

Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE POLIOXOVANADATOS CON LIGANDOS TRIPODALES TIPO ALCÓXIDO

Autor:

AITOR NUNES COLLADO

Directores:

BEÑAT ARTETXE ARRETXE

JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE POLIOXOVANADATOS CON LIGANDOS TRIPODALES TIPO ALCÓXIDO

MEMORIA PRESENTADA POR AITOR NUNES COLLADO

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: JUNIO-JULIO 2017

DIRECTORES: BEÑAT ARTETXE ARRETXE
JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA

DEPARTAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS POLIOXOMETALATOS	3
1.2. ISOPOLIOXOVANADATOS	5
1.3. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA EN POLIOXOMETALATOS	6
1.4. OBJETIVO DEL TRABAJO	13
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
2.1. SÍNTESIS	14
2.2. MATERIALES Y MÉTODOS	15
2.2.1. <i>Espectroscopía FT-IR</i>	15
2.2.2. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	15
2.2.3. <i>Difracción de rayos X en monocristal (SC-XRD)</i>	15
2.2.4. <i>Dirfracción de rayos X en polvo (P-XRD)</i>	16
2.2.5. <i>Resonancia Magnética Nuclear de ¹H (¹H-RMN)</i>	16
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
3.1. CONSIDERACIONES SINTÉTICAS.....	16
3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	21
3.3. ESTRUCTURA CRISTALINA	23
3.4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN DISOLUCIÓN	33
4. CONCLUSIONES	36
5. TRABAJO FUTURO	37
6. BIBLIOGRAFÍA	38
7. AGRADECIMIENTOS	40

1. INTRODUCCIÓN

Los polioxometalatos (POMs) son clústeres aniónicos formados por oxígeno y metales de transición, con una gran variedad composicional y estructural y una amplia versatilidad electrónica y reactiva.¹ Estas cualidades hacen de los POMs una familia de compuestos única que suscita un gran interés por parte de la comunidad científica debido a que presentan aplicaciones en campos tan diversos como la ciencia de materiales, la catálisis o la biomedicina.²

J. J. Berzelius es considerado como el primer científico en sintetizar en 1826 un polioxometalato formulado como la sal amónica del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.³ Sin embargo, fueron los hermanos Delhuyar, descubridores del wolframio, los que en 1783 aislaron el primer POM, de fórmula $[\text{NH}_4]_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$, describiéndolo como una sal de sabor amargo, picante y de color amarillo que contenía wolframio.⁴ La primera evidencia estructural de un POM se da en el año 1933 cuando J.F. Keggin determinó la estructura del ácido $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ mediante difracción de rayos X en polvo.⁵ Desde entonces, la química de POMs se ha expandido notablemente a partir de la década de los 80 gracias, en gran medida, al trabajo seminal de M. T. Pope,^{1,2,6} siendo actualmente este campo uno de los más dinámicos dentro de la química inorgánica.⁷

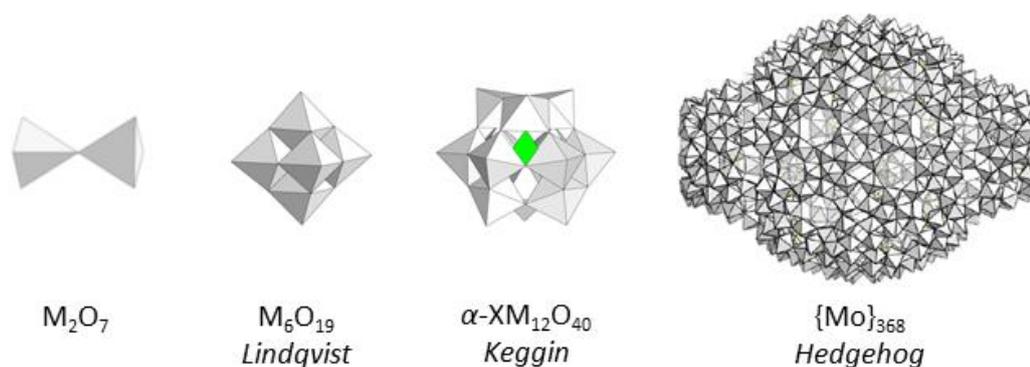


Figura 1. Diversidad estructural en POMs. Ejemplos de algunos de los POMs más representativos. Código de colores: $\{\text{MO}_x\}$, poliedro gris; $\{\text{XO}_n\}$ poliedro verde.

Existe una gran variedad de estructuras que van desde aniones simples de pequeño tamaño, como los aniones dimetalato $[M_2O_7]^{n-}$, hasta grandes clústeres aniónicos de tamaño comparable al de una proteína (Figura 1).

Los POMs están compuestos fundamentalmente por los primeros metales de transición generalmente de los grupos 5 y 6 (M, denominados metales *addenda*) en sus estados de oxidación más elevados. Normalmente son el V^V , el Mo^{VI} y el W^{VI} los que actúan como metales *addenda*, pero también pueden encontrarse casos en los que el Nb^V y el Ta^V se presenten como tal.⁸ La característica que les permite a estos metales la formación de este tipo de clústeres es una combinación favorable de carga y radio iónico, además de poseer orbitales *d* accesibles y vacíos para la formación de enlaces π M–O mediante retrodonación electrónica.

Estructuralmente, los POMs están formados mediante condensación ácida de unidades poliédricas MO_x (Figura 2), donde el número de coordinación de los centros metálicos oscila entre 4 y 7, siendo 6 (coordinación octaédrica) el más común. La condensación de unidades $\{MO_6\}$ tiene lugar mediante compartición de vértices o aristas, y excepcionalmente caras, de tal manera que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir por cada octaedro, minimizando así el fuerte efecto *trans* de los enlaces terminales M–O que favorece la disociación del clúster (Principio de Lipscomb).⁹

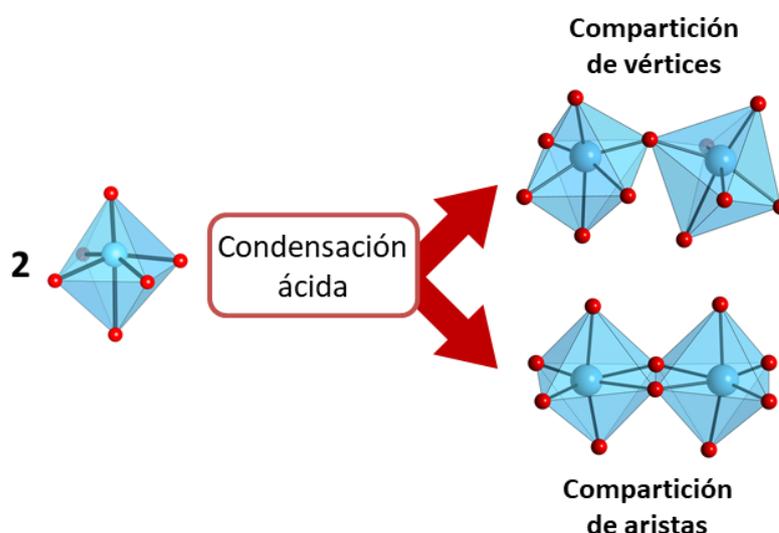


Figura 2. Representación de dos de los posibles modos de unión entre unidades octaédricas $\{MO_6\}$ mediante condensación ácida.

Existen varias características comunes dentro de los POMs, entre las que se encuentran:¹⁰

1. Son estructuras de gran tamaño y simetría que normalmente poseen cargas elevadas y muestran estabilidad térmica y en disolución
2. La formación de POMs es muy sensible respecto a la concentración de los reactivos, el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la presencia de contraiones en el medio que estabilicen la estructura a nivel supramolecular.
3. A un pH determinado, es muy común encontrar varias especies de POMs coexistentes en disolución.
4. Las especies que contienen contraiones alcalinos tienden a ser solubles en un medio acuoso, mientras que las especies con contraiones orgánicos son más solubles en disolventes de su misma naturaleza.
5. Los POMs se pueden emplear como ligandos inorgánicos gracias a su capacidad para coordinar cationes, aniones o moléculas neutras a través de los oxígenos terminales localizados en la superficie.

1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS POLIOXOMETALATOS

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

A. Isopolioxometalatos (iso-POMs)

De fórmula general $[M_mO_y]^{q-}$, están constituidos únicamente por metal y oxígeno. Las estructuras de la mayoría de los iso-POMs derivan del anión decametalato, $[M_{10}O_{28}]^{q-}$ a través de la eliminación de unidades octaédricas. Entre las muchas estructuras derivadas de este polianión cabe destacar el heptametalato M_7O_{24} , el octametalato β - M_8O_{26} , o el hexametalato tipo Lindqvist M_6O_{19} . Este grupo también incluye algunas estructuras no derivadas del decametalato, como los vanadatos formados por unidades tetraédricas VO_4 , que pueden ser cíclicos (p.ej. tetravanadato $[V_4O_{12}]^{4-}$) o lineales (p.ej. metavanadato polimérico $(VO_3)_n^{m-}$) (Figura 3).

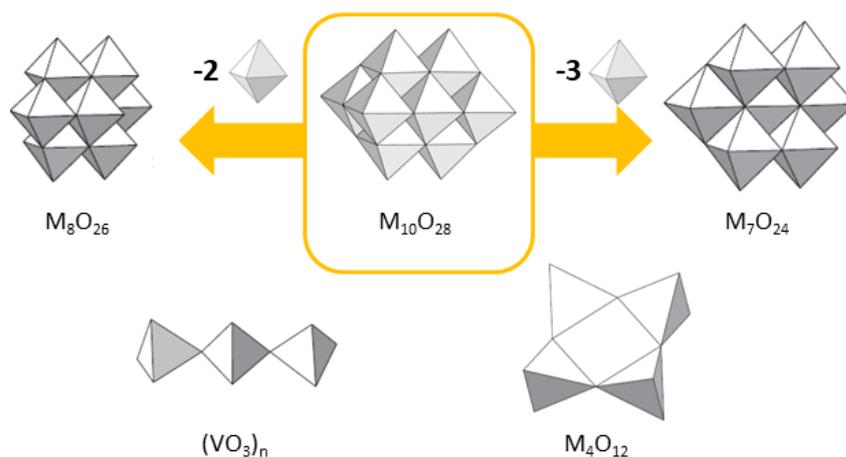


Figura 3. Estructuras de iso-POMs derivados del anión decametalato $[M_{10}O_{28}]^{n-}$ y vanadatos poliméricos y cíclicos.

B. Heteropolioxometalatos (hetero-POMs)

De fórmula general $[X_xM_mO_y]^q$, además de metal y oxígeno se introducen a la estructura del polianión elementos adicionales que actúan como heteroátomo (X). Para el heteroátomo X no existen restricciones respecto a su naturaleza, exceptuando los gases nobles, por lo que se conocen alrededor de 70 elementos que pueden desempeñar esta función. Debido a su gran estabilidad en disolución, este grupo es el más explorado en la química de POMs y dentro de él encontramos algunos ejemplos representativos como el anión tipo Anderson-Evans $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (X = metales de la primera serie de transición); el anión tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V); o el anión Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (X = generalmente átomos del grupo 15) (Figura 4).

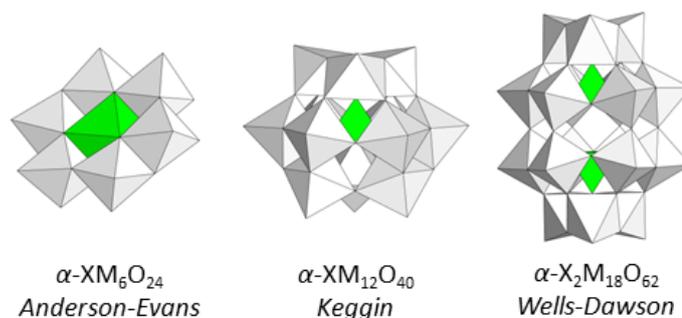


Figura 4. Estructuras de los heteropolianiones tipo Anderson-Evans ($\alpha-XM_6O_{24}$), Keggin ($\alpha-XM_{12}O_{40}$), y Wells-Dawson ($\alpha-X_2M_{18}O_{62}$).

1.2. ISOPOLIOXOVANADATOS

Debido a que este trabajo se centra en la descripción de éste tipo de compuestos de vanadio, se les dedica de forma exclusiva este apartado.

El óxido de vanadio (V) presenta un comportamiento anfótero en disolución acuosa, dado que en medio básico se disuelve dando lugar a aniones vanadato, mientras que en medio ácido tiene mayor tendencia a formar aniones decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, y a un pH muy ácido ($\text{pH} < 1$) se encuentra como especie predominante el catión VO_2^+ . En un intervalo intermedio de pH se pueden encontrar una gran variedad de especies de V (V) en disolución, tal y como se observa en el diagrama de distribución de especies en función del pH para el V (V) (Figura 5).¹¹

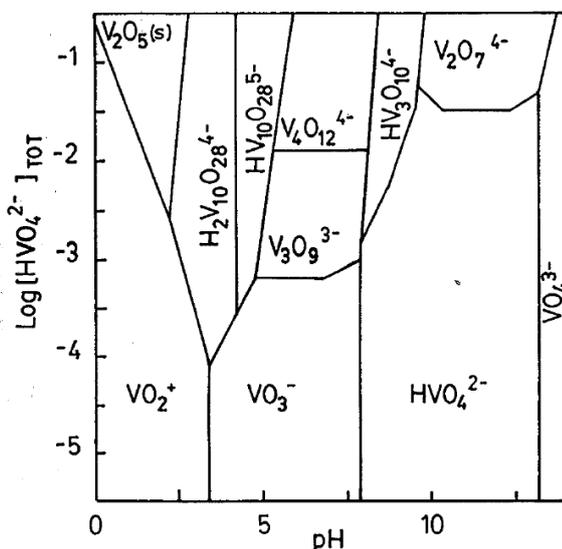


Figura 5. Diagrama de predominancia de las especies de V (V) en disolución acuosa en función del pH y la concentración total de V (V).

La condensación de unidades vanadato tetraédricas VO_4^{3-} predominantes a pH básico da lugar a especies de baja nuclearidad, como los pirovanadatos diméricos $V_2O_7^{4-}$, o los ciclo-tetranvanadatos tetraméricos $V_4O_{12}^{4-}$ a medida que disminuye el pH del medio, así como especies poliméricas, como el metavanadato $(VO_3)^{\infty-}$. Si el pH desciende aún más, el número de coordinación del vanadio aumenta de 4 a 6 (coordinación octaédrica), formando el anión decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y sus análogos protonados $[H_nV_{10}O_{28}]^{6-n}$ mediante condensación de los octaedros formados. La estructura de estos aniones se ha estudiado en profundidad, y se han aislado estas

estructuras con distintos cationes en el medio de reacción.¹² En la Figura 6 se presenta un diagrama de las especies predominantes de isopolioxovanadatos que se pueden encontrar en disolución acuosa en función del pH.

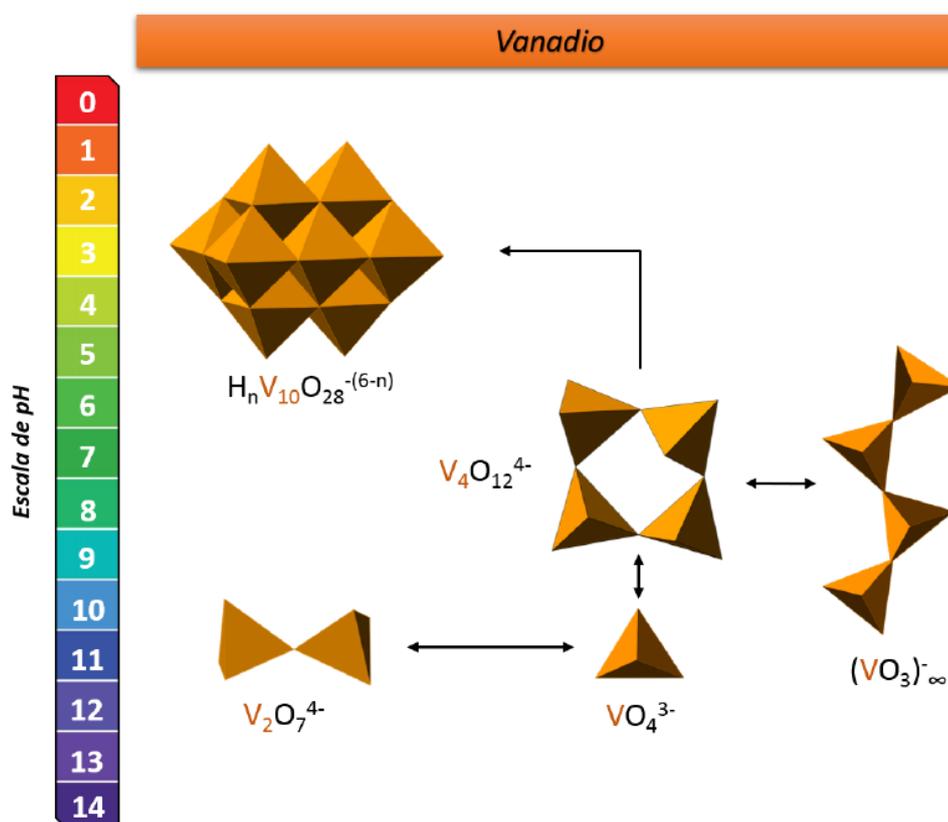


Figura 6. Diagrama de equilibrio químico entre diversas especies de isopolioxovanadatos predominantes en disolución acuosa en función del pH.

1.3. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA EN POLIOXOMETALATOS

La funcionalización con grupos orgánicos de POMs es uno de los campos más activos y prometedores dentro de la química de polioxometalatos. Esto se debe a que los híbridos resultantes se han identificado como factores clave para la incorporación de este tipo de compuestos en distintos materiales, como polímeros o nanotubos de carbono, así como para su interacción con superficies o nanopartículas metálicas, dando lugar a nuevos materiales multifuncionales.^{13,14} Las aproximaciones de funcionalización de POMs con grupos orgánicos más destacadas se describen a continuación.

1.3.1. Funcionalización con organoderivados del bloque p

Este método consiste en la combinación de organoderivados del bloque p, tales como organosililos, -germanilos, -fosforilos o -estannilos con polioxowolframatos lacunarios de estructura tipo Keggin,^{15,16} previamente generados mediante eliminación variable de octaedros, y que por tanto contienen vacantes estructurales en el esqueleto del POM. El carácter nucleófilo de los oxígenos superficiales localizados que delimitan la vacante del polianión aumenta, y por lo tanto, la reacción con grupos electrófilos se ve favorecida.

En la Figura 7 se presentan algunos ejemplos de compuestos híbridos obtenidos mediante esta vía de derivatización orgánica.

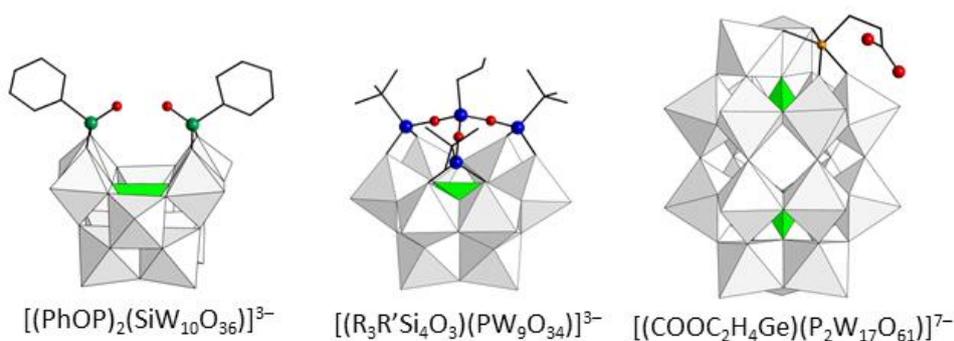


Figura 7. Compuestos híbridos obtenidos mediante funcionalización con organoderivados del bloque p. Código de colores para los átomos de los compuestos organoderivados: Sn, verde; Si, azul; Ge, naranja. (PhOP=fenilfosfonato)

1.3.2. Coordinación de complejos metalorgánicos a los oxígenos superficiales

La síntesis de compuestos híbridos mediante la coordinación de complejos de metales *d* en la superficie de los POM es uno de los métodos de funcionalización más empleados, ya que permite incorporar centros con actividad magnética y catalítica al sistema.^{17,18} Llevar a cabo este tipo de funcionalización puede dar lugar a POMs híbridos moleculares o estructuras extendidas, donde el complejo metalorgánico se coordina simultáneamente a más de un polianión, en función de la naturaleza del ligando orgánico que se emplee y del centro metálico del complejo.

En la Figura 8 se pueden observar algunas estructuras de POMs híbridos con complejos metalorgánicos soportados, obtenidos con esta metodología de funcionalización.

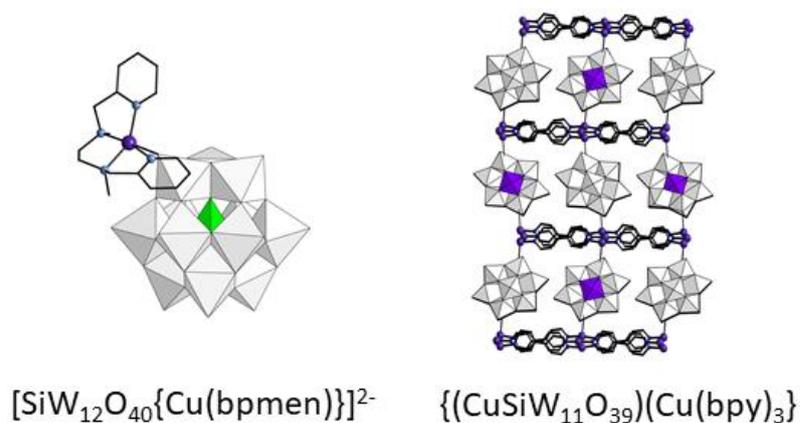


Figura 8. Ejemplos de estructuras moleculares discretas y extendidas de polianiones con complejos metalorgánicos soportados. Código de colores: $\{\text{CuO}_6\}$ poliedro morado, Cu, morado, N, azul. (bpmen, [N,N'-bis(6-R-2-piridilmetil)-1,2-diaminoetano]; bpy, 4,4-bipiridina

1.3.3. Coordinación de ligandos orgánicos a POMs con centros metálicos 3d/4f accesibles

La incorporación de metales de transición o lantánidos en posiciones vacantes de polioxometalatos lacunarios es un apartado muy estudiado dentro de la química de POMs. Si estos metales de transición o lantánidos se encuentran accesibles en la estructura, es posible llevar a cabo la funcionalización con ligandos orgánicos mediante química de coordinación clásica.^{19,20} Existen tres métodos principales para la funcionalización de este tipo de polianiones:

- I. Mediante reemplazo de moléculas de disolvente lábiles unidas al centro metálico accesible por el ligando orgánico.
- II. Adición de complejos metálicos sobre POMs lacunarios.
- III. Procedimientos de un solo paso (reacciones multicomponente) donde se mezclan simultáneamente wolframato sódico, una fuente del heteroátomo (Si, Ge, ...), una fuente del metal 3d/4f y el ligando orgánico.

En la Figura 9 se pueden encontrar algunos POMs funcionalizados con esta metodología.

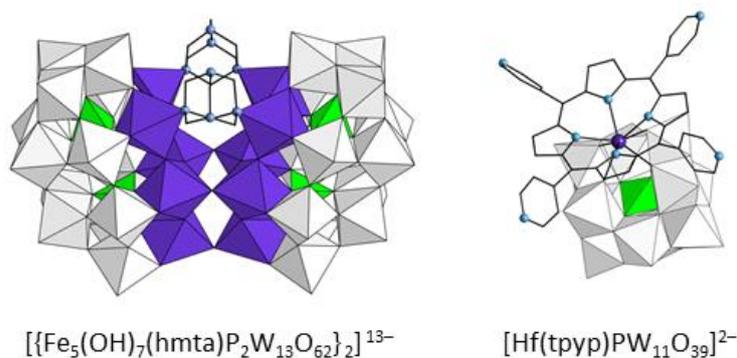


Figura 9. Estructura de POMs funcionalizados con ligandos orgánicos unidos a metales 3d/4f. Código de colores: {FeO₆}, poliedro morado; N, azul; Hf, morado. (hmta, hexameten-tetraamina; tpyp, meso-tetra-(4-piridil)-porfirina).

1.3.4. Sustitución de oxígenos superficiales por ligandos N-/O-dadores

Este método consiste en la unión covalente de grupos orgánicos al esqueleto del POM mediante el reemplazo de átomos de O superficiales con ligandos N- u O-dadores. El ejemplo más representativo de esta estrategia de funcionalización se basa en la unión de ligandos tripodales de tipo tris-alcóxido sobre POMs de tipo Anderson-Evans,²¹ de fórmula $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ (Figura 10). Una de las ventajas de este método es la versatilidad que presentan los ligandos tris-alcoxo, ya que puede ser previamente incorporado un grupo de interés (grupos fluoróforos, cadenas largas de carbono, ...) sobre el ligando para posteriormente ser anclado al POM²², o bien, puede funcionalizarse un polioxometalato con un ligando trisalcoxo que contenga un grupo funcional reactivo, como por ejemplo un grupo amino, y post-funcionalizar el POM híbrido mediante reacción orgánica.²³ Mediante esta estrategia se ha logrado dotar a polioxomolibdatos de tipo Anderson-Evans con propiedades fotocromáticas, fotocatalíticas y magnéticas y actividad biomédica.²¹

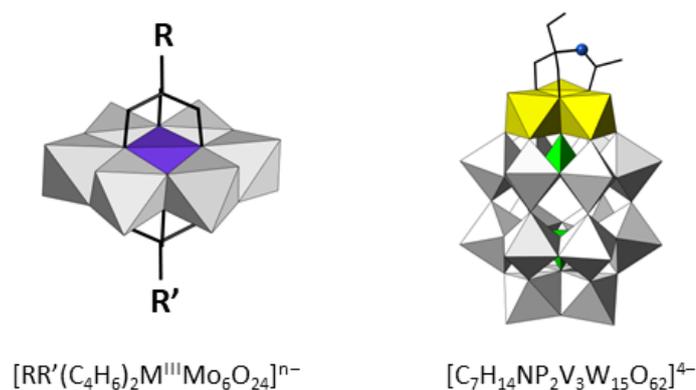


Figura 10. POMs híbridos (Anderson-Evans a la izquierda y Dawson-Wells a la derecha) funcionalizados con ligandos tripodales tipo tris-alcoxo.

El método clásico para la obtención de este tipo de estructuras híbridas consiste en la reacción del polianión apropiado con el ligando tris-alcoxo bajo condiciones de reflujo en un disolvente orgánico.²¹ Sin embargo, recientemente se han obtenido los primeros resultados satisfactorios llevándolas a cabo en medio acuoso.^{25,26}

Más allá de los citados heteropolioxomolibdatos, la funcionalización de especies de wolframio y vanadio mediante este método es mucho más escasa. Hasta ahora, el único método para llevar a cabo la funcionalización de polioxowolframatos consistía en sustituir un trímero W_3O_{13} del polianión de tipo Wells-Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]$ por un nuevo trímero V_3O_{13} , y después funcionalizar el POM de fórmula $[P_2V_3W_{15}O_{62}]$ con el ligando tripodal (Los O de los polioxowolframatos son menos básicos y resulta más difícil su protonación para dar lugar a la condensación).²⁴ Sin embargo, muy recientemente se ha publicado el primer ejemplo de funcionalización empleando esta metodología de un polioxowolframato de tipo Anderson-Evans.²⁷ Para polioxovanadatos, la base de datos cristalográfica CSD (Cambridge Structural Database)²⁸ solo contempla 50 casos con estructuras derivatizadas con ligandos tris-alcoxo. Los resultados de la búsqueda realizada en la CSD de hexavanadatos y decavanadatos (con vanadio en su máximo estado de oxidación V(V), reducidos a V(IV), o de valencia mixta) funcionalizados con ligandos tripodales se muestran en la Tabla 1. En ellos se observan las siguientes apreciaciones:

- Las estructuras contienen de 2 a 5 grupos tris-alcoxo, con variedad respecto al grupo terminal del ligando (-CH₃, -CH₂OR, -NHR, -NO₂, ...), siendo 2 el número de grupos tris-alcoxo anclados a la estructura que más se repite (40 casos).
- En el 80% de los casos la reacción se ha dado en medio orgánico.
- Solo existen 33 estructuras de clústeres basados exclusivamente en V(V), todas ellas pertenecientes hexavanadatos (V₆).
- Todos los decavanadatos (V₁₀) encontrados presentan valencia mixta o reducida.
- Únicamente existe un ejemplo de POM funcionalizado de V(V) realizado en medio acuoso (GIFRUK).²⁹
- Todos los casos en los que el polianión aparece funcionalizado con 3 o más ligandos se han obtenido en condiciones hidrotermales.

Tabla 1. Búsqueda estructural de isopolivanadatos y homólogos de valencia mixta o reducida funcionalizados con ligandos de tipo trisalcoxo. Medio: orgánico (org), acuoso (ac), hidrotermal (ht); V(V)/V(IV) hace referencia al estado de oxidación de los átomos de vanadio en la estructura; nF (nº de ligandos tripodales unidos a la estructura); V6, clústeres hexavanadato; V10, clústeres decavanadato.

tris-CH3				tris-CRx				tris-CH2OR			
Clúster	V(V) / V(IV)	medio	Código CSD	Clúster	V(V) / V(IV)	medio	Código CSD	Clúster	V(V) / V(IV)	medio	Código CSD
V6-2F	V(V)	org	KURBII	V6-4F	V(IV)	ac (ht)	JOXCOO	V6-2F	V(V)	org	EGEMUZ
V6-2F	V(IV)	org	KURBUU	V10-4F	V(IV)	ac (ht)	KOSMOU	V6-2F	V(V)	org	EMIFEM
V6-2F	V(V)	org	PAGSOF	V10-4F	mixto	ac (ht)	SUJNAM	V6-2F	V(V)	org	GIFROE
V6-2F	mixto	org	PAGSUL	V10-4F	mixto	ac (ht)	SUJNIU	V6-2F	V(V)	ac	GIFRUK
V6-2F	V(IV)	org	PAGTAS	V10-4F	V(IV)	ac (ht)	PAGMUF	V6-2F	V(V)	org	MAGZAY
V6-2F	V(V)	org	SAJWEH					V6-2F	V(V)	org	MAGZEC
V6-2F	V(V)	org	VERDEB					V6-2F	V(V)	org	MAGZIG
V6-3F	V(IV)	ac (ht)	HAHMEI					V6-2F	V(V)	org	MAGZOM
V6-3F	mixto	ac (ht)	JOXCII					V6-2F	V(V)	org	OQETOU
V10-4F	mixto	ac (ht)	SUJNOA					V6-2F	V(V)	org	OQETUA
V10-5F	V(IV)	ac (ht)	PAGNAM					V6-2F	V(V)	org	VERDIF
								V6-2F	V(IV)	org	ZEVLUH
								V6-2F	mixto	org	ZEVMAO
								V6-2F	mixto	org	ZEVMES
								V10-4F	V(IV)	ac (ht)	SUJMUF
tris-NH2				tris-NHR				tris-NO2			
Clúster	V(V) / V(IV)	medio	Código CSD	Clúster	V(V) / V(IV)	medio	Código CSD	Clúster	V(V) / V(IV)	medio	Código CSD
V6-2F	V(V)	org	SAJWIL	V6-2F	V(V)	org	EGENEK	V6-2F	mixto	org	KURBOO
V6-2F	V(V)	org	WAGTAC	V6-2F	V(V)	org	GOPQUZ	V6-2F	V(V)	org	VERDAX
				V6-2F	V(V)	org	INEMEV				
				V6-2F	V(V)	org	KURBEE				
				V6-2F	V(V)	org	LOFVUY				
				V6-2F	V(V)	org	NEMDEP				
				V6-2F	V(V)	org	NEMDIT				
				V6-2F	V(V)	org	NEMDOZ				
				V6-2F	V(V)	org	NEMDUF				
				V6-2F	V(V)	org	NEMFAN				
				V6-2F	V(V)	org	SAJWOR				
				V6-2F	V(V)	org	SAMMOK				
				V6-2F	V(V)	org	UCOTEN				
				V6-2F	V(V)	org	WAFVUW				
				V6-2F	V(V)	org	WAGSUV				

1.4. OBJETIVO DEL TRABAJO

Este proyecto se encuentra dentro de una de las líneas de investigación del grupo consolidado de GV “MOF-POM” 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 síntesis y caracterización de nuevos materiales híbridos basados en la funcionalización orgánica de POMs.

Este nuevo estudio se basa en observar la reactividad en disolución acuosa de vanadatos a pH variable, de tal manera que éstos condensen dando lugar a estructuras de mayor nuclearidad, cuando sobre ella se añaden ligandos de tipo tris-alcoxo. El anclaje de este tipo de ligandos orgánicos a la superficie de POMs clásicos con posibilidad de ser post-funcionalizados podría dar lugar a nuevos compuestos con distintas propiedades y reactividad, con aplicaciones en campos como catálisis, fotoluminiscencia o biomedicina.

Los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

- 1. Funcionalización de polioxovanadatos con ligandos tripodales de tipo tris-alcoxo, empleando disoluciones de vanadatos en medio ácido a distintos valores de pH (1-5) y el ligando tripodal 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano como modelo, y monitorización de los resultados mediante espectroscopía FT-IR y PXRD.**
- 2. Caracterización química y estructural de las especies puras obtenidas y estudio de estabilidad en disolución de las mismas.**

En este trabajo se describen y caracterizan dos nuevos compuestos aislados a diferente pH, que son: $\text{Na}_4[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{V}_7\text{O}_{19}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})((\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**). El interés de este estudio se basa en que la reactividad de este ligando modelo sobre polioxovanadatos puede suponer un punto de partida en el estudio de reactividad de ligandos de tipo tris-alcoxo sobre estos compuestos en disolución acuosa, ya que ligandos análogos a este podrían tener una reactividad similar.

Respecto a los objetivos académicos en este trabajo, se pueden destacar el uso de bases de datos estructurales y bibliográficas, el manejo a la hora de leer y escribir textos científicos y la capacidad de trabajo en equipo en un laboratorio de investigación.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS

Procedimiento sintético general: Se disuelven 0.512 g de NaVO_3 (4.2 mmol) en 25 mL de agua a temperatura ambiente. Se ajusta el pH de la disolución empleando HCl 1M al pH deseado y sobre ella se añaden 0.240 g del ligando *tris* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (2 mmol) con agitación constante, reajustando el pH tras su adición. Una vez disuelto el ligando, la disolución se calienta a reflujo con agitación durante 3h y se le añaden 0.550 g de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (5 mmol) en caliente. La disolución se deja atemperar, se filtra y se deja evaporar en un cristizador abierto, obteniendo monocristales de **1** a pH = 5 y de **2** a pH = 2. A pH 3 y pH 4 se obtiene un polvo policristalino identificado como una fase impura distinta de **1** y **2** que contiene en su estructura el ligando *tris*, y a pH 1 no se obtiene ningún residuo sólido identificable.

$\text{Na}_4[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (1**):** Al cabo de 10 días se observa la aparición de cristales con un color naranja oscuro intenso. Rendimiento: 310 mg (48% basado en V). FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 1485 (f), 1454 (d), 1413 (d), 1384 (d), 1286 (d), 968 (F), 850 (F), 829 (f), 764 (f), 603 (f), 553 (f), 513 (m), 453 (m).

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{V}_7\text{O}_{19}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})((\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2**):** Tras 7 días se observa la aparición de pequeños cristales de color naranja claro. Rendimiento: 122 mg (28% basado en V). FTIR (KBr): ν (cm^{-1}) = 1487 (f), 1450 (d), 1396 (d), 1288 (d), 1209 (d), 1126 (m), 1038 (f), 991 (f), 952 (F), 924 (f), 806 (f), 729 (f), 669 (f), 611 (f), 590 (f), 499 (f), 474 (f), 420 (f). $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, D_2O): δ = 0.88 (3H, s, C— CH_3), 3.25 (24H, s, N— CH_3), 4.98 (6H, s, — CH_2 — O_{POM}).

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los análisis termogravimétricos (TGA) y de espectroscopía FT-IR se llevaron a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Las medidas de difracción de rayos X (SC-XRD y PXRD) y los análisis de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) han sido llevados a cabo en los servicios generales SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

2.2.1. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR se han medido en un espectrofotómetro Shimadzu FT-IR 4800S, y los datos se han manipulado con ayuda del programa IR Solutions. Todas las medidas se han llevado a cabo empleando una resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, y una acumulación de 20 barridos para cada compuesto. Las muestras se han medido en pastillas prensadas de cada muestra cristalina pulverizada en una matriz de KBr. La intensidad de las señales se han descrito como muy fuerte (F), fuerte (f), media (m) y débil (d).

2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851^e bajo un flujo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de aire sintético desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} .

2.2.3. Difracción de rayos X en monocristal (SC-XRD)

Los datos de intensidad se han recogido a $100(2)\text{ K}$ en un difractómetro Agilent SuperNova con radiación Mo-K α monocromática ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$) y un detector Eos CCD para ambos compuestos. La recolección de datos, la determinación de la celda unidad y las integraciones de los datos de intensidad se han realizado empleando el programa CrysAlis Pro.³⁰ Las estructuras han sido resueltas empleando el programa OLEX2-v1.2³¹ y refinadas con el método de matriz completa mediante mínimos cuadrados empleando el programa SHELXL-97.^{32,33}

2.2.4. Difracción de rayos X en polvo (P-XRD)

Los patrones de difracción se han medido desde $2\theta = 4 - 60^\circ$ (0.02606° como tamaño de paso, a 30s cada paso), empleando un difractómetro Philips X'PERT PRO con radiación Cu K α monocromática ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

2.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (^1H -RMN)

Los espectros se han medido en un espectrómetro Bruker AC-500 (500 MHz) (Bruker, Karlsruhe, Germany). Los espectros se referenciaron externamente a tetrametilsilano a través del disolvente protonado residual. Todos los desplazamientos químicos (δ) se representan en partes por millón (ppm). Para el disolvente D₂O, el desplazamiento químico se ha establecido en 4.79 ppm.³⁴

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CONSIDERACIONES SINTÉTICAS

Se ha evaluado el efecto del pH en la reacción entre la disolución de polioxovanadatos, el ligando tripodal CH₃C(CH₂OH)₃ (*tris*) y el catión tetrametilamonio (TMA) a pH ácido (1-5) adaptando el procedimiento llevado a cabo para la funcionalización orgánica de polioxometalatos de tipo Anderson-Evans con ligandos del mismo tipo.²⁶ Las muestras sólidas obtenidas se han analizado mediante espectroscopía FT-IR y difracción de rayos X en polvo, con el fin de identificar la presencia del ligando en la muestra, así como hacer una aproximación de la identidad del polioxometalato obtenido.

El estudio se centró en primer lugar en la reacción a pH=5 (**1**) donde se obtuvo una muestra pura en forma de monocristal. La funcionalización del polivanadato no tuvo lugar en este caso de acuerdo con el espectro FT-IR debido a la ausencia de la banda de ν (C-O) ($1000-1250 \text{ cm}^{-1}$) característica del ligando *tris*. La identificación de las unidades decavanadato y TMA se pudo realizar analizando en primera instancia el espectro FT-IR (Figura 11), hecho que fue corroborado mediante el análisis de los datos obtenidos mediante SC-XRD. En el espectro se destacan dos partes claramente

diferenciadas para el compuesto obtenido a pH=5. Por encima de 1200 cm^{-1} el espectro presenta una región orgánica con 4 bandas correspondientes a la tensión de los enlaces C-N (ν C-N) y la flexión de los grupos CH_3 (δ CH_3) del catión tetrametilamonio (TMA). Por debajo de 1200 cm^{-1} se encuentra la región del POM, donde se pueden observar las bandas de ν (V-O_t) a 968 cm^{-1} , de ν_{as} (V-O_μ) a 850 y 763 cm^{-1} , de ν_s (V-O_μ) a 605 y 515 cm^{-1} , y de δ (V-O_μ) a 455 y 401 cm^{-1} , características del polianión $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V10).¹²

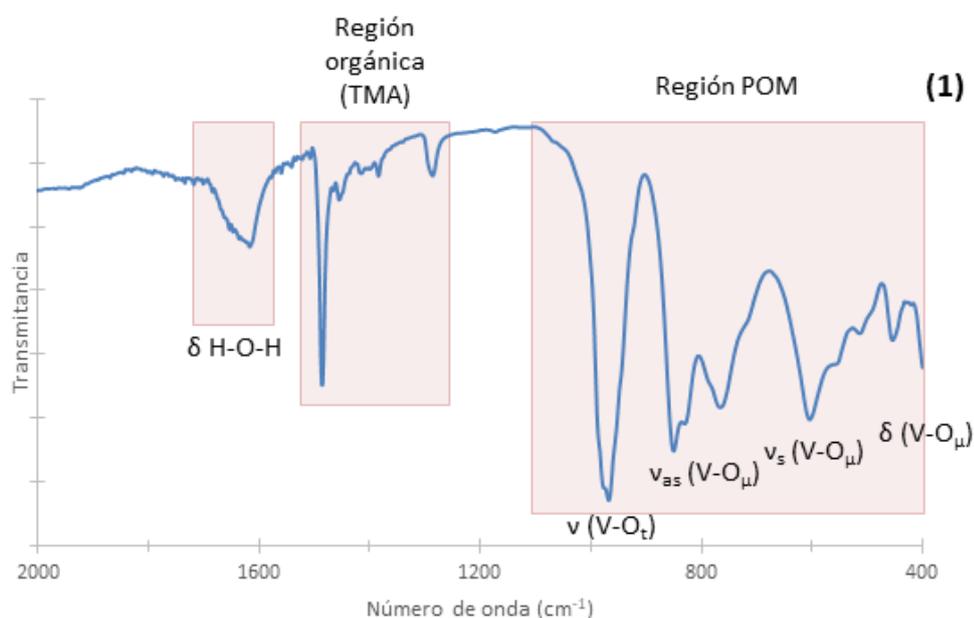


Figura 11. Espectro FT-IR del compuesto 1, indicando las regiones del espectro características de este compuesto. (O_t , oxígeno terminal; O_μ , oxígeno puente; δ , flexión; ν , tensión)

Siguiendo la misma metodología de síntesis se completó el estudio del efecto del pH en la reacción del ligando *tris* sobre polioxovanadatos, consiguiendo obtener una nueva fase pura a pH=2 (**2**). En este caso, de acuerdo con los resultados del espectro FT-IR, la presencia del ligando *tris* en la muestra si tiene lugar, además de la unidad TMA, también presente.

En el espectro FT-IR de la muestra obtenida a pH=2 (Figura 12) también se aprecian dos regiones. Por encima de 1250 cm^{-1} se presenta una región donde pueden encontrarse las bandas de ν (C-N) y δ (CH_3), correspondientes al catión

tetrametilamonio (TMA), así como al grupo metilo del ligando tripodal. En la zona intermedia entre 1250 y 1000 cm^{-1} se encuentra la región donde aparecen las bandas características del ligando tripodal, a 1209 y 1126 cm^{-1} las de δ ($-\text{CH}_2-$) y a 1040 cm^{-1} la banda correspondiente a la ν (C-O). Por debajo de 1200 cm^{-1} se encuentra la región del POM, donde se pueden observar cuatro sub-zonas con bandas a 989, 952 y 924 cm^{-1} casi solapadas, a 804 y 729 cm^{-1} , a 611 y 586 cm^{-1} casi solapadas en forma de banda ancha, y una última a 420 cm^{-1} .

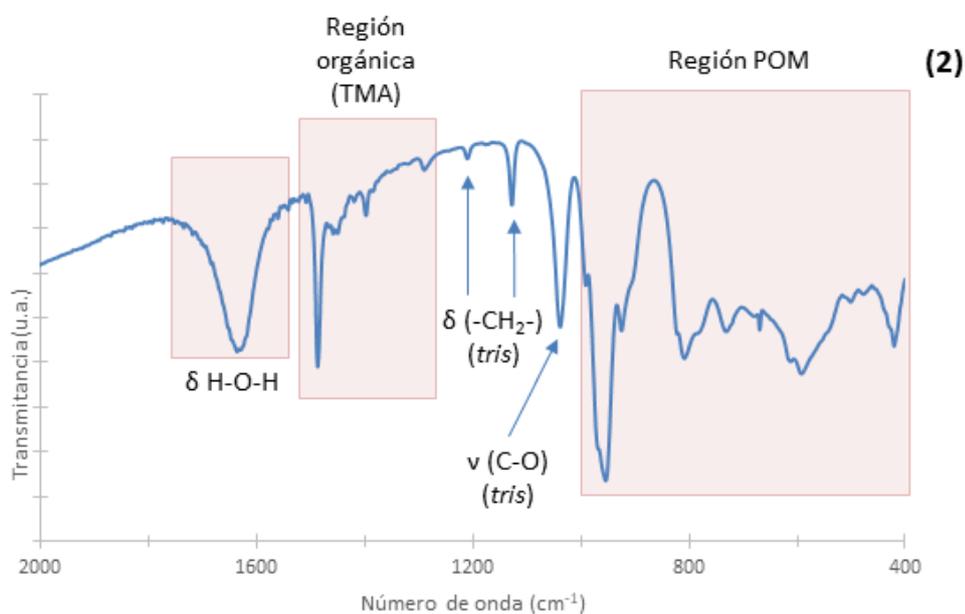


Figura 12. Espectro FT-IR del compuesto **2**, indicando las regiones del espectro características de este compuesto (δ , flexión; ν , tensión)

Como puede observarse, las bandas de la región del POM de **2** no coinciden con las de **1**, por lo que se dedujo que la estructura del POM obtenido a $\text{pH}=2$ no correspondía a un decavanadato. De igual manera, se comparó el espectro FT-IR de **2** con el de hexavanadatos de tipo Lindqvist funcionalizados con el mismo tipo de ligando³⁵, resultando que tampoco coincidían las bandas del polianión. La caracterización estructural del polianión de **2** se realizó posteriormente mediante difracción de rayos X sobre monocristal.

A pH=3 y pH=4 se obtuvieron muestras en forma de polvo policristalino, y sobre ellas se realizó un estudio preliminar de espectroscopía FT-IR a modo comparativo para observar si se correspondía con alguno de los compuestos **1** y **2**, así como observar si la funcionalización había tenido lugar. El espectro obtenido para ambas muestras (Figura 13) es muy similar entre sí, observando la banda característica del ligando *tris* de ν (C-O) a 1050 cm^{-1} . Los espectros de estas muestras tienen cierta similitud con el de **2** obtenido a pH=2, donde la funcionalización del ligando *tris* ha tenido lugar pero se observa un desplazamiento de aproximadamente 10 cm^{-1} en la banda de ν (C-O) respecto a **2**. Sin embargo, la región del espectro perteneciente a las bandas del polianión no presenta la misma forma que para **2**, por lo que cabría esperar que la estructura del POM no sea la misma y por lo tanto, se corresponda con una fase distinta.

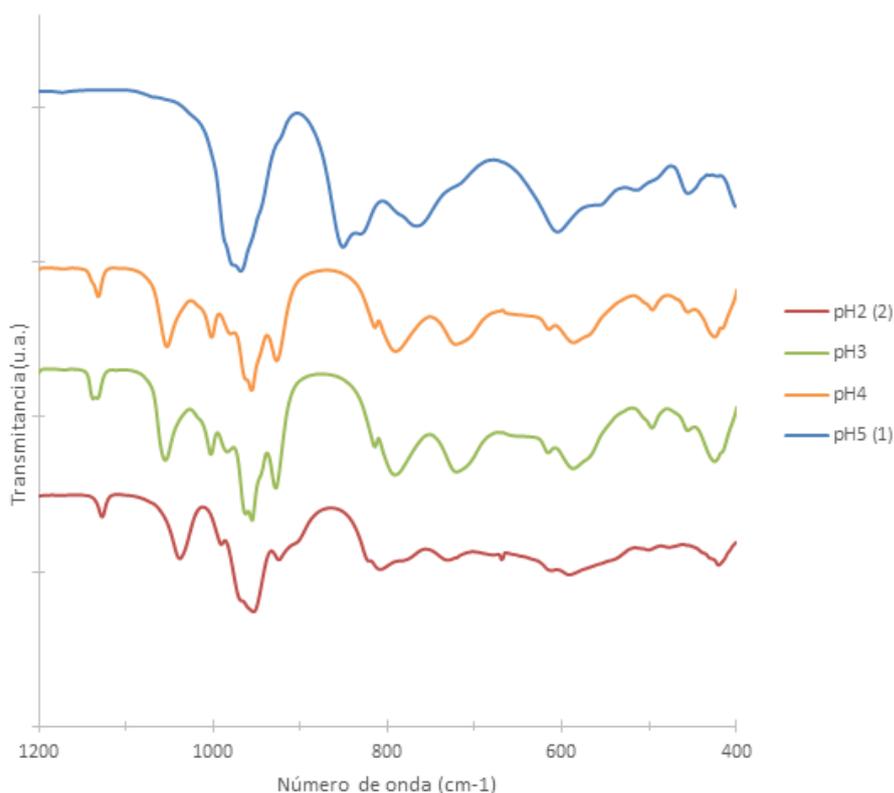


Figura 13. Espectro FT-IR de las muestras obtenidas a pH 3 y 4 y su comparación con los espectros de los compuestos **1** y **2**, obtenidos a pH 5 y 2 respectivamente.

Para comprobar si las muestras obtenidas a pH 3 y 4 tenían alguna similitud estructural con la obtenida a pH=2, se realizó un estudio comparativo de difracción de rayos X en polvo de estas muestras con el espectro simulado de la estructura del compuesto **2**, obtenida y resuelta mediante difracción de rayos X en monocristal (Ver sección 3.3) para **2** (Figura 14). El espectro simulado se generó a partir de los datos de SC-XRD con ayuda del programa Mercury® 3.9.³⁶

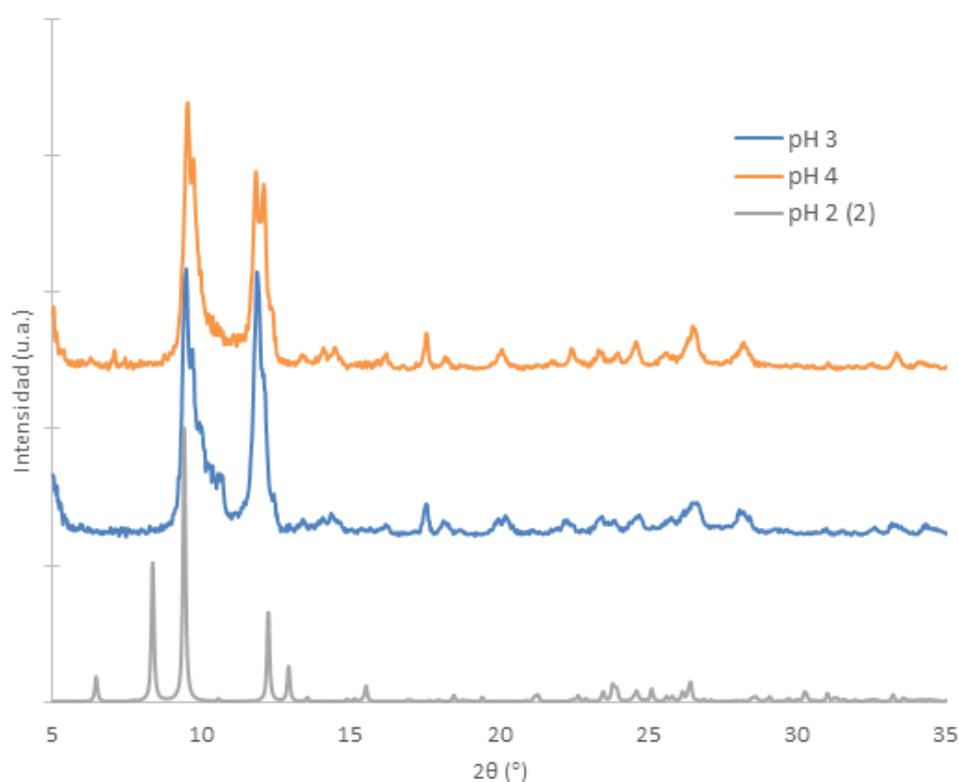


Figura 14. Difractogramas de las muestras obtenidas a pH 3 y 4 y su comparación con el difractograma simulado a partir de la estructura del compuesto **2**.

Los difractogramas de las muestras obtenidas a pH=3 y pH=4 son muy similares entre sí, y si se comparan los difractogramas de ambas muestras con el difractograma simulado de **2** se observa que existe coincidencia en el pico más intenso a $2\theta=9.4$, pero la gran mayoría de los picos no son coincidentes. Esto se traduce, junto con los resultados obtenidos en los análisis mediante espectroscopía FT-IR, en la obtención de la misma fase, o mezcla de fases, impura a pH=3 y pH=4, que no coinciden con ninguno de los compuestos obtenidos a pH=2 y a pH=5.

3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica basada en la medida de la variación de la masa de una muestra introducida en un horno con atmósfera controlada donde la temperatura se aumenta gradualmente. En un gráfico se registra la pérdida de masa de la muestra a medida que aumenta la temperatura, obteniendo así de descomposición térmica de cada muestra. Las curvas de TGA realizadas para los compuestos **1** y **2** se encuentran representadas en la Figura 15.

La descomposición térmica del compuesto **1** tiene lugar en dos etapas. La primera corresponde a la deshidratación endotérmica completa del compuesto a través de una pérdida de masa del 23.0% y finaliza aproximadamente a 175 °C. Esta pérdida de masa corresponde a la pérdida de 20 moléculas de agua [masa calculada (%) para 20 moléculas de H₂O: 23.2]. La segunda etapa corresponde a la etapa exotérmica de combustión orgánica del catión tetrametilamonio junto con la descomposición del POM decavanadato y finaliza aproximadamente a 430 °C. La pérdida de masa en esta etapa es del 10.1% y se aproxima a la pérdida de dos unidades de tetrametilamonio [masa calculada (%) para 2 iones [(CH₃)₄N]⁺: 9.55]. La masa del residuo final producto de la descomposición del POM es del 66.9% y es comparable a una mezcla de NaVO₃ y V₂O₅ [masa calculada (%) para el residuo final Na₄V₁₀O₂₈: 67.7].

El análisis termogravimétrico del compuesto **2** muestra una descomposición térmica que se da en dos etapas. La primera etapa, de carácter endotérmico, muestra la eliminación de las moléculas de agua de hidratación del compuesto y finaliza a 125 °C. La pérdida de masa en esta etapa es del 8.4%, la cual se corresponde con las 5 moléculas de agua de hidratación del compuesto [masa calculada (%) para 5 moléculas de H₂O: 8.8]. La segunda etapa, identificada como exotérmica, es un tanto más compleja, ya que involucra la descomposición orgánica del ligando tripodal y del catión orgánico tetrametilamonio, así como la descomposición del POM. La pérdida de masa en esta etapa es del 28% y finaliza una vez alcanzados los 487 °C. La masa calculada para la parte orgánica del compuesto **2** y una molécula de agua estructural del POM corresponde con la pérdida de masa observada en esta etapa [masa calculada (%) para 2 iones [(CH₃)₄N]⁺, una molécula de ligando [(OCH₂)₃CCH₃] y una

molécula de H₂O:: 27.8]. La masa del residuo final que queda tras la descomposición del polianión es del 63.6% y se le atribuye un óxido, o mezcla de óxidos, sin identificar [masa calculada (%) para el residuo final V₇O₁₈: 63.2].

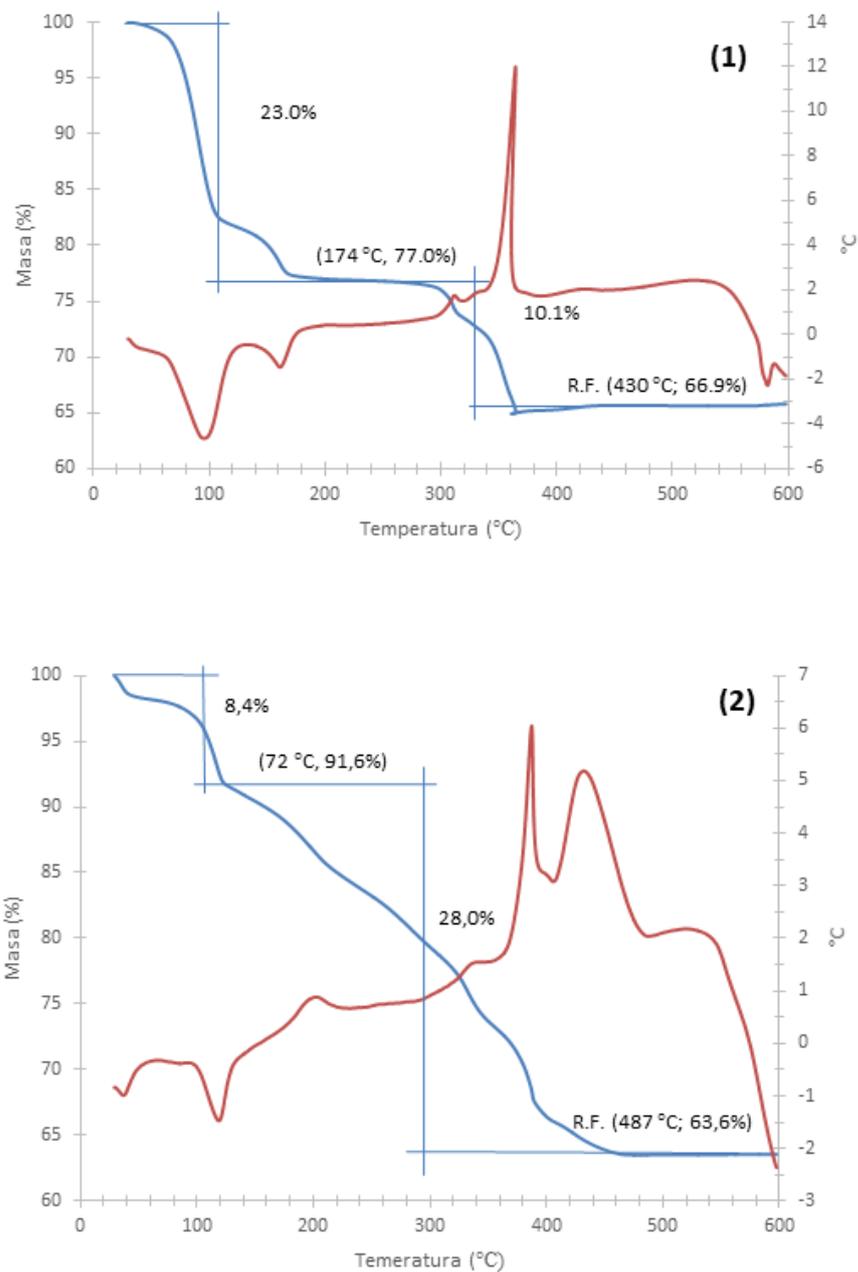


Figura 15. Curvas de TGA (azul) y DTA (rojo) para los compuestos 1 y 2. (R.F., Residuo final)

3.3. ESTRUCTURA CRISTALINA

En la Tabla 2 se resumen los datos cristalográficos obtenidos para los compuestos **1** y **2**.

Tabla 2. Datos cristalográficos para los compuestos 1 y 2.

	Compuesto 1	Compuesto 2
Fórmula	C ₈ H ₄₀ N ₂ Na ₄ O ₄₉ V ₁₀	C ₁₃ H ₄₇ N ₂ O ₂₇ V ₇
P. M. (g mol⁻¹)	1549.76	1020.11
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	Cmcm	P2 ₁ /c
a (Å)	9.89687(18)	14.38651(17)
b (Å)	20.1884(4)	21.1713(2)
c (Å)	25.7237(6)	11.98743(15)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	90.00	107.7444(13)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å³)	5139.66(18)	3477.44(7)
Z	4	4
D_{calc} (g cm⁻³)	2.003	1.948
μ (mm⁻¹)	1.884	1.897
Refl. totales	19681	30496
Refl. indep. (R_{int})	2569 (0.037)	6470 (0.031)
Refl. únicas [I>2σ(I)]	2092	5869
Parámetros	210	475
R(F)^a [I>2σ(I)]	0.036	0.025
wR(F²)^a [total]	0.047	0.065
GoF	1.058	1.055

$$^a R(F) = \sum || F_o - F_c || / \sum |F_o|; \omega R(F^2) = \{\sum[\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[\omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

El compuesto **1** cristaliza en el grupo espacial monoclínico $Cmcm$, y la unidad asimétrica contiene un anión decavanadato con simetría C_{2v} , tres cationes sodio (dos de ellos con factores de población 0.5), un catión tetrametilamonio con simetría C_s y 8.5 moléculas de agua desordenadas en 10 posiciones. Los iones sodio Na1 y Na2 presentan una coordinación octaédrica NaO_6 y están unidos al anión decavanadato a través de los oxígenos terminales O1 y O2, respectivamente, para formar la unidad estructural $[Na_3(H_2O)_{16}V_{10}O_{28}]^{3-}$ (Figura 16).

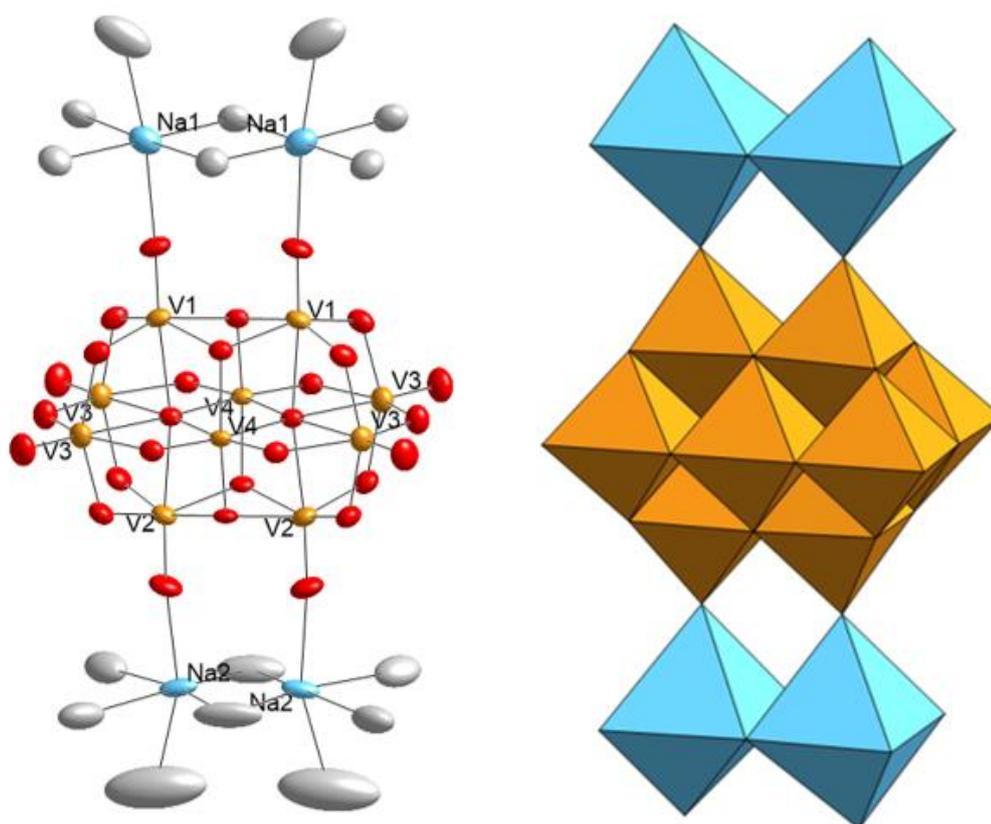


Figura 16. Estructura molecular del decavanadato con átomos de sodio coordinados del compuesto **1** representada con los modelos de elipsoides térmicos (izquierda) y poliédrico (derecha). Código de colores: V (naranja), Na (azul), O_{POM} (rojo), O_{H_2O} (gris).

En la Tabla 3 se presentan las distancias V-O encontradas para el compuesto 1.

Tabla 3. Distancias V-O (Å) encontradas para las unidades VO₆ de los polianiones de 1 y 2.

Compuesto 2						Compuesto 1			
V1		V2		V7		V1		V2	
O1	1.598(8)	O2	1.616(6)	O7A	1.629(7)	O1	1.612(3)	O2	1.606(4)
O14	1.936(3)	O24	1.808(2)	O7W	2.016(6)	O13	1.821(2)	O23	1.829(2)
O15	1.728(3)	O25	1.810(9)	O7B	1.626(8)	O13'	1.821(2)	O23'	1.829(2)
O17	1.929(1)	O26L	2.007(9)	O17	1.953(9)	O14	2.001(2)	O24	2.000(2)
O137	2.117(9)	O23L	2.045(5)	O137	2.256(8)	O14'	2.001(2)	O24'	2.000(2)
O12C	2.290(3)	O12C	2.215(3)	O367	2.285(1)	O12	2.240(3)	O12	2.238(3)

V4		V5				V3			
O4	1.627(9)	O5	1.595(7)			O3	1.606(3)		
O45	1.774(1)	O45	1.893(6)			O33	1.821(2)		
O14	1.990(8)	O15	1.952(5)			O13	1.870(2)		
O24	1.843(4)	O25	1.860(6)			O23	1.864(2)		
O34	2.034(8)	O56	1.917(9)			O34	2.051(2)		
O12C	2.213(5)	O12C	2.325(0)			O12	2.316(3)		

V3		V6				V4			
O3	1.601(1)	O6	1.605(3)			O34	1.696(2)		
O34	1.731(7)	O56	1.741(6)			O34'	1.696(2)		
O137	2.000(4)	O17	1.914(7)			O14	1.918(3)		
O23L	1.929(3)	O26L	1.945(7)			O24	1.915(3)		
O367	2.102(5)	O367	2.110(0)			O12	2.109(2)		
O12C	2.165(5)	O12C	2.225(9)			O12'	2.109(2)		

El empaquetamiento de estas unidades $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ en la estructura cristalina se da en forma de capas distribuidas en el plano yz, donde se da una secuencia de tipo ...ABAB... en la dirección del eje x dispuestas de forma antiparalela, donde las capas de tipo B se encuentran desplazadas medio parámetro *b* de la celda unidad respecto a las capas de tipo A en el eje y. Las capas están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno del tipo O_w-H_w...O_{POM}, donde los oxígenos dadores en el enlace pertenecen a las moléculas de agua de las esferas de coordinación de los iones Na1 y Na2, generando así una extensa red de enlaces de hidrógeno (Figura 17). Este tipo de enlaces tiene dos variantes: una en la que el oxígeno dador del enlace pertenece a la molécula de agua situada en la posición apical del octaedro de coordinación del Na y se une a los oxígenos puente ecuatoriales del POM; y otra más corta en la que

el oxígeno dador pertenece a las moléculas de agua de la esfera de coordinación del Na situadas en el plano ecuatorial del octaedro de coordinación del mismo y se une a los oxígenos puente del POM no ecuatoriales. Además de este tipo de enlaces de hidrógeno, existe un tercer tipo que une las esferas de coordinación de los Na1 y Na2 de distintas capas entre sí. Las distancias de los enlaces de hidrógeno O-H_w...O se presentan la Tabla 4.

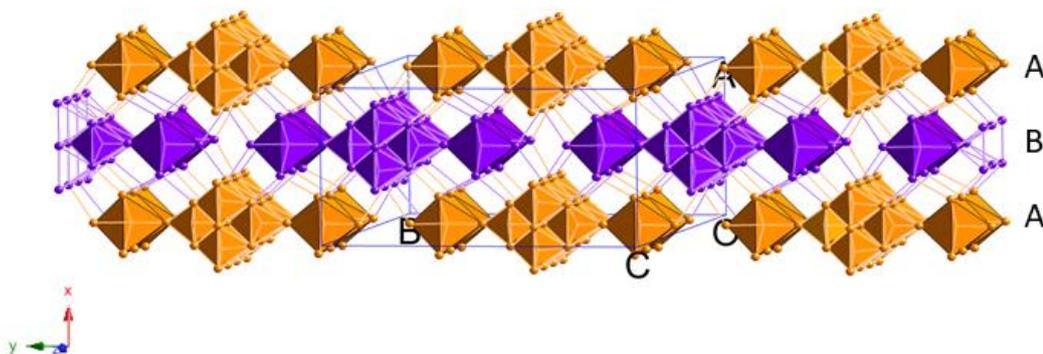


Figura 17. Empaquetamiento de las distintas capas de polianiones decavanadato encontradas para el compuesto 1, unidas entre sí mediante una red de enlaces de hidrógeno. Código de colores: Capa A (naranja), capa B (morado).

Además de los enlaces de hidrógeno, las capas de polianiones se unen entre sí a lo largo del eje z a través de la esfera de coordinación del catión Na3, dando lugar a una estructura pilareada como se observa en la Figura 18. El Na3 actúa como puente entre las capas de distinto tipo (A...B) uniendo la esfera de coordinación del Na1 de la capa A con uno de los oxígenos terminales de la zona ecuatorial del POM de la capa B. Además, este catión que actúa como pilar también une las capas del mismo tipo (A...A, B...B) a través de los oxígenos terminales pertenecientes a las unidades {VO₆} ecuatoriales externas del POM, ya que se encuentran en su esfera de coordinación. De nuevo, la ocupación estructural del Na3 es de 0.5, lo que hace que por cada sodio Na3 de la unidad asimétrica representado solamente se encuentre presente si su homólogo no lo está. La unión de las cadenas mediante los pilares formados por la esfera de coordinación del Na3 genera canales a lo largo de la dirección [110] donde

se alojan los cationes tetrametilamonio (Figura 18), formando enlaces de hidrógeno de tipo C-H...O con los oxígenos superficiales del POM (distancias en la Tabla 4).

Tabla 4. Distancias de los distintos enlaces de hidrógeno encontrados para el compuesto 1.

Tipo	D...A	Distancia (Å)
O_{WNa1}...O_{POM}	O1W...O23	2.771(3)
	O2W...O34	2.853(3)
	O3W...O24	2.821(4)
	O4W...O14	2.785(5)
	O8W...O13	2.718(4)
	O9W...O34	2.906(5)
O_{WNa}...O_{WNa}	O1W...O8W	2.770(4)
	O3W...O4W	2.828(5)
	O5W...O6W(A,B)	2.849(9) , 2.722(9)
	O5W...O7W	3.098(10)
	O1W...O6W(A,B)	2.871(7) , 2.762(7)
C_{TMA}...O_{POM}	C2...O13	3.426(8)
	C3...O33	3.433(5)

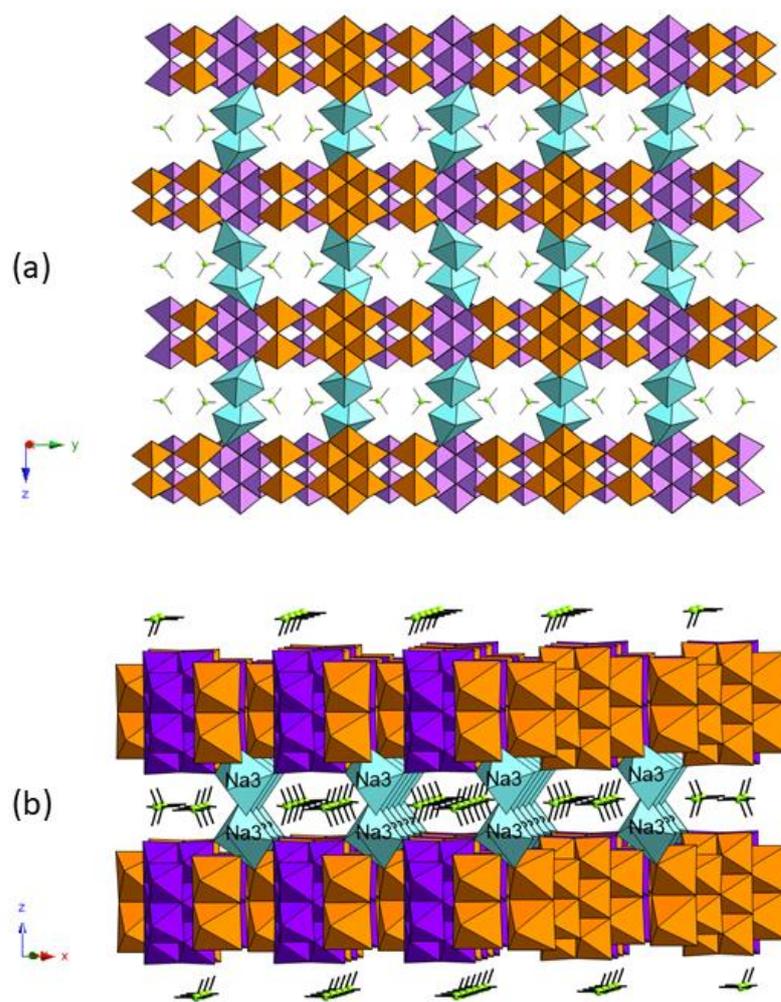


Figura 18. (a) Distribución de las distintas capas pilareadas a lo largo de la dirección [001] (b) representación de los canales de iones tetrametilamonio en la dirección [110] para el compuesto 1. Código de colores: $[NaO_6]$ poliedro azul; N, verde.

El compuesto **2** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. La unidad asimétrica de éste consiste en un nuevo anión heptavanadato mono-funcionalizado con fórmula $[V_7O_{16}(OH)_2(H_2O)((OCH_2)_3CCH_3)]^{2-}$, derivado de la estructura del decavanadato mediante la eliminación de tres unidades octaédricas VO_6 que forman una tríada facial en uno de los lados del polianión. En la misma posición donde se han eliminado las tres unidades $\{VO_6\}$ queda situado el ligando tripodal, unido mediante condensación a la nueva cara del heptavanadato (Figura 19). Además, la unidad asimétrica se completa con dos cationes tetrametilamonio y cinco moléculas de agua de hidratación. El anión heptavanadato se encuentra protonado en dos oxígenos puente O137 y O14 de una de las caras del polianión correspondientes a la unidad octaédrica del V1, cuyos órdenes de enlace son 1.293 y 1.285 respectivamente (calculados mediante el método de Brown y Wu³⁷ con el programa Vesta³⁸). Además, la sexta posición de coordinación del V7 la ocupa una molécula de agua (O7W, O.Enlace = 0.55), es decir, uno de los oxígenos del entorno de coordinación del V7 corresponde a un agua de coordinación, la cual se sitúa en la misma cara que los oxígenos protonados del V1. Las distancias de enlace V-O del polianión para el compuesto **2** se dan en la Tabla 3.

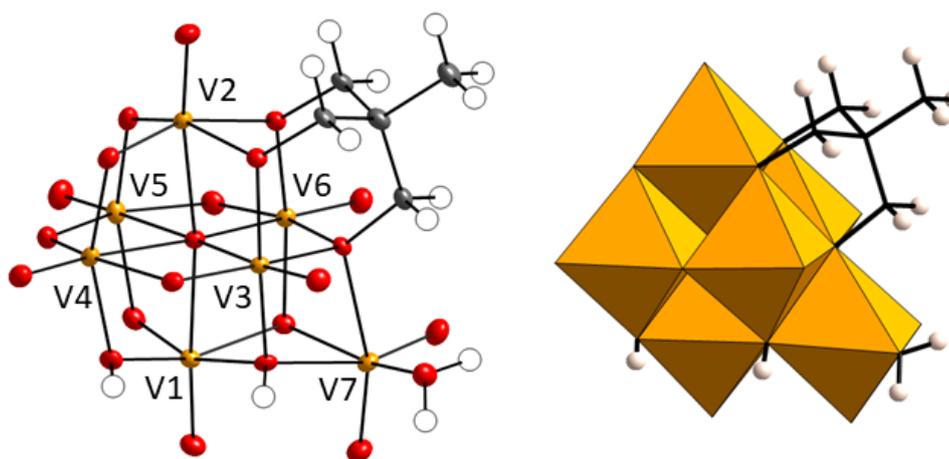


Figura 19. Estructura molecular del polianión heptavanadato funcionalizado con el ligando tris representada con los modelos de elipsoides térmicos (izquierda) y poliédrico (derecha). Código de colores: V (naranja), C (gris), O (rojo), H (blanco).

Este nuevo compuesto no tiene precedentes en dos aspectos: (i) representa el primer caso de isopolivanadato mono-funcionalizado con ligandos de tipo tris-alcoxo y (ii) es la primera estructura para un heptavanadato con esta disposición estructural derivada del anión decavanadato. Esto implica que no se ha encontrado ningún compuesto con semejantes características en la base de datos estructural CSD. Además, es uno de los pocos ejemplos en los que la condensación del ligando tris-alcoxo tiene lugar en medio acuoso.

La protonación de la unidad heptavanadato juega un papel fundamental en el empaquetamiento cristalino de este compuesto, ya que los polianiones se disponen formando dímeros mediante 4 enlaces de hidrógeno: O14...O34, O137...O4 y sus correspondientes centrosimétricos. Estos dímeros forman cadenas a lo largo de la dirección [101], donde las conexiones inter-diméricas se establecen a través de enlaces de hidrógeno de las aguas de hidratación del compuesto. Entre las distintas cadenas de dímeros, dispuestas en el plano xz, se genera una región hidrófoba dentro de la misma capa hacia donde quedan orientados los ligandos tripodales del polianión, y es entre estas cadenas donde se alojan los cationes orgánicos tetrametilamonio como puede observarse en la Figura 20.

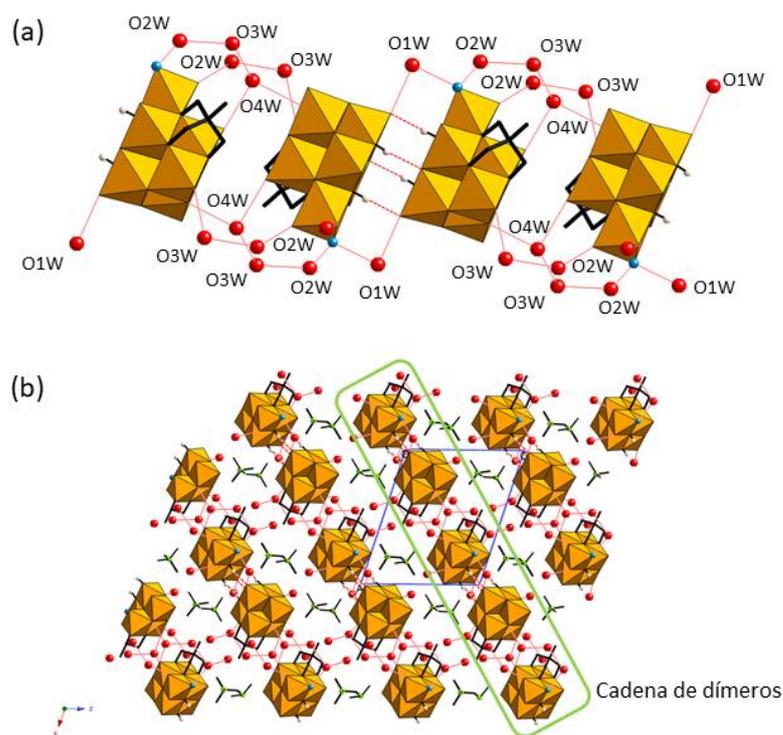


Figura 20. (a) Disposición de los enlaces de hidrógeno intra-diméricos e inter-diméricos que generan la cadena de dímeros para el compuesto 2. (b) Capa de cadenas diméricas formadas en la dirección $[101]$ en el plano xz .

La molécula de agua O1W forma enlaces de hidrógeno que unen dos aniones heptavanadato a través de los oxígenos O7W y O4, reforzando así la conexión intra-dimérica. Las aguas O2W y O3W se unen entre sí para formar un puente que sirve de conexión entre los distintos dímeros que forman la cadena. A su vez, estas aguas están unidas a la molécula de agua O4W que también establece una conexión inter-dimérica. La conexión entre las distintas capas de cadenas se da a en la dirección $[010]$ a través de enlaces de hidrógeno formados por la molécula de agua O1W, y a través de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...O que forman los cationes tetrametilamonio. La molécula de agua O5W queda unida a la molécula O2W, pero carece de funcionalidad a la hora de conectar distintas unidades heptavanadato. Las distancias de los enlaces de hidrógeno que forman las moléculas de agua a para formar las conexiones inter- e intra-diméricas, así como los formados por los cationes tetrametilamonio y los hidrógenos del ligando tripodal se incluyen en la Tabla 5.

Tabla 5. Distancias de los enlaces de hidrógeno formados en las conexiones intra- e interdiméricas, en las uniones entre capas y los formados por los cationes tetrametilamonio y el ligando tripodal, encontradas para el compuesto 2.

Tipo	D-H...A	D...A	<D-H...A>
Intra-dímeros	O14-H14...O34 ⁱ	2.695	174
	O137-H137...O4 ⁱ	2.757	169
	O7W-H7WA...O1W ^{iv}	2.632	150
	O1W-H1WA...O4 ^{ix}	2.784	156
Inter-dímeros	O7W-H7WB...O2W	2.641	129
	O5W-H5WA...O2W ⁱⁱⁱ	2.926	169
	O4W-H4WA...O6	2.964	149
	O4W-H4WB...O25 ⁱⁱ	2.890	173
	O2W-H2WA...O3W	2.798	168
	O2W-H2WB...O7B ^{iv}	2.802	164
	O3W-H3WA...O4W	2.869	177
	O3W-H3WB...O2 ^{vi}	2.878	177
Capas	O5W-H5WB...O2 ^{vi}	3.062	164
Cationes	C2A-H2AB...O1 ^v	3.223	155
	C2A-H2AC...O24 ^{vii}	3.436	148
	C3A-H3AB...O25 ^{vi}	3.360	148
	C4A-H4AB...O24 ^{vi}	3.407	144
	C5A-H5AA...O7A ^v	3.366	148
	C5A-H5AC...O4 ^{vii}	3.297	137
	C5A-H5AC...O24 ^{vii}	3.439	147
	C3B-H3BA...O7A ⁱⁱⁱ	3.260	147
	C4B-H4BB...O5W ⁱⁱⁱ	3.403	164
	C4B-H4BC...O17	3.249	146
	C5B-H5BA...O15 ^{viii}	3.280	149
	C5B-H5BB...O1W	3.463	163
	C5B-H5BC...O1	3.200	128
	C5B-H5BC...O15	3.463	168
	Ligando	C2L-H2LA...O5W ^x	3.494
C2L-H2LA...O5W		3.331	146

Códigos de simetría:

- (i) $-x, -y, -z$ (ii) $1-x, -y, 1-z$ (iii) $x, 0.5-y, 0.5+z$ (iv) $x, 0.5-y, -0.5+z$ (v) $1+x, y, z$
(vi) $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ (vii) $1-x, -y, -z$ (viii) $-x, -y, 1-z$ (ix) $-x, 0.5+y, 0.5-z$ (x) $1-x, -0.5+y, 0.5+z$

3.4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN DISOLUCIÓN

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que se emplea en el estudio de sistemas donde existen núcleos con espín nuclear distinto de cero. Esto permite el estudio de algunos núcleos tales como el ^1H o el ^{13}C , los cuales son los más comunes en compuestos orgánicos u organoderivados, pero también existen otro tipo de ensayos en los que se pueden estudiar núcleos como el ^{35}P , ^{17}O o ^{29}Si . Cada núcleo produce una señal distinta, la cual es muy dependiente de su entorno debido a la influencia en el campo magnético que generan otros núcleos cercanos al mismo.³⁹ Gracias a la técnica de ^1H -RMN es posible estudiar la estabilidad de un compuesto en disolución realizando un seguimiento en el tiempo de las señales observadas para los núcleos del mismo. En este caso, debido a la funcionalización orgánica que presenta el compuesto **2**, y al tratarse de un nuevo compuesto aislado, se realizó un estudio de estabilidad en disolución del mismo mediante ^1H -RMN.

Para realizar el estudio, se realizaron análisis de ^1H -RMN de una disolución recién preparada de **2** en agua deuterada y se comparó su espectro con el del ligando *tris*, preparado en las mismas condiciones, así como con el espectro de la misma disolución de **2** medido tras una semana. Las señales obtenidas para el compuesto **2** pueden verse en la sección 2.1, y las obtenidas para el ligando *tris* y para el espectro de **2** medida una semana más tarde se muestran a continuación:

- Tris:
 ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 0.88$ (3H, s, $-\text{CH}_3$), 3.50 (6H, s, $-\text{CH}_2-$).
- Compuesto **2** (recién preparado):
 ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 0.89$ (2.5H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 3.25 (24H, s, $\text{N}-\text{CH}_3$), 4.98 (5H, s, $-\text{CH}_2-$).
- Compuesto **2** (1 semana más tarde):
 ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 0.88$ (0.5H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 0.89 (2.5H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 3.25 (24H, s, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.50 (1H, s, $-\text{CH}_2-$), 4.98 (5H, s, $-\text{CH}_2-$).

En la Figura 21 se encuentran los espectros de las disoluciones mencionadas.

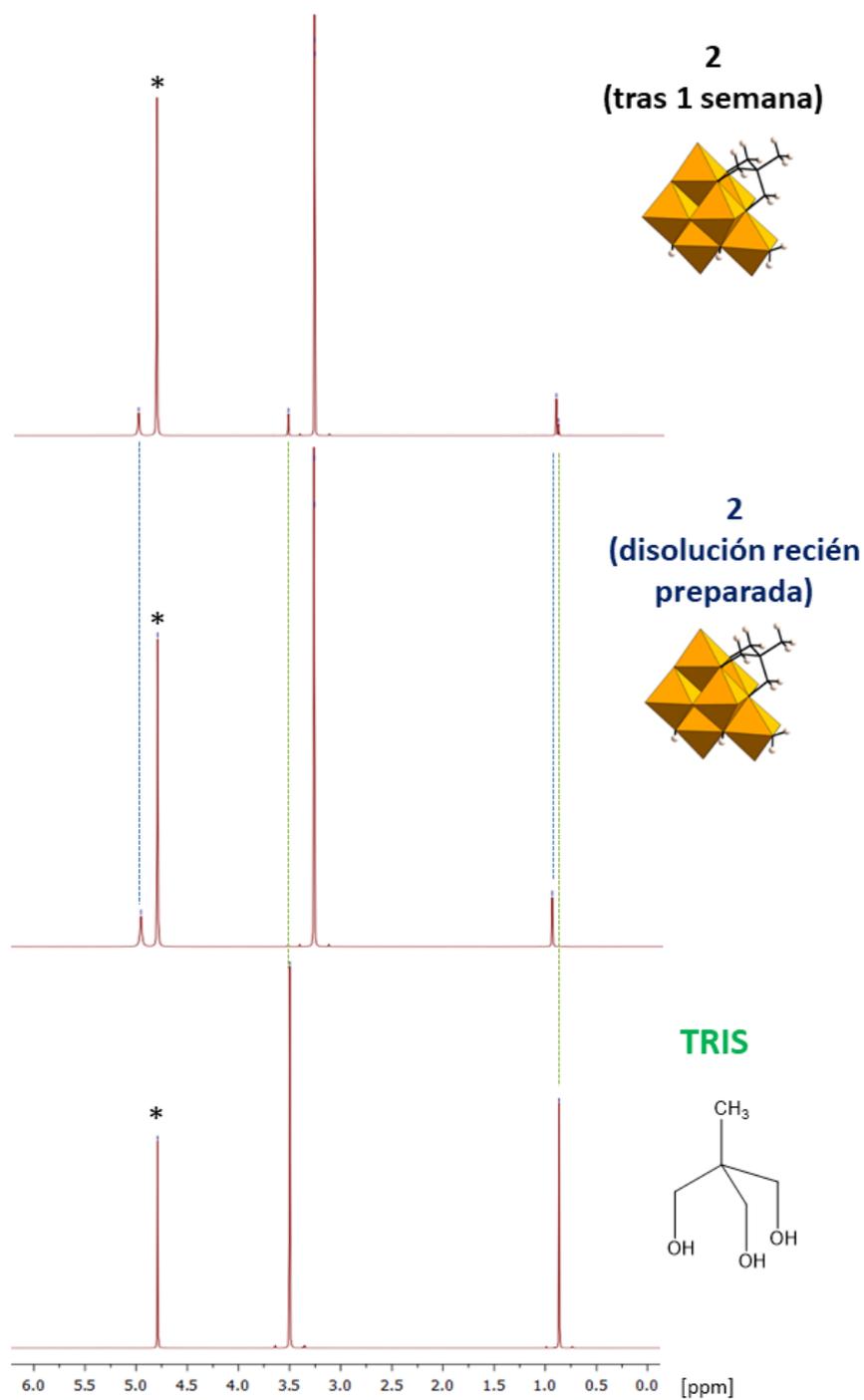


Figura 21. Espectros ^1H -RMN en agua deuterada del ligando tris y el compuesto 2 (disolución recién preparada y una semana más tarde de su preparación). (* Señal correspondiente a D_2O)

La condensación del ligando tris al POM en **2** se confirma con la ausencia de señales correspondientes al ligando libre en el espectro ^1H -RMN de la disolución recién preparada. Los singletes observados a 0.88 ($-\text{CH}_3$) y 3.50 ($-\text{CH}_2-$) ppm y que integran para 3 y 6 H respectivamente en el ligando libre, experimentan un variación hacia desplazamientos químicos más altos (0.89 y 4.98 ppm) en **2**. Esto se debe a que se encuentran menos desprotegidos cuando se condensan a un anion inorgánico. Además, el espectro de **2** muestra la señal correspondiente a los grupos metilo del tetrametilamonio, la cual integra para 24H, es decir, 2 unidades tetrametilamonio por POM híbrido en buen acuerdo con lo observado en los estudios realizados de SC-XRD.

Como puede observarse en el espectro recogido para **2** una semana más tarde de preparar su disolución aparecen señales correspondientes al ligando tris libre además de condensado. A partir de la integración de las distintas señales correspondientes al ligando condensado y al ligando libre se ha podido calcular que la proporción de ligando condensado:libre tras una semana en disolución es de 5:1. Este hecho sirve para confirmar que el compuesto **2** no es estable en disolución, ya que la eliminación del ligando condensado de la estructura del POM tiene lugar, aunque la proporción de ligando condensado sea 5 veces mayor que la del ligando libre tras una semana.

Estudios adicionales que se prolonguen en el tiempo serían imprescindibles para dilucidar si todo el ligando *tris* se hidroliza del clúster, o si el sistema ligando condensado:libre llega a un equilibrio en disolución.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo proporciona un punto de partida en el estudio del efecto del pH sobre la reactividad de polioxovanadatos de moderada nuclearidad con ligandos de tipo tris-alcoxo, resultando ser el ligando 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano un buen modelo de inicio. La condensación de este ligando con los oxígenos superficiales de los polioxovanadatos ha demostrado ser dependiente del pH en el intervalo 1-5.

Se han obtenido dos tipos de POMs funcionalizados en el intervalo de pH de 2 a 4, de los cuales se ha caracterizado química y estructuralmente uno de ellos (**2**). A pH=5 la funcionalización no tiene lugar, obteniéndose una sal del polianión decavanadato (**1**). El residuo sólido que aparece a pH=1 no se ha podido caracterizar.

Se ha conseguido aislar un nuevo POM en el transcurso del estudio llevado a cabo, nombrado como el anión heptavanadato mono-funcionalizado $[V_7O_{16}(OH)_2(H_2O)((OCH_2)_3CCH_3)]^{2-}$ en el compuesto **2**. Este compuesto representa el primer ejemplo de polioxovanadato mono-funcionalizado obtenido en medio acuoso, y además es el primer caso de polivanadatos con nuclearidad 7.

El compuesto aislado **1** representa el segundo ejemplo de decavanadato con cationes Na^+ coordinados a la estructura del POM a través de los oxígenos terminales de los vanadios en posición apical, de fórmula $[Na_3(H_2O)_{16}V_{10}O_{28}]^{3-}$.

La primera identificación realizada sobre todas las muestras sólidas obtenidas se ha llevado a cabo mediante espectroscopía infrarroja FT-IR, resultando ser una herramienta muy útil, simple y eficiente para realizar una identificación preliminar de los compuestos obtenidos, antes de ser sometidos a experimentos de difracción en rayos X.

El análisis térmico (TGA) constituye una de las técnicas básicas para la caracterización química de los nuevos polianiones sintetizados. El compuesto **1**, tras la deshidratación, presenta una meseta de estabilidad térmica (175-260 °C). En cambio, en el compuesto **2**, el colapso de la estructura sigue inmediatamente al proceso de deshidratación.

Los experimentos de difracción de rayos X sobre monocristal son la base de la resolución estructural de compuestos cristalinos, y ha permitido inequívocamente caracterizar el anión decavanadato en el el compuesto **1** y el anión heptavanadato en el compuesto **2**.

Los estudios en disolución mediante ^1H -RMN llevados a cabo para el compuesto **2** indican que el anión heptavanadato permanece funcionalizado en disolución. Sin embargo, tras un periodo de una semana, el ligando se libera mediante un proceso de hidrólisis, ya que se ha identificado el 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano libre en una proporción relativa 1:5.

5. TRABAJO FUTURO

En el transcurso de este estudio se han identificado nuevas acciones que se podrían emprender para mejorar y ampliar el trabajo realizado:

- Prolongar los estudios en disolución con el tiempo y realizar estudios complementarios al ^1H -RMN como podrían ser ^{13}C -RMN, ^{51}V -RMN o ESI-MS.
- Identificación y caracterización estructural de la fase que aparece a pH=3 y pH4.
- Ampliación de la funcionalización de estos compuestos mediante el uso de otros ligandos tris-alcoxo funcionalizables ($\text{R}=\text{NH}_2$, COOH ,...), que permitan incorporar en polímeros este tipo de polianiones.
- Evaluar el efecto del uso de distintos cationes como grupos directores de la cristalización (trietilamonio, t-butilamonio, guanidinio, formamidinio...)

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983
2. Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A.; Pope, M. T. *Polyoxometalate Molecular Science*; NATO Science Series; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2003.
3. Berzelius, J. J. *Poggend. Ann. Phys. Chem.* **1826**, 6, 369-392.
4. Delhuyar, F.; Delhuyar, J. J. *Análisis Química del Volfram, y Examen de un Nuevo Metal, que Entra en su Composición*; Extractos de las Juntas Generales celebradas por la R.S.B.A.P: Vitoria, Spain, **1783**, 46-88.
5. Keggin, J. F. *Nature* **1933**, 131, 908-909.
6. Pope, M. T.; Müller, A., Eds., *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2001.
7. Sécheresse, F. *Polyoxometalate Chemistry: Some Recent Trends*; World Scientific: Singapore, 2013.
8. Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. *Science* **2002**, 297, 996-998.
9. Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 132-134.
10. Pope, M. T.; Müller, A., Eds., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; Topics in Molecular Organization And Engineering; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1994.
11. Etxebarria, N. Some hydrolytic equilibria of Mo(VI), V(V), Nb(V) and Ta(V). Ph.D. Thesis, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, Spain, 1993.
12. San José Wery, A. Iso- y Heteropolioxometalatos de t-Butilamonio. Síntesis, caracterización química y estudio estructural, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, Spain, 1994.
13. Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 77-112.
14. Wang, Y.; Weinstock, I. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7479-7496.
15. Knoth, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 759-760.
16. Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 761-766.

17. San Felices, L.; Vitoria, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Lezama, L.; Reinoso, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7748-7757.
18. Iturraspe, A.; Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices, L.; vitoria, P.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3084-3093.
19. Oms, O.; Dolbecq, A.; Mialane, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7497-7536
20. Artetxe, B. Systematic Studies on 3d- and 4f-Metal Containing Polyoxometalates Suitable for Organic Derivatization. Ph.D. Thesis, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, Spain, 2014.
21. Blazevic, A.; Rompel, A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 42-64.
22. Bayaguud, A.; Chen, K.; Wei, Y. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4042-4045.
23. Vanhaecht, S.; Jacobs, J.; Van Meervelt, L.; Parac-Vogt, T. N. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19059–19062.
24. Pradeep, C. P.; Long, D. L.; Newton, G. N.; Song, Y. F.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4388-4391.
25. Wu, P.; Yin, P.; Zhang, J.; Hao, J.; Xiao, Z.; Wei, Y. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12002-12005.
26. Zhang, J.; Liu, Z.; Huang, Y.; zhang, J.; Hao, J.; Wei, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9097-9100.
27. Gumerova, N. I.; Roller, A.; Rompel, A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9263–9266.
28. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Cryst., Sect. B* **2016**, *72*, 171-179.
29. Wu, P.; Chen, J.; Yin, P.; Xiao, Z.; Zhang, J.; Bayaguud, A.; Wei, Y. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1344-1348.
30. Agilent Technologies UK Ltd. CrysAlisPro Software System, **2012**.
31. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. J. *Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
32. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
33. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
34. Fulmer, G.R.; Miller, A.J. M.; Sherden, N.H.; Gottlieb, H.E.; Nudelman, A.; Stoltz, B.M.; Bercaw, J.E.; Goldberg, K.I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

35. Chen, Q.; Goshorn, D. P.; Scholes, C. P.; Tan, X.; Zubieta, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4667-4681.
36. Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.
37. Brown, I. D.; Wu, K. K. *Acta Cryst., Sect. B* **1976**, *32*, 1957-1959.
38. Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1272-1276.
39. Field, L. D.; Sternhell, S.; Kalman, J. R. *Organic Structures from Spectra*; Willey: UK, 2013

7. AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en primer lugar a los dos codirectores, el Dr. Beñat Artetxe y el Dr. Juan M. Gutiérrez-Zorrilla, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de ciencia y Tecnología de la UPV/EHU, por su inestimable ayuda, su inagotable paciencia y su plena dedicación, sin las cuales no podría haberse llevado a cabo este proyecto, y por darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación. Agradecer también a mis compañeros de laboratorio Markel Pardo, Leticia Fernández, Estíbaliz González y Jagoba Martín por su compañía y apoyo a lo largo de este año.

Me gustaría agradecer a los técnicos de los servicios generales SGiker que han llevado a cabo las medidas de difracción de rayos X, en especial a la Dr. Leire San Felices, por llevar a cabo los experimentos sobre monocristal. También me gustaría dar las gracias al personal del Departamento de Química Inorgánica de la UPV/EHU por los bien recibidos consejos y su ayuda durante esta etapa de mi carrera.

Por último, me gustaría despedir este trabajo agradeciéndole a mis padres los valores y la educación que me han inculcado, sin los cuales no podría haber llegado hasta aquí. Gracias de todo corazón.

