide de base cuadrada y el octaedro monovacante.

La diferencia entre una geometría de pirámide de base cuadrada y de octaedro con vacante radica en la posición del metal central. En el caso de la pirámide de base cuadrada, el ión metálico se encuentra ligeramente por encima del plano basal, mientras que en el modelo del octaedro con vacante el metal está dentro del plano basal.

Empaquetamiento cristalino del compuesto 1.

El empaquetamiento cristalino del complejo 1 puede describirse como una estructura bidimensional basada en capas corrugadas antiparalelas formada por la subred metalorgánica de complejos $[\text{Cu}(\text{HMD})]^{2+}$ unidos entre sí mediante interacciones hidrófobas que implican a los átomos C3-C13-C7 frente a C11-C12-C14 (rosa) y a C13-C10-C16 frente a C4-C2-C14 (Figura 26).

Apilados a lo largo del eje y , las dobles capas corrugadas y conectadas también mediante interacciones hidrofóbicas (Figura 27), generan cavidades donde se alojan las unidades de decavanadatos centrosimétricos (Figura 28).

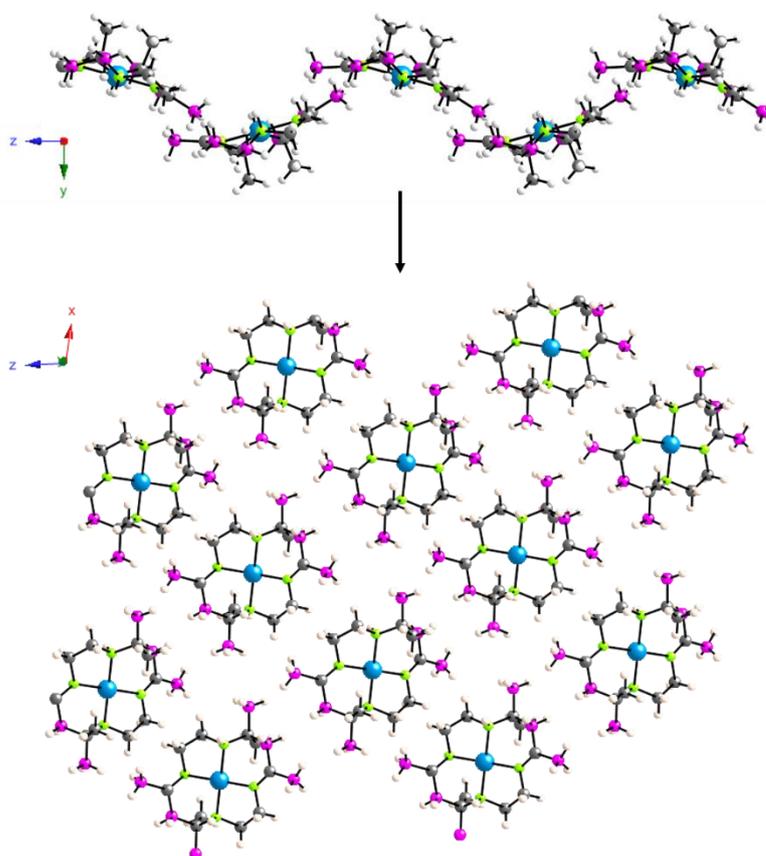


Figura 26. Subred metalorgánica formada por las interacciones entre complejos $\text{Cu}(\text{HMD})$. Las moléculas de agua se han omitido para una mayor claridad.

Se forman de esta manera túneles rectangulares de aproximadamente $9.5 \times 4.5 \text{ \AA}$ que discurren paralelos al eje x y donde se alojan los POM que se unen entre sí a través de una extensa red de enlaces de hidrógeno en los que participan las

moléculas de agua (*Figura 29*). Todos los enlaces de hidrógeno que intervienen en esta disposición están recogidos en la *Tabla 10*.

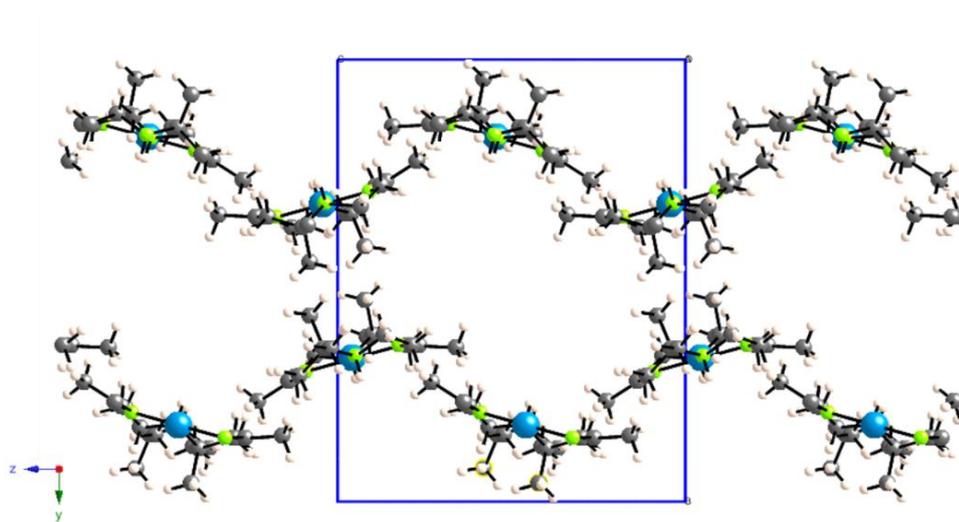


Figura 27. Generación de la doble capa corrugada y las cavidades formadas. Las moléculas de agua se han omitido para una mayor claridad.

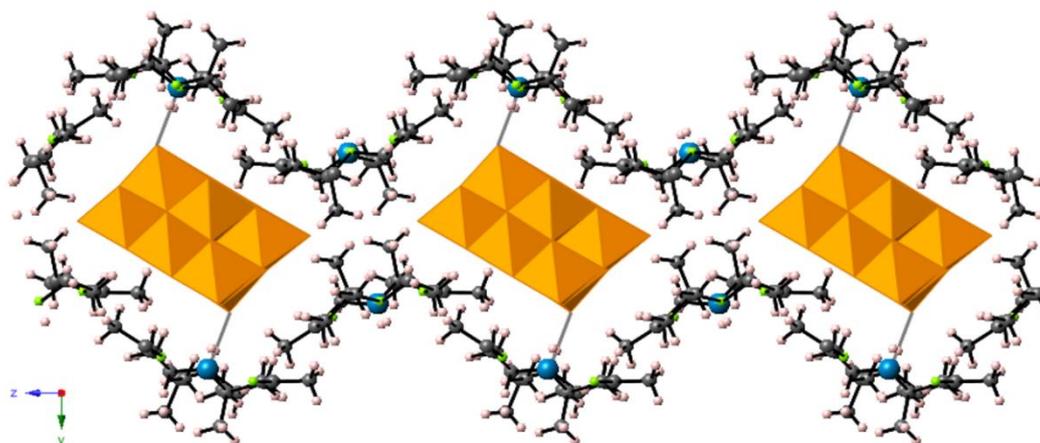


Figura 28. Oclusión de los decavanadatos en los poros generados por la doble capa corrugada. Las moléculas de agua se han omitido para una mejor visualización.

Tabla 10. Distancias de los enlaces de hidrógeno.

Enlace	Distancia D...H	Distancia D...A
N1-H1...O4W	0.91	3.040(4)
N17-H17...O6	0.91	2.906(3)
C2-H2B...O4 ⁱ	0.97	3.211(4)
C3-H3A...O3WA ⁱⁱ	0.96	3.387(9)
C3-H3B...O9 ⁱⁱⁱ	0.96	3.271(5)
C4-H4B...O3 ^{iv}	0.97	3.267(4)
C10-H10...O11 ^v	0.97	3.228(4)
C11-H11B...O2WA ^{vi}	0.96	3.416(7)
C12-H12A...O9	0.97	3.498(4)
C14-H14C...O11 ⁱ	0.96	3.488(4)
O1W...O12		2.626
O1W...O3WA		2.576
O1W...O2WA		2.769
O2WA...O10		2.832
O3WA...O8 ^{vii}		2.662
O3WA...O8 ⁱ		2.767
O4W-O4 ⁱ		2.830

Operaciones de simetría: i) 1-x, -y, -z; ii) 1/2-x, 1/2+y, ½-z; iii) -1/2+x, ½-y, 1/2+z;
iv) -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; v) 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; vi) 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; vii) 1+x, y, z

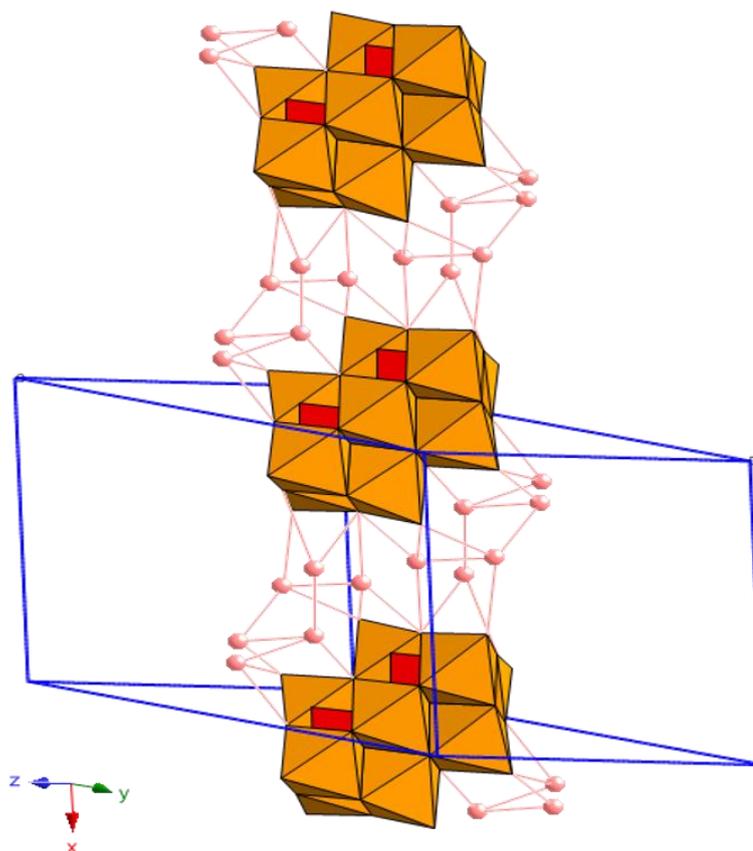


Figura 29. Secuencia de los bloques de construcción inorgánicos en forma de columna a lo largo del eje x.

La *Figura 30* ilustra los enlaces de hidrógeno generados a partir de la intercalación de moléculas de agua entre unidades decavanadato con mayor detalle.

En ella se observa como los oxígenos de una unidad de POM generan enlaces de hidrógeno con los oxígenos de la otra unidad de polioxometalato mediante moléculas de agua. Esto confirma el papel fundamental que juegan las moléculas de agua en la cohesión de la subred inorgánica del Compuesto 1.

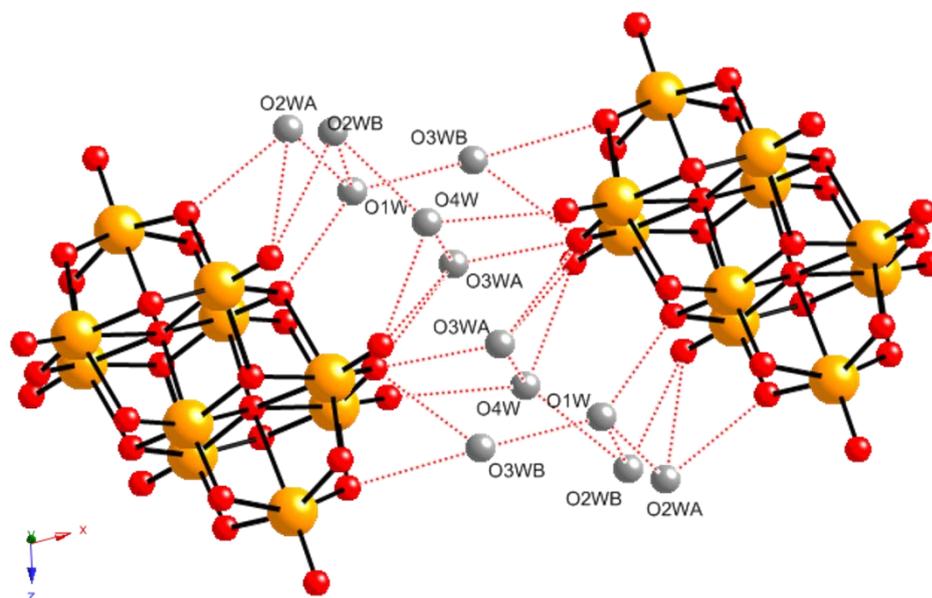


Figura 30. Enlaces de hidrógeno detallados en la secuencia de los bloques de construcción de los decavanadatos.

En lo que a interacciones intramoleculares se refiere, los POMs interactúan con las capas metalorgánicas mediante enlaces de hidrógeno que involucran átomos de nitrógeno del HDM a través de enlaces de hidrógeno del tipo $N-H \dots O_{POM}$ y enlaces débiles del tipo $C-H \dots O_{POM}$ que refuerzan la estabilidad y cohesión de la estructura (Figura 31).

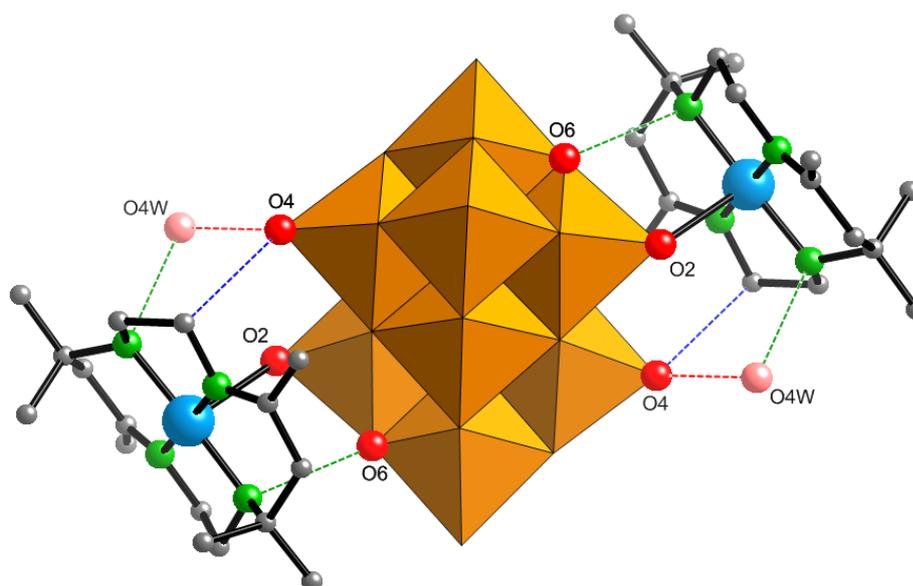


Figura 31. Enlaces de hidrógeno e interacciones intramoleculares POM-ligando. Se han omitido los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

3. CONCLUSIONES

En ésta memoria se describe la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto basado en las interacciones entre complejos metalorgánicos de ligandos cíclicos N4-tetradentados (HMD) e isopolioxovanadato. La técnica de espectroscopia infrarroja ha resultado ser de gran utilidad en la caracterización inicial tanto de la estructura del **Compuesto 1**, como en la del resto de elementos empleados para el desarrollo de éste trabajo. Por otra parte, el análisis termogravimétrico revela una deshidratación que comienza a temperatura ambiente y va seguido de la combustión del ligando orgánico y descomposición del clúster inorgánico, para dar lugar a una mezcla de óxidos de los metales de transición presentes.

El POM híbrido está formado por dos complejos metalorgánicos Cu(HMD) en los que los Cu(II) en geometría de pirámide de base cuadrada se coordinan a los oxígenos terminales del POM. La presencia de los grupos metilo en el ligando orgánico evita que la sexta posición de coordinación se sature con una molécula de H₂O o con un átomo de oxígeno superficial del POM, favoreciendo el número de coordinación 5 y la consecuente geometría. Las subunidades metalorgánicas forman capas corrugadas que se apilan a lo largo del eje y que generan túneles donde se alojan los POM.

Éste hecho, unido a la importancia que tienen las moléculas de agua en las fuertes y extensas redes de enlaces de hidrógeno que generan para conectar los decavanadatos explican la ausencia de estabilidad en el compuesto deshidratado. Por lo tanto, el empleo del ligando HMD no da lugar a nuevas formas deshidratadas que sean estables.

4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- (2) Borrás-Almernar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A.; Pope, M. T. *Polyoxometalate Molecular Science*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 2003.
- (3) , F. *Polyoxometalate Chemistry: Some Recent Trends.*; World Scientific: Singapore, 2013.
- (4) Kamata, K.; Yonehara, K.; Sumida, Y.; Yamaguchi, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. *Science* **2003**, *300*, 964–966.
- (5) Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- (6) Yamase, T. *Mol. Eng.* **1993**, *3*, 241–262.
- (7) Wang, X.; Li, F.; Liu, S.; Pope, M. T. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 452–457.
- (8) Murakami, H.; Kozeki, T.; Suzuki, Y.; Ono, S.; Ohtake, H.; Sarukura, N.; Ishikawa, E.; Yamase, T. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3564–3566.
- (9) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 361–394.
- (10) Gaunt, A. J.; May, I.; Helliwell, M.; Richardson, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13350–13351.
- (11) Kim, K. C.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8512–8517.
- (12) Berzelius, J. J. *Poggend. Ann. Phys. Chem.* **1826**, *6*, 369.
- (13) Marignac, C. *Ann. Chem.* **1864**, *132*, 1864.
- (14) Keggin, J. F. *Nature* **1933**, *131*, 908–909.
- (15) Pope, M. T.; Müller, A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, 1st ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1994.
- (16) Kortz, U.; Liu, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, Número especial 10-11, 1556–1967.

- (17) Kortz, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, Número especial 34, 5055–5276.
- (18) Hill, C. L. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–2.
- (19) Nyman, M.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. *Science* **2002**, 297, 996–998.
- (20) Putaj, P.; Lefebvre, F. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1642–1685.
- (21) Izarova, N. V.; Pope, M. T.; Kortz, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9492–9510.
- (22) Müller, A.; Meyer, J.; Krickemeyer, E.; Diemann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1206–1208.
- (23) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Beugholt, C.; Kögerler, P.; Lu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1220–1223.
- (24) Muller, A.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Beugholt, C.; Das, S. K.; Peters, F. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1496–1502.
- (25) Müller, A.; Gouzerh, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7431–7463.
- (26) Puigdomenech, I. In *219th ACS National Meeting*; San Francisco, 2000; pp 26–30.
- (27) San Jose Wery, A. M. Iso- y Heteropolioxometalatos de t-Butilamonio. Síntesis, caracterización química y estudio estructural, Universidad del País Vasco, 1994.
- (28) Aureliano, M. *Dalton Trans.* **2009**, 42, 9093–9100.
- (29) Aureliano, M.; Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.* **2009**, 103, 536–546.
- (30) Wang, W. E. I.; Zeng, F.; Wang, X. I. N.; Tan, M. **1996**, 15, 26–29.
- (31) Román, P.; Aranzabe, A.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Martínez-Ripoll, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 13, 2225.
- (32) Klemperer, W. G.; Shum, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3544–3546.
- (33) Reinoso, S. Complejos dinucleares cobre(II)-carboxilato puente soportados sobre polioxometalatos tipo Keggin, Universidad del País Vasco, 2005.

- (34) Artetxe, B. Systematic Studies on 3d- and 4f-metal Containing Polyoxometalates Suitable for Organic Derivatization, Universidad del País Vasco, 2014.
- (35) Iturrospe, A. Síntesis, caracterización química y estudio estructural de sistemas basados en heteropolianiones de wolframio y silicio o germanio y complejos de cobre con ligandos N4-tetradentados, Universidad del País Vasco, 2013.
- (36) Aranzabe, A. Iso- y heteropolioxometalatos de V(V) y Mo(V). Caracterización química, comportamiento térmico, estudio estructural y aplicación en catálisis, Universidad del País Vasco, 1993.
- (37) Román, P.; Aranzabe, A.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 731–740.
- (38) Román, P.; Macias, R.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Mater. Res. Bull.* **1997**, *27*, 573–580.
- (39) Román, P.; San Jose Wery, A. M.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 775–776.
- (40) San Jose Wery, A. M.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Ugalde, M.; Roman, P. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 408–413.
- (41) Hay, R. W.; Lawrance, G. A.; Curtis, N. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, *1*, 591–593.
- (42) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. a K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- (43) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2007**, *A64*, 112–122.
- 44) Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148–155.
- (45) Llunell, M.; Casanova, J.; Cirera, J. M.; Bofill, P.; Alemany, S.; Alvarez, M.; Pinsky, D. A. *Univ. Barcelona, Barcelona, Spain Hebr. Univ. Jerusalem, Jerusalem, Isr.* **2005**.
- (46) Brown, I. D. In *Structure and Bonding in Crystals*; O'Keefy, M., Navrotsky, A., Eds.; Academic Press: New York, 1981; pp 1–30.

5. APÉNDICE

A.1. Reactivos

En la tabla A.1 se recogen todos los reactivos empleados durante el desarrollo de ésta memoria. En las columnas se indican el nombre, la fórmula, la casa comercial, el código de la casa comercial, la pureza y el número CAS.

Tabla A.1 – Lista de reactivos empleados

Componente	Fórmula	Proveedor	Código	Pureza	Nº CAS
Medio de reacción					
Hidróxido sódico	NaOH	Sigma Aldrich	71692	97.0%	1310-73-2
Síntesis de polianion					
<i>Tert</i> -butilamina	C ₄ H ₁₁ N	Sigma Aldrich	B84205	98%	75-64-9
Pentóxido de vanadio	V ₂ O ₅	Sigma Aldrich	221899	99.6%	1314-62-1
Complejos de coordinación					
Sulfato de cobre(II) dihidratado	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Panreac	141270	99.0%	7758-99-8
Etilendiamina	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Sigma Aldrich	03550	99.5%	107-15-3
Metanol	CH ₃ OH	Sigma Aldrich	322415	99.8%	67-56-1
Ácido bromhídrico	HBr	Sigma Aldrich	18730	≥48%	10035-10-6
Dietil éter	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	Sigma Aldrich	346136	99.0%	60-29-7
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Sigma Aldrich	179124	99.5%	67-64-1
Análisis					
Bromuro potásico	KBr	Sigma Aldrich	221864	99% FTIR grade	7758-02-3

