



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Kimikako Gradua / Grado en Química

Polioxometalatos heterometálicos que contienen metales 3d y 4f

Egilea/Autor/a:

Luis Menéndez Vázquez

Zuzendariak/Directores/as:

Beñat Artetxe Arretxe

Juan M. Gutiérrez-Zorrilla López

TRABAJO DE FIN DE GRADO
GRADO EN QUÍMICA

POLIOXOMETALATOS HETEROMETÁLICOS
QUE CONTIENEN METALES 3d Y 4f

MEMORIA PRESENTADA POR LUIS MENÉNDEZ VÁZQUEZ

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: SEPTIEMBRE 2020

DIRECTORES: BEÑAT ARTETXE ARRETXE

JUAN M. GUTIÉRREZ-ZORRILLA LÓPEZ

DEPARTAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA

Leioa, 4 de septiembre de 2020

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- POLIOXOMETALATOS	1
1.1.1.- Clasificación	2
1.1.2.- El anión tipo Keggin y estructuras tipo sándwich.....	4
1.1.3.- POMs heterometálicos 3d - 4f.....	7
1.2.- OBJETIVO	11
2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	12
2.1.- SÍNTESIS	12
2.1.1.- Preparación de los precursores tipo Krebs	13
2.1.2.- Procedimiento de síntesis general.....	13
2.1.3.- Síntesis de LnM	14
2.2.- INSTRUMENTACIÓN.....	15
2.2.1.- Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	15
2.2.2.- Difracción de rayos X en monocristal (sc-XRD)	15
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
3.1.- SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN	17
3.2.- ESTUDIO VIBRACIONAL.....	19
3.3.- ANÁLISIS ESTRUCTURAL	21
3.3.1.-Estructura molecular.....	22
3.3.2.-Aspectos geométricos.....	25
4.- CONCLUSIONES.....	30
5.- PROYECCIÓN DE FUTURO	31
6.- AGRADECIMIENTOS	32
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	33

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- POLIOXOMETALATOS

Los polioxometalatos (POMs) son clústeres aniónicos formados principalmente por metales de transición y oxígeno que constituyen una clase de compuestos única, tanto por su complejidad estructural, como por su versatilidad topológica, electrónica y reactiva.¹ Actualmente, la química de los polioxometalatos está muy presente en las líneas de investigación de la química inorgánica, debido precisamente a esta variedad y a sus potenciales aplicaciones en campos como la medicina², la ciencia de los materiales³ o la catálisis.⁴

La síntesis del primer POM data de finales del siglo XVIII, cuando los hermanos Delhuyar, intentando aislar el wolframio, obtuvieron el compuesto $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, en forma de una sal de color amarillenta y amarga, y cuya caracterización fue una tarea imposible en aquella época.⁵ Sin embargo, la comunidad científica internacional suele hacer referencia a J.J. Berzelius como el primero en sintetizar un POM, pese a que este hecho ocurriera años después, en 1826. La sal que obtuvo era la forma hidratada del 12-molibdofosfato de amonio $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.⁶ No fue hasta 1862 cuando se consiguió conocer con precisión la composición química de este tipo de polianiones, gracias al trabajo de Marignac.⁷ Sin embargo, fue J.F. Keggin quien logró resolver la estructura del primer POM, el ácido $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, mediante difracción de rayos X en polvo, razón por la cual todos los POM con esa estructura y fórmula general se les conoce como polianión “de tipo Keggin”.⁸ A partir de ahí, el campo de los POMs se desarrolló vertiginosamente, especialmente estas últimas décadas, con el trabajo de M.T. Pope; basta con comprobar el gran número de trabajos⁹, libros¹⁰ y patentes (más de 5000)¹¹ publicadas en los últimos 20 años.

Desde el punto de vista estructural, los POMs se forman por condensación de unidades poliédricas MO_x donde los números de coordinación de los centros metálicos normalmente oscilan entre 4 y 7, siendo la octaédrica la geometría de coordinación más habitual. En general, los octaedros $\{\text{MO}_6\}$ se sitúan compartiendo

vértices, aristas o excepcionalmente caras, de tal forma que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir por cada octaedro (Principio de Lipscomb)¹² ya que así se minimiza el fuerte efecto *trans* de los enlaces terminales M–O que favorece la disociación del clúster (Figura 1).

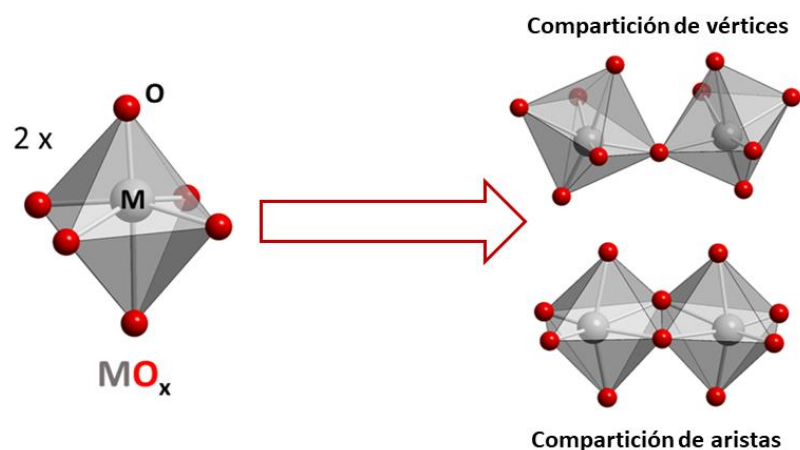


Figura 1. Representación esquemática de las dos formas de unión más comunes entre unidades $\{MO_6\}$ como resultado de la condensación ácida: compartiendo vértices y compartiendo aristas.

1.1.1.- Clasificación

Los POMs están formados por metales de transición M (llamados metales adenda) de los grupos 5 o 6 en su estado de oxidación más alto, fundamentalmente V^V , Mo^VI , y W^VI ya que combinan un radio iónico y carga muy favorables, así como orbitales d vacantes y accesibles para la formación de enlaces π $M-O$. De acuerdo con su composición, los POMs pueden ser clasificados en dos grandes grupos dependiendo de si solo se componen del metal adenda o si, además, contienen un heteroátomo:

A.- Isopolioxometalatos (iso-POMs)

Constituidos únicamente por metal adenda y oxígeno, las estructuras de la mayoría de los iso-POMs derivan del anión decametallato $[M_{10}O_{28}]^{n-}$ a través de la eliminación de unidades octaédricas. Entre las muchas estructuras derivadas de este polianión cabe destacar el octametallato β - M_8O_{26} , el heptametallato M_7O_{24} , o el hexametallato tipo Lindqvist M_6O_{19} (Figura 2).

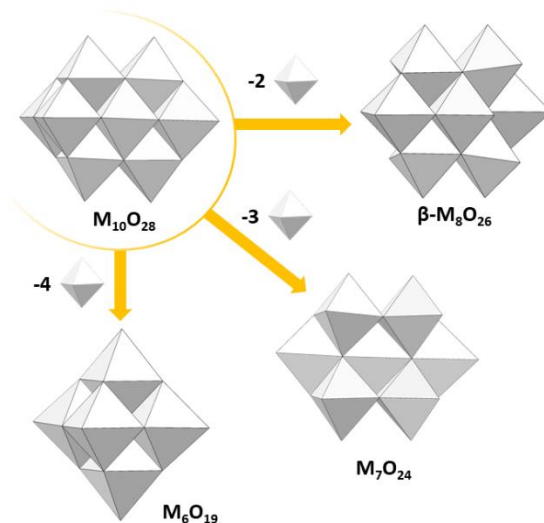


Figura 2. Representación poliédrica de las estructuras de algunos iso-POMs.

B.- Heteropolioxometalatos (hetero-POMs)

Ocasionalmente, además de metal y oxígeno, se introducen en la estructura del polianión elementos adicionales que actúan como heteroátomo (X). Para el heteroátomo X no existe ningún tipo de restricción, a excepción de los gases nobles, por lo que se conocen muchos elementos que pueden desempeñar esta función. La variedad de los diferentes tipos de clústeres es inmensa, no obstante, la mayoría de estructuras puede describirse a partir de un número reducido de clústeres precursores de elevada simetría, como es el caso de las estructuras de tipo Anderson-Evans y de tipo Keggin y todas las especies que derivan de esta última, como las estructuras tipo Wells-Dawson (Figura 3).

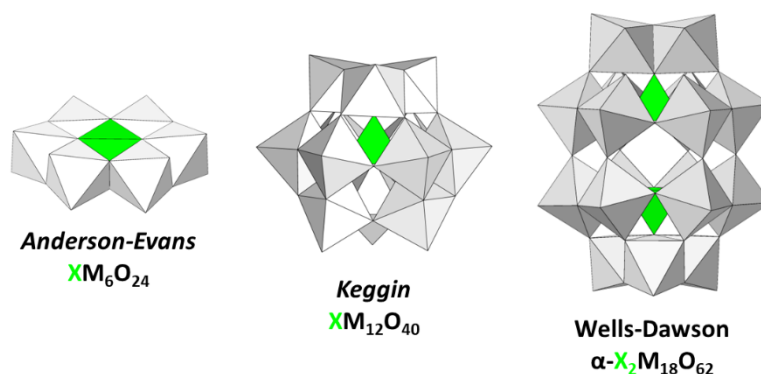


Figura 3. Representación poliédrica de las estructuras de algunos hetero-POMs.

1.1.2.- El anión tipo Keggin y estructuras tipo sándwich

La condensación ácida de unidades $\{MO_6\}$ en presencia de oxoaniones tetraédricos $[XO_4]^{n-}$ da como resultado estructuras tipo Keggin $\alpha-XM_{12}O_{40}$. El anión Keggin está constituido por cuatro trímeros $\{M_3O_{13}\}$ unidos mediante vértices formados por tres octaedros $\{MO_6\}$ que comparten aristas. Estos trímeros están unidos entre sí y con el tetraedro central a través vértices en una simetría ideal tetraédrica (T_d).

Los heteropolianiones de tipo Keggin tienen cinco isómeros estructurales, conocidos como isómeros Baker-Figgis (Figura 4).¹³ Estos resultan de la rotación en 60° de uno (β), dos (γ), tres (δ) o cuatro (ϵ) trímeros $\{M_3O_{13}\}$ del anión α -Keggin de partida. Los isómeros α y β son los más estables¹⁴, ya que no comparten aristas entre diferentes trímeros $\{M_3O_{13}\}$ y esto hace que disminuya la repulsión electrostática entre los cationes.

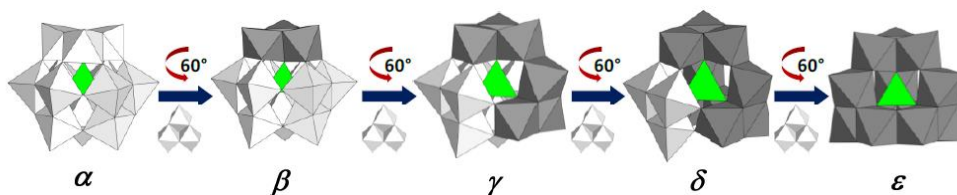


Figura 4. Isómeros Baker-Figgis del anión tipo Keggin según la rotación de los trímeros. Los trímeros rotados se muestran en color gris oscuro.

Cuando se dan las condiciones favorables, es decir, mediante degradación en medio básico, estos clústeres pierden uno o varios de los octaedros de su estructura formándose así las llamadas especies lacunarias. Se pueden obtener diversas especies (mono, di, tri) lacunarias eliminando uno o más octaedros del anión Keggin plenario. En relación a las especies trilacunarias $[XW_9O_{34}]^{n-}$, se pueden distinguir las de tipo A o B dependiendo de si lo que se pierde es una triada de octaedros que comparten vértices o un trímero M_3O_{13} , respectivamente. Para algunos heteroátomos específicos la presencia del par de electrones solitario impide la formación de un Keggin plenario, de modo que solo se pueden formar especies $[B-XW_9O_{33}]^{n-}$ trilacunarias (donde $X = As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Te^{IV}$, etc.).¹⁵ En este tipo de especies, el heteroátomo central (X) está en un entorno piramidal trigonal con el par de electrones solitario apuntando hacia el centro del trímero eliminado. El potencial de

las especies lacunarias recae, entre otras cosas, en su capacidad de actuar como ligandos inorgánicos mediante los átomos de oxígeno que delimitan sus vacantes, la cual permite la incorporación de otros metales de transición dentro de la propia estructura. Esto es de especial relevancia ya que, de esta forma, podemos agregar centros catalíticos, magnéticos o luminiscentes al sistema.¹⁶ Dentro de los POMs tipo sándwich, se pueden distinguir dos tipos dependiendo de si el isómero Baker-Figgis de la unidad Keggin es α o β (Figura 5).

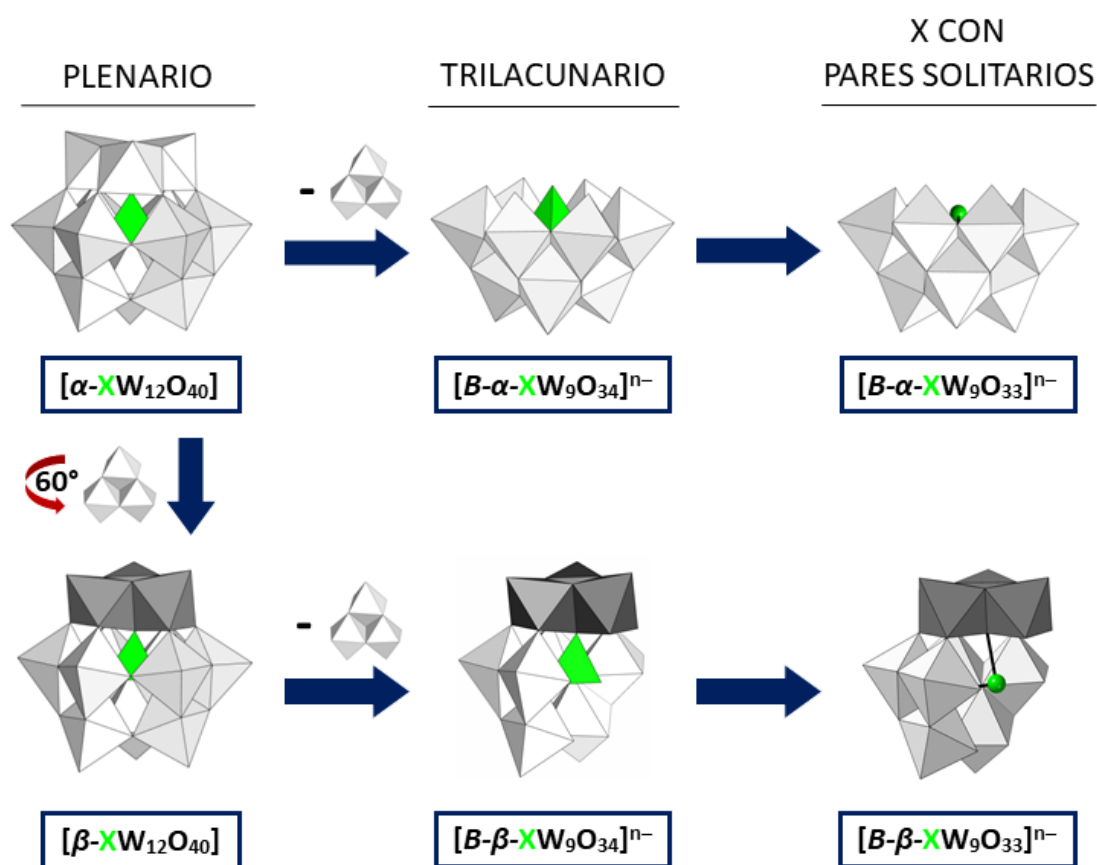
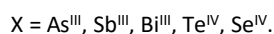


Figura 5. Esquema de las relaciones estructurales de los diferentes polioxowolframatos plenarios y trilacunarios. Se muestran también las formas resultantes de la presencia de heteroátomos con pares de electrones solitarios



Por un lado, los polioxoaniones con fórmula general $[(M(\text{H}_2\text{O}))_3(\beta\text{-}\alpha\text{-XW}_9\text{O}_{33})_2]^{n-}$ (tipo Hervé) se forman a partir de la unidad $\beta\text{-}\alpha\text{-XW}_9\text{O}_{33}$ (Figura 6a). En este clúster, los dos fragmentos trilacunarios se unen por tres cationes cobre (II) en geometría de pirámide de base cuadrada ubicados en las posiciones del cinturón central. Hay disponibles hasta seis posiciones en dicho cinturón para la unión de centros metálicos,

que generalmente se completan con la coordinación de cationes alcalinos. Los POM de tipo Hervé se han estudiado para el uso como catalizadores homogéneos para la epoxidación de dienos.¹⁷ Algunos miembros de esta familia han mostrado propiedades magnéticas interesantes¹⁸ y, otros, aplicaciones biomédicas que incluyen actividades antitumorales, antivirales y antibacterianas.¹⁹

Por otro lado, las subunidades trilacunarias Keggin de tipo $B\text{-}\beta$ podrían formar compuestos tipo sándwich de fórmula $[\{\text{WO}_2(\text{OH})_2\}(\text{WO}_2)_2(B\text{-}\beta\text{-XW}_9\text{O}_{33})_2]^{n-}$ (Tipo Krebs). En estos clústeres, las dos subunidades trilacunarias están unidas por dos grupos octaédricos *cis*- $\{\text{WO}_2\}$ internos y dos grupos octaédricos *fac*- $\{\text{WO}_2(\text{OH})\}$ externos en las posiciones del cinturón central, de tal manera que no hay conexión directa entre estos centros metálicos. Como ya indicó Krebs et al., estos últimos grupos son lábiles, por lo que se ha estudiado en profundidad el intercambio de unidades $\{\text{WO}_2(\text{OH})\}$ externas por grupos $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\}$, lo que da como resultado una gran familia de especies de tipo Krebs disustituidas con metales 3d $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{n-}$ donde $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ o Zn^{II} y $\text{X} = \text{Sb}^{\text{III}}$ o Bi^{III} (Figura 6b)²⁰. Además, las posiciones internas también se han sustituido total o parcialmente por grupos $\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ en varios análogos tri- y tetrasustituidos, especialmente para ciertos heteroátomos ($\text{X} = \text{Te}^{\text{IV}}, \text{Se}^{\text{IV}}$) o metales trivalentes ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{III}}$).²¹

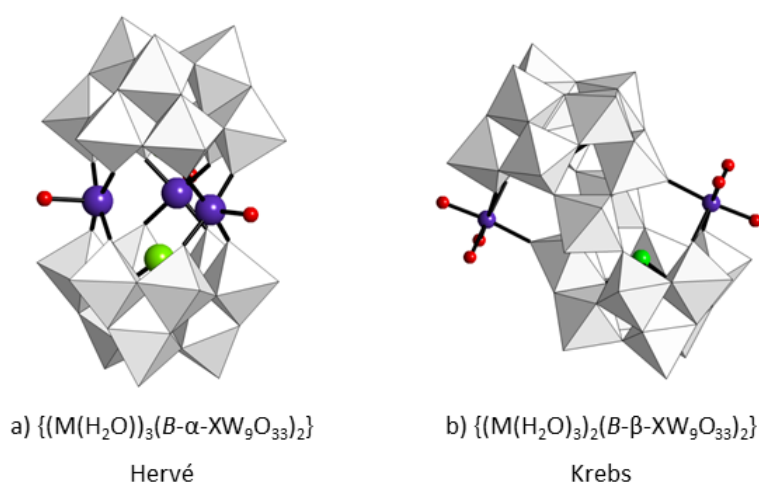


Figura 6. POMs tipo sándwich arquetípicos en los que el heteroátomo exhibe un par de electrones solitario.
(Código de colores: WO_6 , gris; heteroátomo, verde; metal 3d, azul; O, rojo).

1.1.3.- POMs heterometálicos 3d - 4f

Aunque los campos de los POMs que contienen metales 3d y los que presentan metales 4f se han expandido mucho durante estas últimas décadas debido a sus propiedades catalíticas, magnéticas y luminiscentes, la combinación de POM y metales 3d-4f es un área poco estudiada y todavía por explorar. Este hecho es aún más sorprendente teniendo en cuenta el alto grado de interés que tienen los complejos metálicos 3d-4f en magnetismo molecular, así como en la preparación de compuestos bifuncionales óptico-magnéticos. La elevada anisotropía magnética, junto con los altos valores de espín del estado fundamental como consecuencia del fuerte acoplamiento espín-órbita, hacen que los iones metálicos 4f (Dy^{III} , Tb^{III} , Ho^{III} y Er^{III}) sean candidatos ideales para el diseño de imanes moleculares (Single Molecule Magnets, SMM). El acoplamiento magnético de los lantánidos con iones de la primera serie de metales de transición es, a menudo, ferromagnético y esto podría conducir a estados fundamentales con momentos magnéticos aún más grandes. Por lo tanto, la combinación de metales 3d y 4f puede ser una estrategia adecuada para mejorar las propiedades magnéticas.

Los aspectos sintéticos podrían considerarse la razón por la cual el campo de los POMs 3d-4f no experimentó una expansión significativa hasta estos últimos años.²² Incluso para los complejos de coordinación heterometálicos más tradicionales, la mezcla de sales de metales 3d y 4f con un ligando orgánico generalmente no conduce a la formación de los compuestos heterometálicos deseados, sino principalmente a compuestos homometálicos. Para superar estas dificultades, se han aplicado nuevos enfoques sintéticos efectivos que implican el diseño de ligandos orgánicos con posiciones de coordinación específicas para ambos tipos de metales o el uso de precursores polinucleares de metales 3d en reacción con lantánidos.²³ Algo similar ocurre en el caso de los POMs, debido a que los metales 4f son ácidos duros de Lewis y muestran preferencia por las bases duras como los átomos de O del polioxoanión.

Los procedimientos "one-pot" en los que se parte de los reactivos más básicos como las sales de metales 3d y 4f, una fuente de heteroátomo y wolframato de sodio en medios acuosos han tenido éxito únicamente con iones 3d oxofílicos y en un alto

estado de oxidación como Fe^{III} o V^{IV} . Merca et al. prepararon el anión tipo Hervé $[(\text{VO})_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{11-}$, constituido por dos subunidades Keggin trilacunarias $[\text{B}-\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ que atrapan dos grupos VO^{2+} con geometría de pirámide de base cuadrada y un ión Dy^{3+} con geometría de coordinación de antiprisma cuadrado.²⁴ Por otro lado, Wang et al. sintetizaron el clúster $[\text{K}\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_{10}\text{FeO}_{38})\}_3]^{14-}$ compuesto por un ensamblaje cíclico de tres subunidades Keggin sustituidas por dos metales, uno 3d (Fe^{3+}) y otro 4f (Ce^{3+}).²⁵ Alternativamente, la reacción del precursor POM superlacunario de fórmula $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ con sales de Fe^{III} y Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) condujo al derivado heterometálico con la correspondiente apertura del anillo (Figura 7).

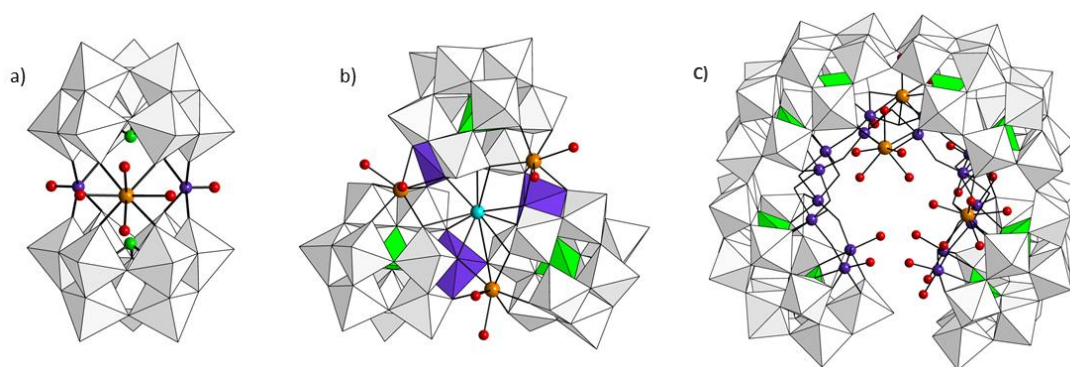


Figura 7. Estructuras de: a) POM tipo Hervé $[(\text{VO})_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{11-}$; b) Agregado trimérico $[\text{K}\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_{10}\text{FeO}_{38})\}_3]^{14-}$; c) clúster con forma de herradura $[\text{Fe}_{16}\text{O}_2(\text{OH})_{23}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{P}_8\text{W}_{49}\text{O}_{189})\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{11-}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$). Código de colores: WO_6 , gris; heteroátomo, verde; ión 4f, naranja; metal 3d, morado; K, azul claro; O, rojo.

Se han empleado diferentes enfoques sintéticos para superar la competencia en reacciones para sistemas 3d/4f/POM. La primera ruta se basa en el uso de complejos de coordinación heterometálicos 3d-4f con ligandos orgánicos previamente sintetizados. De esta forma, Fang y Kögerler pudieron incluir complejos polinucleares de $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ en aniones Wells-Dawson lacunarios. Como resultado, se obtienen especies que van desde simples estructuras monoméricas²⁶ a otras de mayor nuclearidad y complejidad estructural (Figura 8).²⁷

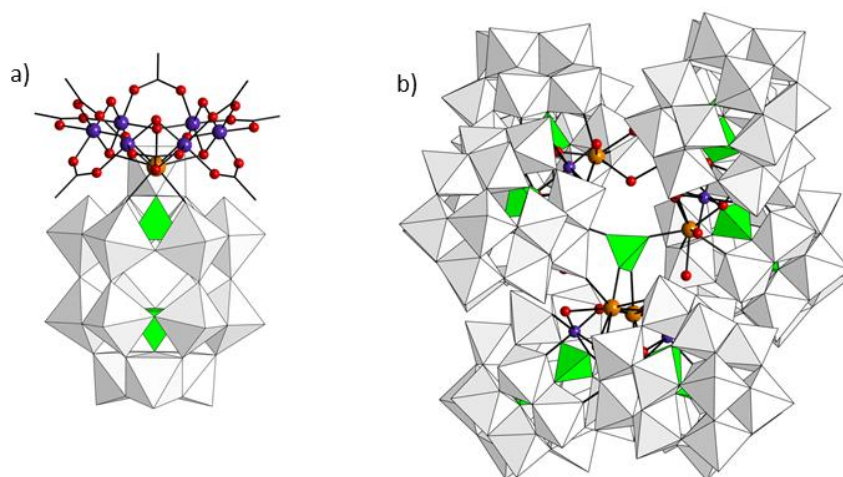


Figura 8. Estructuras de: a) POM híbrido $[\{P_2W_{16}O_{57}(OH)_2\}\{Ce^{IV}Mn^{IV}_6O_9(OAc)_8\}]^{8-}$; b) Ensamblaje hexamérico $[\{P_2W_{15}O_{56}\}_6\{Ce^{IV}_3Mn^{IV}_2O_4(OH)_2\}_3(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)]^{47-}$.

Una segunda estrategia implica el uso de ligandos orgánicos externos como agentes estabilizantes que completan las esferas de coordinación de los centros metálicos. La reacción entre las sales de un metal 3d, un 4f, un ligando orgánico y un POM lacunario ha tenido éxito a la hora de sintetizar POMs heterometálicos tanto para ligandos nitrogenados como la etilendiamina (Figura 9a)²⁸ como para ligandos carboxilato como el tartrato (Figura 9b).²⁹

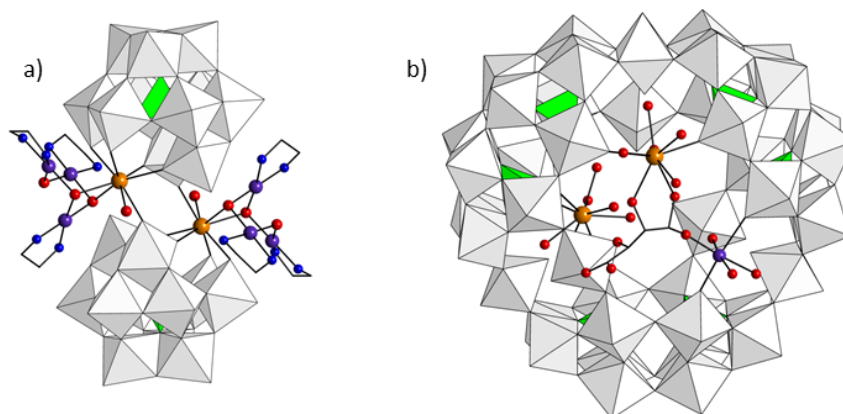


Figura 9. Estructuras de: a) Dímero $[\{Cu(en)(OH)\}_3Ln(H_2O)(\alpha-XW_{11}O_{39})]^{4-}$ (X = Si, Ln = Gd, Eu; X = Ge, Ln = Eu, Tb, Dy) (N, azul); b) Ensamblaje cíclico $[\{HMnGd_2(tart)O_2(H_2O)_{15}\}\{P_6W_{42}O_{151}(H_2O)_7\}]^{19-}$. (en = etilendiamina, tart = tartrato)

Otro enfoque sintético y en el que se inspira este trabajo se basa en la reacción de iones metálicos 4f con POMs sustituidos con metales 3d. El primer sistema formado a partir de esta estrategia fue el obtenido por Reinoso et al., consiguiendo incorporar uno³⁰ o dos³¹ centros 4f en POMs tipo Weakley de fórmula $[M^{II}_4(H_2O)_2(B-\alpha-$

$\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ (Figura 10). Las especies sándwich tipo Weakley se componen de dos unidades Keggin trilacunarias $B-\alpha$ y un cinturón central $\{\text{M}_4\text{O}_{16}\}$ en forma de rombo constituido por cuatro octaedros MO_6 que comparten aristas y donde los metales 3d externos muestran un ligando agua terminal.³² Estos grupos externos $\text{M}(\text{H}_2\text{O})$ son relativamente lábiles³³ y, por lo tanto, el clúster puede actuar como especie lacunaria para incorporar iones M' (3d, 4d, 4f...) en sus vacantes.³⁴ En este caso, la reacción solo tiene lugar con Ce^{IV} y generalmente implica la oxidación de los metales 3d (e.g. Mn^{II} a Mn^{III}) que forman el cinturón central, por lo que dos centros Ce^{III} se sitúan en posiciones externas (Figura 10a). En cambio, cuando los metales 3d no se pueden oxidar (e.g. Cu^{II}) se incorpora un solo centro de Ce^{IV} (Figura 10b). En resumen, se trata de una reacción de metátesis en la que el metal 4f sustituye una posición que originalmente ocupaba el 3d.

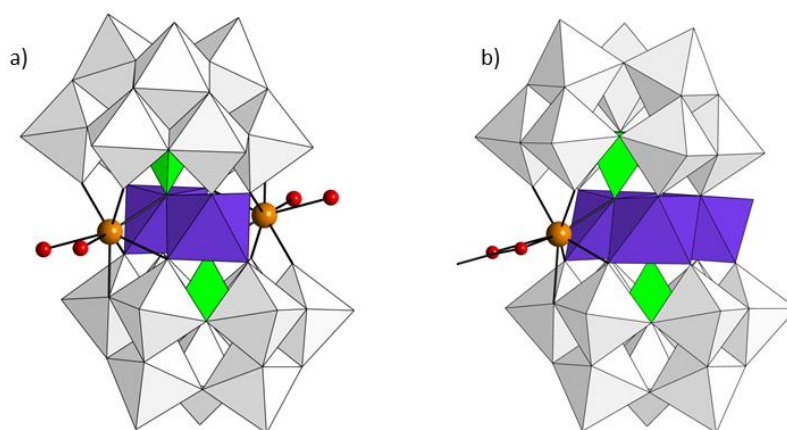


Figura 10. Estructuras de los POMs heterometálicos tipo sándwich: a) $[\{\text{Ce}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{B}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{8-}$; b) $[\{\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\}_3\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{B}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$.

Sin embargo, cuando se extiende esta estrategia sintética a POMs de tipo Krebs disustituidos con metales de transición, tiene lugar una reorganización total del anión original para dar un ensamblaje heterometálico de gran complejidad. La combinación de aniones wolframoantimoniato(III) tipo Krebs $[\text{M}\{(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{B}-\beta\text{-Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn) con tierras raras (de La^{III} a Gd^{III}) en un medio tamponado de acetato de sodio da lugar a la formación de la familia de clústeres heterometálicos 3d-4f $[\text{Sb}_7\text{W}_{36}\text{O}_{133}\text{Ln}_3\text{M}_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_8]^{17-}$ ($\text{Ln} =$ de La a Gd , $\text{M} = \text{Co}$; $\text{Ln} = \text{Ce}$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$). Este clúster se obtiene a partir de la descomposición y posterior reorganización del precursor tipo Krebs y puede describirse como un ensamblaje

tetramérico de tres subunidades trilacunarias $\{\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}\}$ tipo Keggin unidas mediante dos metales 4f y un dímero $\{\text{LnM}(\text{OAc})\}$, más un fragmento $\{\text{M}^{\text{II}}\text{W}_6\text{O}_{24}\}$ tipo Anderson-Evans que se conecta a las subunidades trilacunarias por medio de tres centros *cis*- $\{\text{WO}_2\}$ adicionales para “cerrar” la estructura inorgánica. A su vez, el clúster encapsula una unidad $\{\text{Sb}_4\text{O}_4\}$ en su interior, que confiere quiralidad al anión mediante su disposición en dirección horaria o anti-horaria (Figura 11).³⁵

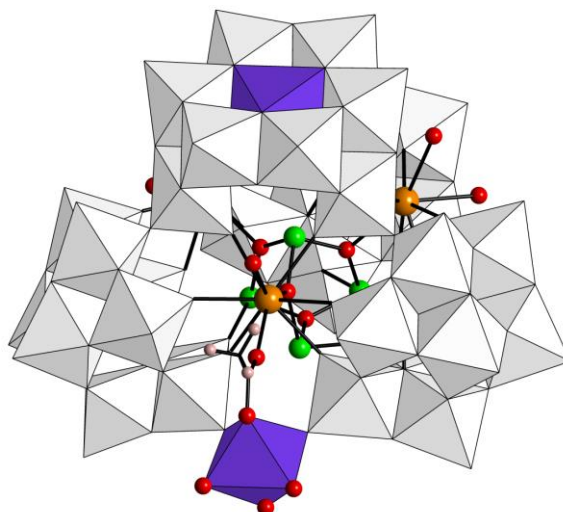


Figura 11. Representación de la estructura molecular del clúster aniónico $[\text{Sb}_7\text{W}_{36}\text{O}_{133}\text{Ln}_3\text{M}_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_8]^{17-}$.

1.2.- OBJETIVO

El empleo simultáneo de lantánidos y metales de transición de la primera serie en la preparación de clústeres 3d-4f es una de las líneas de investigación del grupo de Química de Polioxometalatos de la Universidad del País Vasco (Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología). Se pretende extender los estudios llevados a cabo para los aniones tipo Krebs de Sb^{III} a los sistemas de Bi^{III} . El objetivo de este trabajo es analizar sistemáticamente la reactividad de aniones wolframobismutato(III) tipo Krebs disustituidos con metales 3d $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(B\text{-}\beta\text{-Bi}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) frente a metales 4f en busca de nuevas estructuras POM heterometálicas 3d-4f. La inserción de centros metálicos 4f en POMs que contienen metales 3d podría conducir no solo a nuevos clústeres magnéticos, sino que también podría conferir al sistema propiedades ópticas y catalíticas.

La investigación propuesta inicialmente se puede resumir en tres puntos:

- Estudio de la reactividad de wolframobismutatos(III) tipo Krebs disustituidos con metales 3d frente a lantánidos. Optimización de la síntesis.
- Caracterización química mediante análisis elemental (CHN), termogravimetría (TGA) y espectroscopia infrarroja (FT-IR), además de la resolución estructural de los compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X en monocristal (sc-XRD).
- Análisis de su estabilidad en disolución acuosa, así como de sus potenciales propiedades luminiscentes y magnéticas.

Aunque desde el principio se descartó cubrir todas las tareas en el ámbito de este proyecto, las condiciones sanitarias por la COVID-19 han limitado enormemente el alcance del trabajo. Por todo ello, aquí se presenta la síntesis y caracterización estructural de dos POMs heterometálicos de elevada complejidad que contienen metales de transición e iones lantánidos.

También cabe destacar algunos objetivos secundarios cumplidos que suponen un aprendizaje transversal:

- Empleo de bases de datos científicas (SciFinder) y cristalográficas (ICSD).
- Desarrollo de una lectura comprensiva de artículos científicos.
- Redacción de un proyecto propio con una escritura científica adecuada.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1.- SÍNTESIS

La preparación de los precursores wolframobismutato(III) tipo Krebs disustituidos con metales 3d se llevó a cabo siguiendo el método publicado en bibliografía para los análogos de antimonio(III)¹⁹ y su identificación se realizó mediante espectroscopia FT-IR.

2.1.1.- Preparación de los precursores tipo Krebs

Se disolvió $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.649 g, 5 mmol) en una disolución tampón 1M de NaAc/HAc 1M (30 mL) a la que, posteriormente, se le añadió gota a gota $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.243 g, 0.5 mmol) disuelto en HCl 6M (2 mL). A continuación, se añadió el metal de transición correspondiente (1 mmol; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.126 g; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.291 g; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.238 g; o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.297 g). La mezcla se calentó durante 1 hora a 100 °C y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Tras filtrar cualquier impureza sólida presente, la disolución resultante se dejó evaporar.

$\text{Na}_{10}[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{B}-\beta\text{-Bi}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot \approx 25\text{H}_2\text{O}$ (Mn-Krebs): tras 3 días se obtienen cristales amarillos que se dejan secar al aire. Rendimiento: 192 mg (13 % basado en W). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 943 (f), 876 (d), 833 (m), 800 (m), 765 (d), 696 (d), 665 (d).

$\text{Na}_{10}[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{B}-\beta\text{-Bi}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot \approx 25\text{H}_2\text{O}$ (Co-Krebs): tras 3 días se obtienen cristales prismáticos morados que se dejan secar al aire. Rendimiento: 215 mg (14 % basado en W). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 947 (f), 878 (d), 829 (d), 799 (m), 766 (d), 640 (d), 613 (d).

$\text{Na}_{10}[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{B}-\beta\text{-Bi}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot \approx 25\text{H}_2\text{O}$ (Ni-Krebs): tras 7 días se obtienen cristales verdes que se dejan secar al aire. Rendimiento: 442 mg (29 % basado en W). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 949 (f), 880 (d), 833 (m), 799 (m), 760 (d), 644 (d), 606 (d).

$\text{Na}_{10}[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{B}-\beta\text{-Bi}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot \approx 25\text{H}_2\text{O}$ (Zn-Krebs): tras 5 días se obtienen cristales blancos que se dejan secar al aire. Rendimiento: 800 mg (51 % basado en W). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 949 (f), 860 (d), 831 (m), 799 (m), 764 (m), 691 (d), 623 (d).

2.1.2.- Procedimiento de síntesis general

Para la evaluación de la reactividad de los aniones wolframobismutato(III) tipo Krebs disustituidos con metales 3d frente a metales 4f se emplean dos métodos sintéticos distintos. En el Método 1, a través de una reacción “one-pot”, se genera el POM correspondiente *in-situ* y se hace reaccionar con una fuente del ión lantánido. En el

Método 2, se hace reaccionar directamente el POM precursor previamente formado con el lantánido.

MÉTODO 1. Sobre una disolución de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.649 g, 5 mmol) en un tampón de NaAc/HAc 1M (40 mL) se añade gota a gota $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.243 g, 0.5 mmol) que previamente se ha disuelto en 2 mL de HCl 6M. A continuación, se adiciona la fuente de metal de transición (1 mmol; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.126 g; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.291 g; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.238 g; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.297 g) y la sal de lantánido correspondiente (0.20 mmol; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.074 g; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.086 g). La mezcla se calienta durante 1 hora a 100°C y luego se enfría a temperatura ambiente. Después de filtrar, la disolución resultante se deja evaporar.

MÉTODO 2. A una disolución del Krebs $\text{Na}_{10}[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot \sim 25\text{H}_2\text{O}$ (M = Co, Mn, Ni, Zn; 0.64 g, 0.10 mmol) en una disolución tampón de NaAc/HAc 1M (40 ml) se añade la sal de lantánido correspondiente ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.086 g, 0.20 mmol; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.074 g, 0.20 mmol). La mezcla se calienta durante 1 hora a 100°C y luego se enfría a temperatura ambiente. Después de filtrar, la disolución resultante se deja evaporar.

2.1.3.- Síntesis de LnM

Siguiendo el Método 1, solo se obtienen cristales del POM precursor por lo que queda de manifiesto que no ha habido reacción. Sin embargo, mediante el Método 2 se obtienen sólidos cristalinos en forma de una mezcla del correspondiente precursor tipo Krebs como componente mayoritario y el compuesto **LnM** (Ln = La, Ce; M = Co) deseado como fase minoritaria. Los cristales de **LnM** se separaron manualmente bajo microscopio óptico para su caracterización y determinación estructural.

$(\text{Cs}_x\text{Na}_{32-x})[\mu\text{-Co}\{\text{Bi}_7\text{W}_{31}\text{O}_{114}\text{La}(\text{OAc})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (LaCo): Se usó **Co-Krebs** (639 mg, 0.1 mmol) y $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (74 mg, 0.2 mmol) obteniéndose, por evaporación, una mezcla de cristales prismáticos verdes (**LaCo**) y púrpuras (**Co-Krebs**) de un tamaño adecuado para su caracterización mediante rayos X en monocristal, en tres semanas aproximadamente. Rendimiento para $\text{C}_4\text{H}_{150}\text{Bi}_{14}\text{Co}_3\text{CS}_{14}\text{La}_2\text{Na}_{18}\text{O}_{306}\text{W}_{62}$: 10 mg (5 %

basado en Bi). FT-IR, $\tilde{\nu}$ (KBr, cm^{-1}): 942 (F), 879 (m), 798 (m), 747 (m), 681 (m), 615 (m).

(Cs_xNa_{32-x})[μ -Co{Bi₇W₃₁O₁₁₄Ce(OAc)Co(H₂O)}₂] \cdot nH₂O (CeCo): Se usó **Co-Krebs** (639 mg, 0.1 mmol) y Ce(NO₃)₃ \cdot 6H₂O (87 mg, 0.2 mmol) obteniéndose, por evaporación, una mezcla de cristales prismáticos verdes (**CeCo**) y púrpuras (**Co-Krebs**) de un tamaño adecuado para su caracterización mediante rayos X en monocristal, en tres semanas aproximadamente. Rendimiento para C₄H₁₅₀Bi₁₄Co₃Cs₁₄Ce₂Na₁₈O₃₀₆W₆₂: 9.5 mg (5 % basado en Bi). FTIR, $\tilde{\nu}$ (KBr, cm^{-1}): 943 (F), 878 (m), 799 (m), 745 (m), 683 (m), 613 (m).

2.2.- INSTRUMENTACIÓN

En este apartado se describe todo el instrumental requerido para la caracterización de los diferentes compuestos sintetizados. Las medidas de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) se han realizado en el Departamento de Química Inorgánica. El análisis por difracción de rayos X en monocristal fue realizado por los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

2.2.1.- Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu FT-IR 8400S, empleando el software IR Solutions en el tratamiento de datos. Las medidas se realizaron con una resolución 4 cm^{-1} en el rango comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en forma de pastillas de KBr en una prensa Specac. La intensidad de las señales se ha descrito como débil (d), moderada (m), fuerte (f) y muy fuerte (F).

2.2.2.- Difracción de rayos X en monocristal (sc-XRD)

La toma de datos se llevó a cabo a 100 K en un difractómetro Oxford Diffraction SuperNova que opera con radiación Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) y un detector Atlas CCD para **LaCo** y radiación Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y un detector Eos CCD para **CeCo**. El tratamiento de datos se llevó a cabo mediante la herramienta CrysAlisPro³⁶ y la

resolución de las estructuras y el refinamiento se realizó empleando los programas Olex^{2 37} y SHELXL97³⁸ respectivamente por un procedimiento de mínimos cuadrados. La visualización de las estructuras se llevó a cabo mediante el programa CrystalMaker³⁹ y los cálculos geométricos se realizaron con el programa PLATON⁴⁰ dentro del paquete de programas WinGX.⁴¹ Por último, el cálculo de la distorsión para los diferentes poliedros se llevó a cabo mediante la herramienta SHAPE 2.1.⁴²

Los átomos más pesados (W, La, Ce, Co, Cs, y Bi) se han refinado de forma anisotrópica. El desorden encontrado en la red de cationes/moléculas de agua y la absorción resultante de la presencia de un gran número de átomos pesados, además del gran tamaño de las celdas unidad, hacen que no se haya podido determinar el número total de contraiones (Cs⁺ y Na⁺) y moléculas de H₂O de hidratación presentes en ambas estructuras. En el caso de **LaCo**, se han determinado 18 posiciones potenciales para iones Cs⁺ en el mapa de Fourier y sus poblaciones se han refinado libremente, dando como resultado una suma total de 14 átomos de Cs. La baja calidad de los datos no ha permitido determinar ninguna posición para iones Na⁺ o moléculas de agua de hidratación. De forma análoga, se determinan 22 posiciones potenciales para cationes Cs⁺ (con una población total de 14), así como 4 Na⁺ y 20 moléculas de H₂O de hidratación para **CeCo**. Ambas estructuras presentan huecos en los que no se determina densidad electrónica alguna: un vacío de 6600 Å³ centrado en x y z (0, ½, ½) para **LaCo** y de 2000 Å³ centrado en (0, ½, 0) para **CeCo** y que suponen, respectivamente, el 25% y el 14% del volumen total de la celda unidad de acuerdo con los cálculos realizados con PLATON. Teniendo en cuenta la carga total de anión (32-) se prevé que los cationes restantes ocupen el citado espacio de la celda unidad. Para el cálculo de los rendimientos de la reacción se ha considerado que los cationes que no se han podido determinar por XRD son todos Na⁺ (por ser estos más ligeros); es decir, se ha estimado un número total de 14 Cs⁺ y 18 Na⁺ por clúster, así como 70 moléculas de H₂O de hidratación.

Para determinar con exactitud la proporción de los cationes Cs/Na en ambas estructuras y estimar el número de moléculas de H₂O de hidratación, se debería proceder al análisis de las muestras sólidas mediante técnicas como la

espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y el análisis termogravimétrico (TGA/DTA). Sin embargo, el largo período de cristalización junto con los bajos rendimientos de las reacciones, han hecho que no se disponga de suficiente muestra para su análisis. La situación sanitaria actual debida a la COVID-19 ha imposibilitado la realización de experimentos adicionales.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN

Se evaluó la reactividad de los polianiones wolframoantimoniato(III) tipo Krebs disustituidos con metales 3d $[\{M^{II}(H_2O)_3\}_2(WO_2)_2(BiW_9O_{33})_2]^{10-}$ (M = Mn, Co, Ni, Zn), frente a metales 4f siguiendo dos métodos sintéticos empleados en bibliografía para estudiar el comportamiento de análogos de Sb^{III} .³⁴ El POM tipo Krebs creado *in-situ* a partir de unidades trilacunarias $[SbW_9O_{33}]^{9-}$ y la sal del metal 3d correspondiente (Método 1) o pre-formado (Método 2), se hace reaccionar con un exceso de metal 4f (1:2) en un medio tamponado de NaAc/HAc 1M durante 1h a 100 °C. Los equilibrios en química de polioxometalatos son fuertemente dependientes del pH del medio, por eso se fija en un valor concreto mediante el uso del tampón (pH = 4.8). Siguiendo ambos procedimientos sintéticos se obtiene una serie de clústeres heterometálicos para M = Co, Ni, Zn e iones lantánidos más grandes (Ln = de La a Gd) cuya estructura se ha descrito en la introducción.

En el caso del Bi^{III} , el hecho de que la especie trilacunaria $[BiW_9O_{33}]^{9-}$ no se pueda aislar de forma independiente hace que se tenga que modificar el Método 1. Así, se hicieron reaccionar sales de wolframio(VI), bismuto(III) y el metal 3d correspondiente, previo a la adición del metal 4f (Figura 12). Cabe destacar que la sal de Bi^{III} se añade disuelto en ácido y gota a gota para evitar la aparición de especies insolubles como el $BiOCl$. En base a los resultados obtenidos para Sb, los estudios se comenzaron para la combinación Ce^{III}/Co^{II} . Los aniones de cobalto parecen ser los más reactivos, mientras que las reacciones con las sales de cerio(III) son fácilmente observables

debido a que su coordinación a los fragmentos POM hacen que la disolución adquiera un color amarillento característico.

Mediante el Método 1 solo se obtuvieron cristales de los precursores de tipo Krebs de partida tal y como se confirma por espectroscopia FT-IR. Cambios en la proporción de los reactivos de partida, el disolvente o la temperatura no proporcionaron resultados satisfactorios. Todos estos resultados sugieren que el Método 1 no es adecuado para los POM de Bi^{III}, al contrario de lo que ocurre para los análogos de Sb, lo que indica a su vez que el comportamiento de ambos clústeres precursores es totalmente distinto a pesar de haber modificado únicamente el heteroátomo del POM.

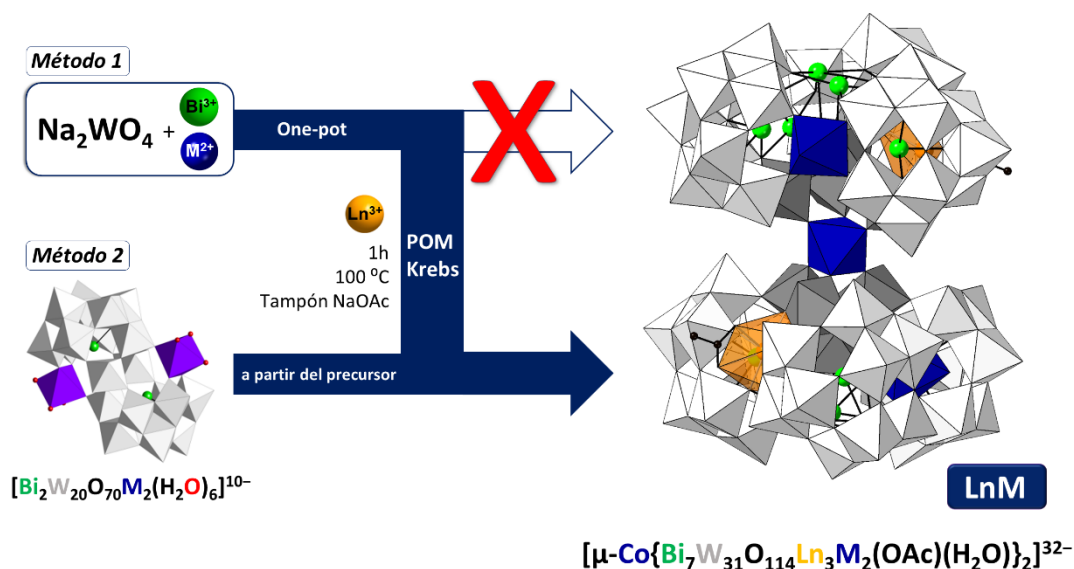


Figura 11. Esquema de las rutas sintéticas llevadas a cabo para la obtención del compuesto LnM.

Por el contrario, cuando se aplica el Método 2, en la disolución final que se deja evaporar a temperatura ambiente se obtiene una mezcla de cristales púrpuras correspondientes al precursor **Co-Krebs** como componente mayoritario y cristales verdes de morfología acicular de **CeCo**. Estos últimos fueron separados manualmente bajo microscopio óptico y presentan un espectro FT-IR totalmente distinto al del POM de partida (véase sección 3.2). Con el objetivo de mejorar el rendimiento de la reacción, se evaluó el efecto de emplear un defecto de Ce^{III} (1:1), pero sin cambio alguno en el resultado. Las modificaciones pertinentes en el medio tamponado

(disminuir la concentración a 0.5M) o la temperatura de reacción (50 °C y temperatura ambiente) ni siquiera dieron lugar al producto deseado. Teniendo en cuenta la fórmula molecular del polianión determinada por difracción de rayos X en monocristal, el Bi^{III} es el reactivo limitante de la reacción. Por lo tanto, cabría esperar que aumentar su proporción mejorara el rendimiento del proceso. Desafortunadamente, la combinación 1**Co-Krebs**:2Ce^{III}:2Bi^{III} no se pudo estudiar en el laboratorio debido a la situación de emergencia sanitaria.

A pesar de no haber finalizado la optimización de la reacción, de forma simultánea se comenzó a estudiar si era posible reemplazar los metales 3d y 4f del sistema sintético. El uso de La^{III} en lugar de Ce^{III} dio como resultado una mezcla de cristales púrpuras correspondientes al precursor **Co-Krebs** junto con cristales verdes de **LaCo** cuyo espectro FT-IR es prácticamente idéntico al de **CeCo**. Por otro lado, la reacción entre el precursor de **Zn-Krebs** y una sal de Ce^{III} también tuvo éxito; sin embargo, no se pudo proceder a su determinación estructural debido a la baja calidad de los cristales.

3.2.- ESTUDIO VIBRACIONAL

La identificación de los precursores wolframobismutato(III) tipo Krebs disustituidos con metales 3d se realizó mediante espectroscopia FT-IR. Los espectros registrados para las muestras de cristales prismáticos de color amarillo (**Mn-Krebs**), púrpura (**Co-Krebs**), verde (**Ni-Krebs**) e incoloros (**Zn-Krebs**) se recogen en la Figura 13. Todos los espectros son similares entre sí y están en buen acuerdo con los publicados en bibliografía.⁴³ En la región comprendida por debajo de 1000 cm⁻¹ se observan las bandas de vibración características del POM, constituidas por una señal a ca. 950 cm⁻¹ asociada a la tensión ν_{as} (W-O_t), cuatro (ca. 870, 840, 810 y 770 cm⁻¹) a las tensiones ν_{as} (W-O_p-W) y una última que proviene de la tensión ν_{as} (M^{II}-O) a 670 cm⁻¹ (O_t = oxígeno terminal; O_p = oxígeno puente).

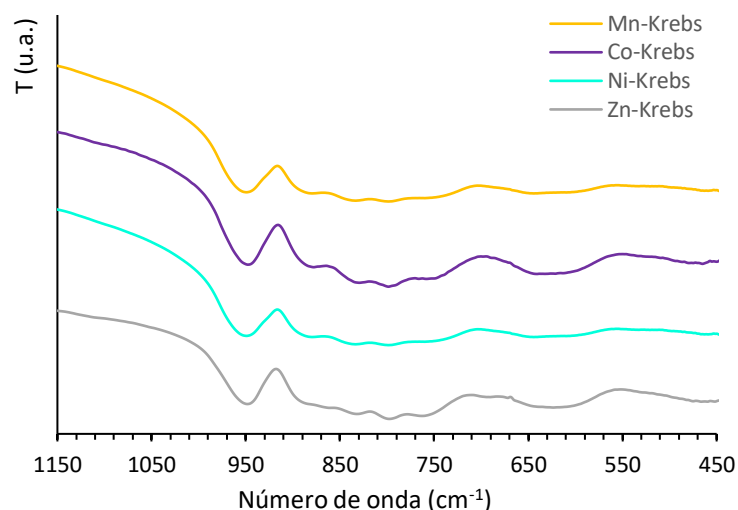


Figura 13. Espectros FT-IR de los precursores **M-Krebs** (M = Mn, Co, Ni, Zn).

La naturaleza de los cristales obtenidos en las sucesivas síntesis se comprobó comparando los espectros obtenidos con los de los precursores **M-Krebs** correspondientes. Los espectros FT-IR de **LaCo**, **CeCo** y **CeZn** se comparan el Figura 14 con los de sus precursores tipo Krebs. Además de la banda correspondiente al carboxilato del grupo acetato en torno a 1400 cm^{-1} , para los derivados **LnM**, la región del POM por debajo de 1100 cm^{-1} muestra las señales asociadas a las tensiones $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$, $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_p\text{-W})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{M-O})$. Si se comparan los diferentes espectros registrados para los compuestos **LnM** con los de los precursores de partida **M-Krebs** observamos una serie de cambios:

- Existe un desplazamiento de aproximadamente 5 cm^{-1} (red shift) de la banda $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$ de modo que pasa de 950 cm^{-1} a estar centrada en torno a 945 cm^{-1} .
- Hay una pérdida de intensidad de las bandas que aparecen a ca. 840 y 640 cm^{-1} y, al mismo tiempo, aparece una nueva señal a 683 cm^{-1} .
- La similitud entre los espectros de los compuestos **LnM** y sus precursores tipo Krebs sugieren que los que las subunidades de estos últimos siguen estando presentes en el ensamblaje final y en la reacción solo se produce una reorganización de los mismos.

Por tanto, se puede afirmar que la espectroscopia FT-IR permite identificar inequívocamente los compuestos **LnM** obtenidos.

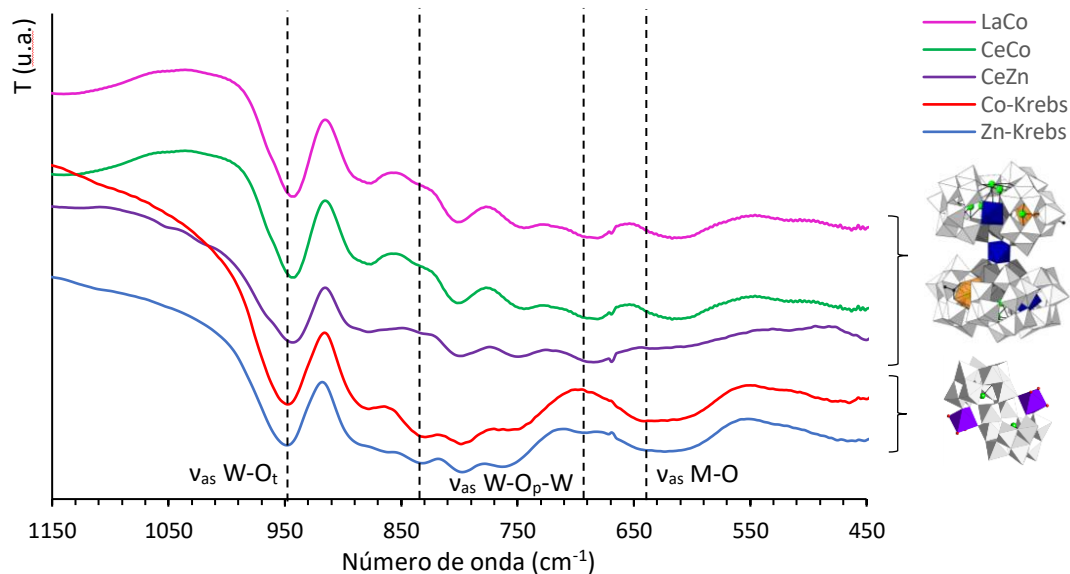


Figura 14. Espectro FT-IR de los compuestos LnM (Ln = La, Ce; M = Co, Zn) comparado con los precursores M-Krebs (M = Co, Zn). O_t, oxígeno terminal; O_p, oxígeno puente; ν, tensión.

3.3.- ANÁLISIS ESTRUCTURAL

La resolución estructural de **LaCo** y **CeCo** se llevó a cabo mediante difracción de rayos X en monocristal. Los datos cristalográficos para ambos compuestos se recogen en la Tabla 1. El compuesto **LaCo** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ y la unidad asimétrica contiene el anión $[\mu\text{-Co}\{\text{Bi}_7\text{W}_{31}\text{O}_{114}\text{La}(\text{OAc})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{32-}$ junto con los correspondientes cationes, Cs^+ y Na^+ , además de las moléculas de agua de hidratación. En el caso de **CeCo**, éste cristaliza en el grupo espacial triclinico $P-1$ y la unidad asimétrica es similar a la de su análogo de La^{III} . La diferencia entre ambas estructuras reside en que **CeCo** cristaliza en un grupo espacial de menor simetría y por lo tanto, la celda unidad contiene dos aniones $[\mu\text{-Co}\{\text{Bi}_7\text{W}_{31}\text{O}_{114}\text{Ce}(\text{OAc})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{32-}$ ($Z = 2$). Sin embargo, la mayor simetría en **LaCo** hace que la celda unidad albergue 4 aniones análogos ($Z = 4$), por lo que el volumen de la misma es prácticamente el doble que la de **CeCo**.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **LaCo** y **CeCo**.

	LaCo	CeCo
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2/n$ ()	$P-1$ (2)
a (Å)	34.6587(5)	18.4655(5)
b (Å)	19.2014(3)	25.5945(7)
c (Å)	47.5687(6)	33.3587(9)
α (°)	90	104.128(2)
β (°)	108.432(2)	92.556(2)
γ (°)	90	109.223(2)
V (Å³)	30032.7(8)	14301.5(7)
Z	4	2
Reflex. totales	265520	108286
Reflex. indep. (R_{int})	62291(0.111)	50354(0.073)
Reflex. observ. [$I > 2\sigma(I)$]	50063	28703
Parámetros	1875	2008
$R(F)^a$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.116	0.089
$wR(F^2)^a$ (total)	0.264	0.230
GoF	1.051	1.028

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

3.3.1.-Estructura molecular

Aunque **LaCo** y **CeCo** no son isoestructurales, ambos compuestos exhiben el polianión hexamérico $[\mu-Co\{Bi_7W_{31}O_{114}Ln(OAc)Co(H_2O)\}_2]^{32-}$ (Ln = La o Ce). El anión puede describirse como dos bloques trimoleculares puenteados por un Co^{II} en una simetría ideal C_2 . Cada uno de estos bloques está compuesto por tres subunidades tipo Keggin trilacunarias, dos $\{B-\alpha-Bi^{III}W_9O_{33}\}$ y una $\{B-\beta-Bi^{III}W_9O_{33}\}$ conectados entre sí por un átomo de Co^{II} , una unidad $\{Ln^{III}(OAc)\}$, un clúster $\{Bi_4O\}$ y cuatro grupos $\{WO_6\}$ adicionales que comparten vértices (Figura 15). La formación del anión complejo a partir de la reacción de aniones tipo Krebs disustituidos con metales 3d $[Co^{II}(H_2O)_3]_2(WO_2)_2(B-\beta-Bi^{III}W_9O_{33})_2]^{10-}$ frente a lantánidos implica no solo la descomposición del esqueleto tipo Krebs, sino que además se generan nuevos

fragmentos estructurales y se produce la transformación de algunas de las unidades $\{B-\beta-Bi^{III}W_9O_{33}\}$ a sus isómeros α .

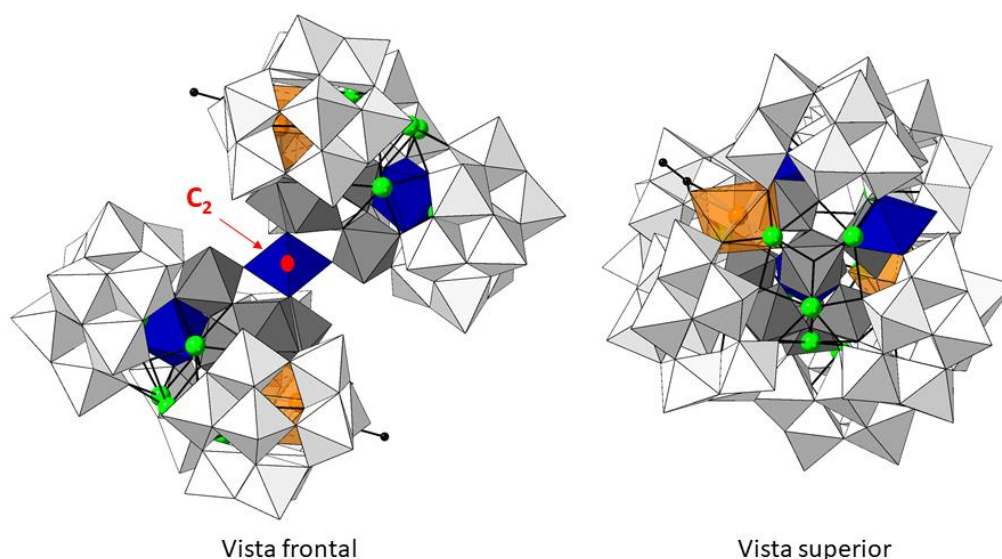


Figura 15. Vista frontal y superior de la representación poliédrica del polianión LnM .

Las dos subunidades trilacunarias tipo α están, por un lado, unidas entre sí por la unidad $\{Ln^{III}(OAc)\}$ y uno de los átomos de bismuto y, por otro lado, al Keggin tipo β , una de ellas a través de un átomo de cobalto(II) con geometría octaédrica y la otra a través de dos átomos de bismuto externos a la especie trilacunaria (Figura 16). Cuatro subunidades octaédricas $\{WO_6\}$ adicionales que comparten vértices entre ellas ayudan a completar el ensamblaje mediante la formación del fragmento $\{W_4O_{20}\}$. Tres de estos octaedros comparten un vértice con el átomo de cobalto(II) puente y dos con cada uno de los fragmentos trilacunarios. Uno de ellos, además, comparte una arista con la esfera de coordinación del lantánido. El cuarto octaedro $\{WO_6\}$ actúa como nexo entre las tres especies anteriores y se conecta al otro átomo de cobalto (II) mediante la compartición de un vértice. El ensamblaje de las tres especies trilacunarias atrapa un inusual clúster de bismuto $\{Bi_4O_9(\mu_3-O)(\mu_2-O)_6\}$ con una disposición “tipo escorpión” en la que todos los bismutos están hexacoordinados. Hasta la fecha solo se han publicado dos ejemplos de POMs que encapsulan clústeres de bismuto-oxígeno, en ambos casos hexanucleares.^{44,45} Esto confirma el potencial de los fragmentos lacunarios para estabilizar especies que de otra forma no se podrían aislar y abre un nuevo campo aún por explorar, ya que las publicaciones referentes a aniones wolframobismutato(III) son realmente escasas.

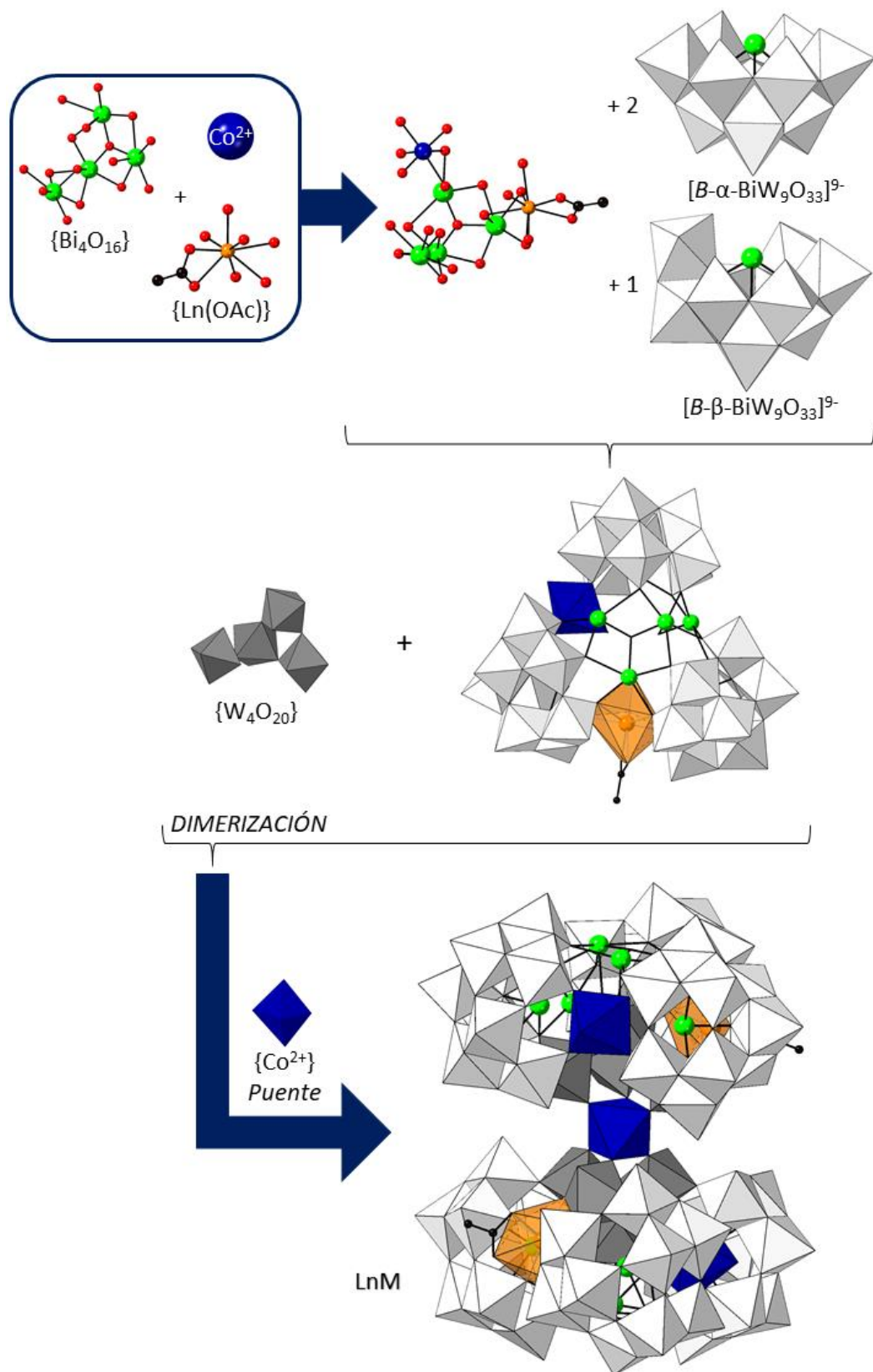


Figura 16. Representación esquemática del ensamblaje del anión $[\mu\text{-Co}\{\text{Bi}_7\text{W}_{31}\text{O}_{114}\text{Ln}(\text{OAc})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{32-}$ (Ln = La o Ce) presente en LnM a partir de sus componentes estructurales más básicos.

3.3.2.-Aspectos geométricos

En esta sección se profundiza en el estudio estructural, centrándonos en los aspectos geométricos (distancias de enlace y distorsión de los poliedros de coordinación) de las esferas de coordinación de los átomos que conforman la estructura, exceptuando las de los átomos de wolframios. Los dos átomos de lantánido presentes en los compuestos **LnCo** (Ln = La, Ce) se encuentran en un entorno de coordinación 8, LnO₈. La esfera de coordinación la completa con los dos átomos O_{AC} del grupo acetato (modo de coordinación bidentado, η²-quelato), cuatro átomos O_{POM} de dos fragmentos α-trilacunarios adyacentes y dos átomos de oxígeno pertenecientes a unidades {WO₆} adicionales. Las longitudes de enlace Ln–O se recogen en la Tabla 2 y en ellas se observa un acortamiento de los mismos al pasar de La a Ce, como se esperaría debido al efecto de la contracción lantánida.⁴⁶ La geometría del poliedro que forma el lantánido puede determinarse mediante el software SHAPE 2.1; más concretamente se calcula el grado de distorsión (medidas de forma, CShM) de dicho poliedro LnO₈ respecto a las geometrías ideales de prismas de ocho vértices. Un valor más bajo indica mayor similitud entre el poliedro objeto de estudio y el ideal. En la Tabla 3 y Figura 17 puede verse que los poliedros que forman los lantánidos están muy distorsionados, pero se acercan a las geometrías de prisma trigonal biapuntado (BTPR) y dodecaedro triangular (TDD), presentando un valor CShM menor para éstos últimos. Por lo tanto, los poliedros de coordinación podrían describirse como dodecaedros triangulares afectados por distintos tipos de distorsión.

Tabla 2. Distancias (Å) Ln–O para los poliedros LnO₈ en los compuestos **LnCo** (Ln = La, Ce)

	O1F	O2F	O3F	O4F	O5F	O6F	O1A	O2A
La1	2.50(3)	2.21(3)	2.69(3)	2.44(3)	2.72(3)	2.26(2)	2.51(3)	2.27(3)
Ce1	2.56(3)	2.20(3)	2.69(3)	2.53(3)	2.78(2)	2.25(3)	2.57(3)	2.28(3)
	O11F	O12F	O13F	O14F	O15F	O16F	O11A	O12A
La2	2.67(2)	2.21(3)	2.70(3)	2.49(4)	2.70(3)	2.25(2)	2.48(2)	2.30(4)
Ce2	2.60(4)	2.26(4)	2.71(3)	2.42(3)	2.76(3)	2.21(3)	2.60(4)	2.29(3)

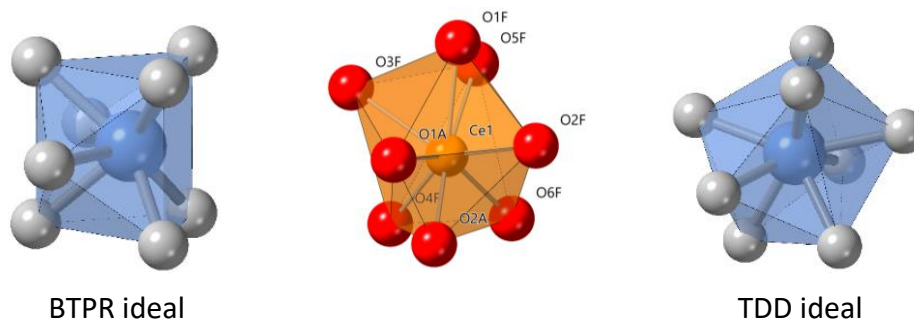


Figura 17. Geometría de un prisma trigonal biapuntado (izquierda) y dodecaedro triangular (derecha) ideales y del poliedro de coordinación Ce1 del compuesto **CeCo** (centro).

Tabla 3. Grado de distorsión de los poliedros de coordinación LnO₈ en los compuestos LnCo (Ln = La, Ce).

	Bifenoide truncado (JSD)	Prisma trigonal biapuntado (BTBR)	Dodecaedro triangular (TDD)	Antiprisma de base cuadrada (SAPR)
	D_{2d}	C_{2v}	D_{2d}	D_{4d}
LaCo				
La1	5.487	3.491	2.427	4.066
La2	5.252	3.365	2.464	4.140
CeCo				
Ce1	5.675	3.294	2.411	3.920
Ce2	5.849	3.439	2.384	4.079

Para el caso de los metales 3d, los polianiones muestran 3 átomos de cobalto(II) cristalográficamente independientes con una geometría octaédrica distorsionada. El Co1 y el Co2 forman parte de cada uno de los trímeros de los que se compone el POM hexamérico, mientras que el Co3 es el que actúa de puente entre ambos. Las esferas de coordinación de los dos primeros se completan con cuatro átomos O_{POM} pertenecientes a las dos unidades trilacunarias (α y β) contiguas, en posiciones ecuatoriales y un átomo de oxígeno de un grupo {WO₆} adicional, además de una molécula de agua en posición axial. En el caso del Co3 los 6 átomos de O de la esfera de coordinación pertenecen a sendas unidades {WO₆} de las dos mitades triméricas. Las distancias de enlace Co–O, así como los valores de forma CShM obtenidos en

comparación al octaedro ideal, se recogen en la Tabla 4. Para ambos compuestos se observan valores de distorsión menores para los cobaltos puente frente a los cobaltos provenientes de cada trímero. Esto se debe a las altas tensiones resultantes de las restricciones geométricas a las que están sometidos estos últimos.

Tabla 4. Distancias (Å) Co–O y valores de distorsión CShM en comparación al octaedro ideal (OC, CShM = 0) en los compuestos LnCo (Ln = La, Ce)

		O1D	O2D	O3D	O4D	O5D	O1W	CShM (OC)
Co1	LaCo	1.99(3)	2.03(3)	2.01(3)	1.98(3)	2.40(3)	2.15(4)	1.487
	CeCo	1.99(3)	2.04(2)	2.03(3)	2.02(3)	2.37(3)	2.18(3)	1.211
		O11D	O12D	O13D	O14D	O15D	O11W	CShM (OC)
Co2	LaCo	2.01(3)	1.98(3)	2.04(3)	1.99(3)	2.38(3)	2.24(4)	1.567
	CeCo	2.02(4)	2.06(3)	2.06(3)	2.05(3)	2.36(3)	2.11(4)	1.339
		O21D	O22D	O23D	O24D	O25D	O26D	CShM (OC)
Co3	LaCo	2.06(3)	2.09(3)	2.01(3)	2.11(3)	2.08(3)	2.03(3)	0.332
	CeCo	2.07(3)	2.07(3)	2.00(3)	2.07(3)	2.02(3)	2.07(3)	0.240

En cuanto al bismuto, como ya se ha comentado anteriormente, la estructura LnCo presenta dos clústeres $\{\text{Bi}_4\text{O}_9(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_6\}$ virtualmente idénticos entre sí y con una conformación espacial de “tipo escorpión”. En ella, tres unidades $\{\text{BiO}_6\}$ forman un trímero mediante compartición de aristas, al que se le une una cuarta unidad compartiendo una cara (Figura 18). Las distancias de enlace Bi–O son del orden de las observadas en sistemas similares (2.08 – 2.84 Å)^{43, 44} y se recogen en la Tabla 5. Para determinar la geometría exacta del poliedro hexacoordinado altamente distorsionado de cada uno de los bismutos, se realizó un estudio de medidas de forma mediante la herramienta SHAPE 2.1. Como se muestra en la Tabla 6, la mínima distorsión corresponde a una geometría de pirámide pentagonal (PPY) en todos los casos. Esto se debe a que el par solitario de los centros de Bi^{III} se sitúa en las posiciones opuestas al átomo de oxígeno apical y por lo tanto, esta geometría de coordinación se ve favorecida. Así, los pares solitarios apuntan hacia la parte exterior del clúster haciendo que adopte esa forma tan característica de “tipo escorpión”.

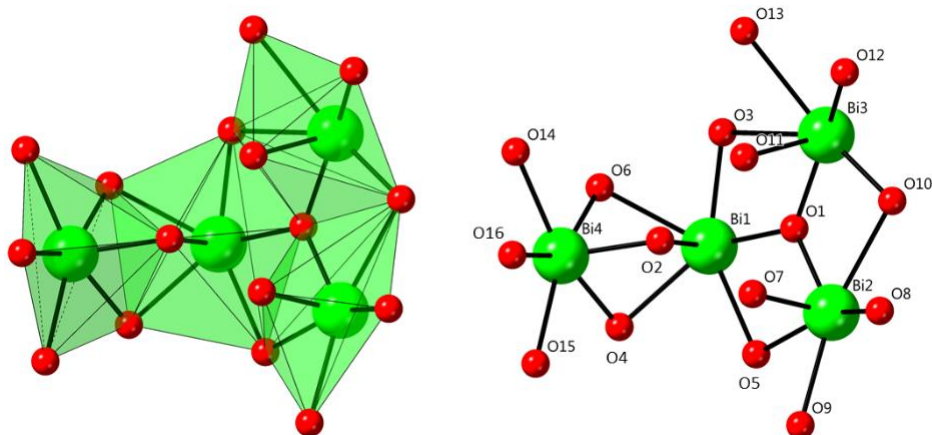


Figura 18. Representación de uno de los clústeres de bismuto $\{Bi_4O_{16}\}$ del compuesto **CeCo**.

Tabla 5. Distancias (Å) Bi–O para el clúster $\{Bi_4O_{16}\}$ en **LnCo** (Ln = La, Ce).

		O1	O2^A	O3	O4	O5	O6
Bi1	LaCo	2.15(2)	2.28(3)	2.38(4)	2.47(3)	2.50(3)	2.51(3)
	CeCo	2.12(3)	2.24(3)	2.35(3)	2.49(3)	2.52(3)	2.55(3)
		O7^A	O1	O5	O8	O9	O10
Bi2	LaCo	2.14(3)	2.24(3)	2.41(2)	2.45(3)	2.47(3)	2.68(3)
	CeCo	2.08(2)	2.22(3)	2.39(3)	2.44(3)	2.55(3)	2.67(3)
		O1	O10	O11^A	O12	O13	O3
Bi3	LaCo	2.10(2)	2.23(3)	2.34(3)	2.43(3)	2.71(3)	2.74(4)
	CeCo	2.11(3)	2.25(3)	2.43(2)	2.43(3)	2.75(3)	2.84(3)
		O2^A	O4	O6	O14	O15	O16
Bi4	LaCo	2.11(3)	2.17(3)	2.23(3)	2.43(3)	2.49(3)	2.61(3)
	CeCo	2.13(3)	2.23(3)	2.23(3)	2.49(3)	2.54(3)	2.66(3)
		O101	O102^A	O103	O104	O105	O106
Bi11	LaCo	2.14(3)	2.25(3)	2.38(3)	2.39(3)	2.44(2)	2.53(3)
	CeCo	2.13(3)	2.37(3)	2.45(3)	2.46(3)	2.48(3)	2.53(3)
		O107^A	O101	O105	O108	O109	O110
Bi12	LaCo	2.12(3)	2.21(3)	2.37(3)	2.54(3)	2.55(3)	2.57(3)
	CeCo	2.07(3)	2.14(3)	2.46(4)	2.52(3)	2.56(4)	2.60(3)
		O101	O110	O111^A	O112	O113	O103
Bi13	LaCo	2.10(3)	2.28(3)	2.30(2)	2.41(3)	2.65(3)	2.71(3)
	CeCo	2.14(3)	2.21(4)	2.33(3)	2.42(4)	2.67(3)	2.79(3)
		O102^A	O104	O106	O114	O115	O116
Bi14	LaCo	2.11(3)	2.22(2)	2.27(3)	2.47(3)	2.50(3)	2.55(2)
	CeCo	2.06(3)	2.21(3)	2.25(3)	2.45(3)	2.51(3)	2.60(3)

A: átomo de oxígeno apical.

Tabla 6. Grado de distorsión de los poliedros de coordinación BiO₆ para los clústeres {Bi₄O₁₆} en LnCo (Ln = La, Ce)

	Pirámide pentagonal (PPY)	Octaedro (OC)	Prisma Trigonal (TPR)		Pirámide pentagonal (PPY)	Octaedro (OC)	Prisma Trigonal (TPR)
	C _{5v}	O _h	D _{3h}		C _{5v}	O _h	D _{3h}
LaCo				CeCo			
Bi1	2.765	28.326	15.393	Bi1	2.888	27.257	14.758
Bi2	2.167	27.197	15.773	Bi2	2.324	27.382	15.660
Bi3	2.474	29.330	16.082	Bi3	2.708	29.185	16.386
Bi4	3.054	25.765	12.456	Bi4	3.011	25.594	12.478
Bi11	2.471	28.333	15.207	Bi11	2.368	27.280	14.092
Bi12	2.523	27.370	15.904	Bi12	2.484	27.230	15.087
Bi13	2.336	30.294	16.511	Bi13	2.519	28.855	15.189
Bi14	2.815	27.313	12.539	Bi14	2.933	26.666	12.567

Haciendo un análisis más exhaustivo y representando el paso geométrico de mínima distorsión entre un octaedro ideal (OC) y una pirámide pentagonal ideal (PPY) (Figura 19) comprobamos que los puntos experimentales muestran una desviación frente al camino ideal de entre 0.2-0.3 (según la bibliografía,⁴⁷ por debajo de 0.4 se considera que los poliedros están dentro del camino de mínima distorsión). Por lo tanto, la geometría de coordinación de los poliedros BiO₆ en LnCo (Ln = La, Ce) podría describirse con exactitud como pirámide pentagonal distorsionada hacia el octaedro.

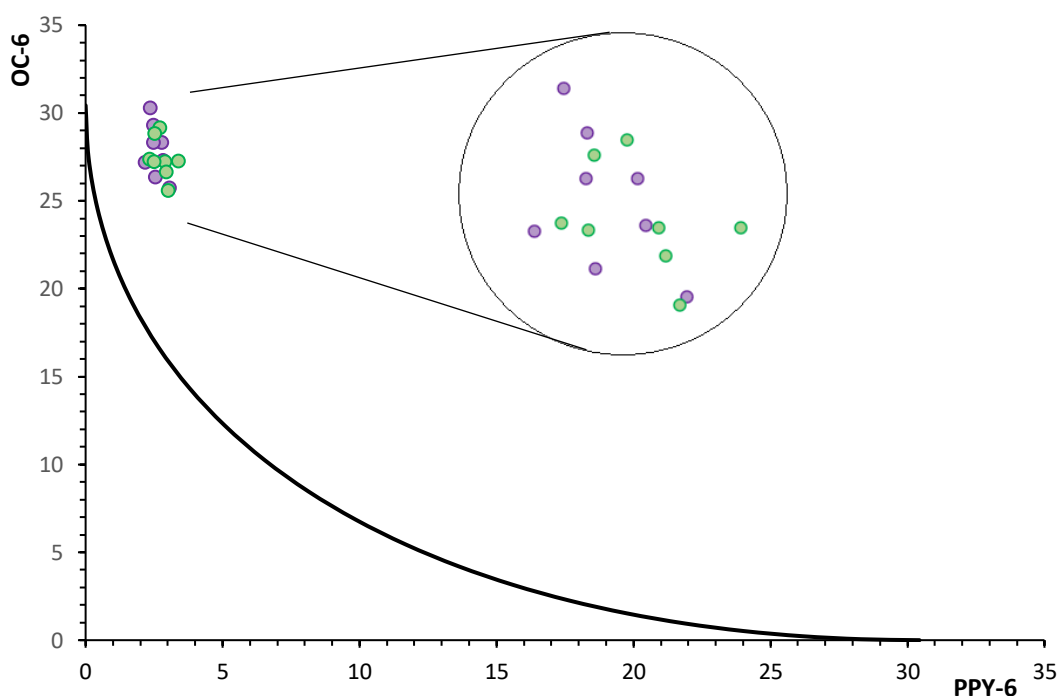


Figura 19. Camino de mínima distorsión entre los poliedros ideales octaédrico (OC) y pirámide pentagonal (PPY).
 En el “shape map” se indican los poliedros correspondientes a las unidades BiO_6 en **LaCo** (púrpura) y **CeCo** (verde). Inserción: Ampliación de la dispersión de los puntos experimentales.

4.- CONCLUSIONES

Este trabajo ilustra cómo la reacción de los iones lantánidos con POMs que contienen metales 3d puede desembocar en un reordenamiento y la consecuente generación de estructuras heterometálicas 3d-4f con interesantes propiedades catalíticas, ópticas o magnéticas. En este caso particular, se ha demostrado que la reactividad de iones lantánidos con POMs tipo Krebs disustituidos con metales 3d $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$ (donde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ o Zn y $\text{X}^{\text{III}} = \text{Sb}$ o Bi) es fuertemente dependiente del heteroátomo. La combinación directa entre el anión tipo Krebs pre-formado y una sal de lantánido en un medio acuoso tamponado de NaOAc/HAc da lugar a i) ensamblajes de tipo $[\text{Sb}_7\text{W}_{36}\text{O}_{133}\text{Ln}_3\text{M}_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_8]^{17-}$ para $\text{X} = \text{Sb}$, tal y como se observa en trabajos previos; y ii) clústeres de fórmula general $[\mu\text{-M}\{\text{Bi}_7\text{W}_{31}\text{O}_{114}\text{Ln}(\text{OAc})\text{M}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{32-}$ para $\text{X} = \text{Bi}$ de acuerdo con los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.

Concretamente, se han aislado los aniones **LnCo** (Ln = La, Ce), cuya estructura se ha resuelto mediante difracción de rayos X en monocristal. La estructura molecular del POM hexamérico de simetría C_2 está constituida por dos mitades triméricas idénticas puenteadas por un átomo de Co. Cada una de las mitades está formada por tres subunidades trilacunarias tipo Keggin, dos α y un β , conectadas entre sí por un átomo de Co y una unidad {Ln(OAc)} en geometría de dodecaedro triangular. El ensamblaje lo refuerzan cuatro subunidades {WO₆} adicionales que se encuentran unidas entre sí mediante compartición de vértices dando lugar al fragmento {W₄O₂₀}. La estructura se completa con la encapsulación de un inusual clúster de bismuto-oxígeno {Bi₄O₁₆} de “tipo escorpión” formado por átomos de bismuto hexacoordinados en geometría de pirámide pentagonal. Esta geometría permite acomodar el par de electrones solitarios del bismuto(III) en la posición opuesta al átomo de oxígeno apical. El estudio de las distorsiones de los poliedros de coordinación ha permitido determinar con mayor exactitud su geometría.

La espectroscopia FT-IR ha permitido una primera, sencilla y eficiente caracterización de los compuestos mediante la identificación de las bandas características de la región que corresponde a los diferentes polianiones (400 - 1000 cm⁻¹). Así, se ha confirmado también el éxito de la síntesis del derivado **CeZn**, previo al estudio estructural. El empleo combinado del análisis elemental (Cs/Na) y análisis termogravimétrico podría haber sido útil para determinar el número de cationes de cada tipo y moléculas de agua presentes en cada una de las fases, pudiendo así proporcionar una fórmula concreta/detallada para los compuestos sintetizados.

5.- PROYECCIÓN DE FUTURO

El trabajo presencial en el laboratorio ha dejado abiertas varias líneas por las que seguir investigando:

- Optimizar la síntesis para los compuestos obtenidos. En una primera aproximación se tratará de aumentar la proporción del reactivo limitante, el

Bi^{III}, en los reactivos de partida con el fin de mejorar el rendimiento del proceso.

- Ampliar el estudio sintético a análogos que contengan otros metales 3d (Mn, Ni, Zn) o 4f (Pr – Lu) y comprobar si se forma el mismo tipo de ensamblaje. Además, se procederá a la caracterización química y estructural completa de los nuevos derivados, comenzando por el de **CeZn**, cuya síntesis ya ha tenido éxito.
- Estudiar el comportamiento en disolución de los compuestos **LnM**. La estabilidad de los POM en disolución acuosa se puede analizar mediante espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS). Además, el posible auto-ensamblaje de los aniones en estructuras supramoleculares se podría seguir mediante dispersión de luz láser (LLS).
- Analizar las propiedades magnéticas y luminiscentes de toda la familia de compuestos, con especial atención al comportamiento de imán molecular (SMM). Los derivados de Sm, Eu, Tb y Dy podrían mostrar emisión en el espectro visible si se excitan con luz ultravioleta, por lo que también sería de interés su obtención.

6.- AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director, el Dr. Beñat Artetxe, todo su esfuerzo para sacar adelante este proyecto, por haberme guiado durante todo el transcurso del mismo y haber estado tan pendiente y comprometido de principio a fin. Me gustaría agradecer también a mi director Dr. Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla, por haberme dado la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación en el que no he dejado de aprender ni un solo día. Y, por último, pero no menos importante, quiero dar las gracias a Estitxu, Lety, Ángela, Celia y Juan por haberme ayudado más de lo que ellos puedan imaginarse, por haberme escuchado y apoyado en todos esos momentos de agobio que, conociéndome, no han sido pocos.

A mi padre, por... todo.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pope, M.T. Heteropoly and Isopoly oxometalates; Springer-Verlag: Berlín, 1983.
- [2] Bijelic, A.; Aureliano, M.; Rompel, A. *Chem. Commun.* 2018, *54*, 1153-1169.
- [3] Song, Y.; Tsunashima, R. *Chem. Soc. Rev.* 2012, *41*, 7384-7402.
- [4] Wang, S. S. and Yang, G.-Y. *Chem. Rev.*, 2015, *115*, 4893-4962.
- [5] Delhuyar, J.J.; Delhuyar, F. Análisis químico del volfram, y examen de un nuevo metal, que entra en su composición. Extractos de las Juntas Generales Celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País: Vitoria, 1783, 46-88.
- [6] Berzelius, J. *Pogg. Ann.* 1826, *6*, 369-380.
- [7] De Marignac, M. C. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1864, *132*, 25-31.
- [8] Keggin, J.F. *Nature* 1933, *132*, 351.
- [9] Gumerova, N.; Rompel, A. *Nat. Rev. Chem.* 2018, *2*, 0112.
- [10] Pope, M.T., Müller, A.; Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1994.
- [11] SciFinder, version 2020, Chemical Abstract Service, Columbus, Ohio, EEUU; visitado el 03/06/2020.
- [12] Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* 1965, *4*, 132-134.
- [13] Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, *92*, 3794-3797.
- [14] Pope, M.T. *Inorg. Chem.* 1976, *15*, 2008-2010.
- [15] Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. *Chem. Eur. J.* 1997, *3*, 1232-1237.
- [16] AlDamen, M.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C.; Gaita-Ariño, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 8874-8875.
- [17] Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Krebs, B. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 7252-7259.

- [18] Yamase, T.; Ishikawa, H.; Abe, H.; Fukaya, K.; Nojiri, H.; Takeuchi, H. *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 4606-4619.
- [19] Yamase, T. *J. Mater. Chem.* 2005, *15*, 4773-4782.
- [20] Piepenbrink, M.; Limanski, E. M.; Krebs, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, *628*, 1187-1191.
- [21] Carraro, M.; Bassil, B. S.; Sorarù, A.; Berardi, S.; Suchopar, A.; Kortz, U.; Bonchio, M. *Chem. Commun.* 2013, *49*, 7914-7916.
- [22] Reinoso, S. *Dalton Trans.*, 2011, *40*, 6610-6615.
- [23] Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* 2009, *253*, 2328-2341.
- [24] Merca, A.; Müller, A.; van Slageren, J.; Läge, M.; Krebs, B. *J. Cluster Sci.* 2007, *18*, 711-719.
- [25] Chen, W.; Li, Y.; Wang, Y.; Wang E.; Zhang, Z. *Dalton Trans.* 2008, 865-867.
- [26] Fang, X.; Kögerler, P. *Chem. Commun.* 2008, 3396-3398.
- [27] Fang, X.; Kögerler, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 8123-8126.
- [28] Nohra, B.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Rivière, E.; Marrot, J.; Sécheresse, F. *Chem. Commun.* 2009, 2703-2705.
- [29] Yao, S.; Zhang, Z.; Li, Y.; Lu, Y.; Wang, E.; Su, Z. *Cryst. Growth Des.* 2010, *10*, 135-139.
- [30] Reinoso, S.; Galán-Mascarós, J. R. *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 377-379.
- [31] Reinoso, S.; Galán-Mascarós, J. R.; Lezama, L. *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 9587-9593.
- [32] Weakley, T. J. R.; Evans, H. T., Jr.; Showell, J. S.; Tourné, G.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 139-140.
- [33] Kortz, U.; Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo L.; Berthet, P. *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 6412-6416.

- [34] Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 2477-2488.
- [35] Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices, L.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Vicent, C.; Haso, F., Liu, T. *Chem. Eur. J.* 2016, *22*, 4616-4625.
- [36] Agilent. *CrysAlisPro Software System*. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
- [37] Dolomanov, O. V.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Schroder, M. *J. Appl. Cryst.* 2003, *36*, 1283–1284.
- [38] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* 2008, *A64*, 112–122.
- [39] Palmer, D. C. *CrystalMaker*. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England, 2014.
- [40] Spek, A. L. *Acta Cryst.* 2009, *D65*, 148–155.
- [41] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 2012, *45*, 849–854.
- [42] Casanova, D.; Lluell, M.; Alemany, P.; Alvarez. S. *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 1479–1494.
- [43] Evangelisti, F.; Car, P.-E.; Blacque, Patzke, G. R. *Catal. Sci. Technol.* 2013, *3*, 3117-3129.
- [44] Cui, K.; Li, F.; Xu, L.; Xu, B.; Jiang, N.; Wang, Y.; Zhang, J. *Dalton Trans.* 2012, *41*, 4871-4877.
- [45] Liu, J.-C.; Han, Q.; Chen, L.-J.; Zhao, J.-W.; Streb, C.; Song, Y. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, *57*, 8416-8420.
- [46] Seitz, M.; Oliver, A. G.; Raymond, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 11153–11160.
- [47] Álvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Lluell, M.; Avnir, D. *Coord. Chem. Rev.* 2005, *249*, 1693-1708.