

Polioxometalatoak ingurune urtsuan: egitura esanguratsuenak

(Polyoxometalates in aqueous medium: most representative structures)

Estibaliz Ruiz-Bilbao^{1*}, *Leticia Fernández-Navarro*¹, *Beñat Artetxe*¹,
*Leire San Felices*¹, *Santiago Reinoso*²

- ¹ Kimika Organikoa eta Ez-organikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)
² Institute for Advanced Materials and Mathematics (InaMat²) eta Zientzia Saila, Nafarroako Unibertsitate Publikoa (UPNA)

LABURPENA: Polioxometalatoen (POMen) konposizio eta egitura aniztasun ikaragarria ur disoluzioan aurkezten dituzten oreka kimiko dinamikoaren emaitza da. Izan ere, haien eraketa prozesuak ingurune azidotan gertatzen diren oxoanioien kondentsazio konplexuetan oinarrituta daude, eta, ondorioz, pH baldintza jakinetan zenbait metal-oxigeno kluster daude orekan. Hortaz, POMei dagozkien topologia garrantzitsuenen ikuspegi orokorra aurkezten da lan honetan, pH-aren arabera ur disoluzioan agertzen diren espezie nagusiei erreparaturik. Lehenik, ohiko iso- eta heteropolioxobanadato, -polioxomolibdato eta -polioxowolframatoak aztertu dira, eta, bukatzeko, hain konbentzionalak ez diren POM familietan jarri da arreta, hala nola molibdato erraldoietan, uranio peroxo-klusterretan eta metal noblez osatutako egituretan.

HITZ GAKOAK: Polioxometalatoak, oreka kimikoa, egitura molekularrak.

ABSTRACT: *The large compositional and structural diversity of polyoxometalates (POMs) is strongly related to their dynamic chemical equilibria in aqueous solution. In fact, their formation process involves complex oxoanion condensation reactions in acidic media and thus, more than one metal-oxo cluster species coexist in a given pH condition. Thus, a general overview of the most common structural archetypes of POMs is provided in this work, with strong focus on the main species found in aqueous solution as a function of the pH. First, traditional iso- and heteropolioxovanadates, -polyoxomolybdates and -polyoxotungstates are reviewed, followed by the analysis of less conventional families, such as giant molybdates, uranium peroxoclusters and noble-metal POMs.*

KEYWORDS: *Polyoxometalates, chemical equilibrium, molecular structures.*

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Estibaliz Ruiz-Bilbao. Kimika Organikoa eta Ez-organikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU. – estibaliz.ruiz@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0002-4894-7354>

Nola aipatu / How to cite: Ruiz-Bilbao, Estibaliz; Fernández-Navarro, Leticia; Artetxe, Beñat; San Felices, Leire; Reinoso, Santiago (2022). «Polioxometalatoak ingurune urtsuan: egitura esanguratsuenak». *Ekaia*, 42, 2022, 139-154. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23005>).

Jasotze-data: 2021, uztailak 28; Onartze-data: 2021, azaroak 2.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2022 UPV/EHU

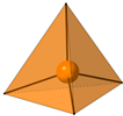
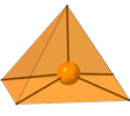


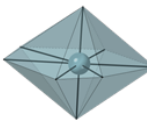


Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Aurreko lanetan erakusten genuen legez [1, 2], azken urteotan polioxo-metalatoen (POMen) kimikaren inguruko interesa nabarmenki areagotu da haien ezaugarri bereziak direla eta. Izan ere, trantsizio-metalez eta oxigenoz osaturiko nanoegitura anioniko hauek, errektibotasunaren, egituraren eta propietate elektronikoen aldetik aurkezten duten aniztasun izugarriaren ondorioz, aplikazio ugarritan erabil daitezke, hala nola katalisian, magnetismoan, energia biltegitutzeko sistema gisa eta biomedikuntzaren esparruan [3].

Egituraren aldetik POMak oxidazio-egoera altuenean dauden 5. eta 6. taldeetako trantsizio-metalez ($M = \textit{addenda}$ metalak) osaturik daude, non ohikoenak banadioa (V), molibdenoa (Mo) edo wolframioa (W) diren. Bestalde, azken urteetan tantaloz (Ta) eta niobioz (Nb) konposatutako egituren kopuruak nabarmen egin du gora [4]. 1. irudian ikusten den legez, POMak MO_x unitate poliedrikoen kondentsazioaren ondorioz sortzen dira, non «x» (metalaren koordinazio-zenbakia, hau da, atomo zentrala inguratzen duen atomo kopurua) 4 eta 7 bitartekoa izan ohi den, eta arruntena 6 koordinazio-zenbakia (geometria oktaedrikoa). Ezohiko kasuetan eta bereziki aktinido ioiak ditugunean *addenda* metal gisa, koordinazio hau zenbaki altuagoetara heda daiteke. Unitate poliedrikoak erpinak edo ertzak partekatuz elkartzen dira, betiere ahalik eta oxigeno gutxien libre uzten saiatuz klusterraren disoziazioa ekiditeko [5].

KZ	4	5	6	7	8
Poliedroa					
Non?	Metabanadatoak	POVak	POM gehienak	Mo-Urdinak	Uraniozko klusterrak

1. irudia. POM egituretan aurkitzen diren koordinazio-poliedro nabarmenak (KZ = koordinazio-zenbakia; POVak = polioxobanadatoak).

2. EZAUGARRI OROKORRAK

Polioxometalatoek egitura- eta konposizio-aniztasun handia erakusten duten arren, konposatu gehienek ezaugarri komun batzuk dituzte [6], honela laburbildu daitezkeenak:

- **Propietate fisikoak.** POMak karga altuko eta tamaina eta simetria handiko klusterrak dira. Termikoki egonkorak eta substantzia oxi-

datzaileekiko (airea edo ura, besteak beste) erresistenteak dira, eta, normalean, beren egitura mantentzen dute disoluzio urtsuetan. Horrez gain, heteropoliazidoek azidotasun handia izan dezakete.

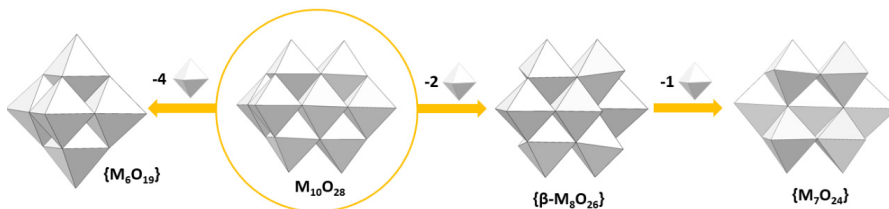
- **Sintesi eta eraketa orekak.** POMak hainbat metodologiaren bidez presta daitezke; urrats bakarreko sintesietatik (*one pot* deritzenak) etapa anitzez osatutako prozedura sofistikatuagoetara doaz metodologiok. Sintesi metodorik errazena uretan $[\text{MO}_4]^{m-}$ unitate sinpleak disolbatzean datza, ingurunearen azidotasunaren arabera automihizateta prozesuak jasaten dituztenak nuklearitate handiko metal-oxo klusterrak emateko. Ondoren, POMak gatz gisa hauspeatu behar dira, eta, horretarako, katioi egokiak gehitzen zaizkio disoluzioari. Oro har, katioi alkalinoak (adibidez, sodioa edo potasioa) dituzten espezieak ingurune urtsuan disolbatzen dira, eta, aldiz, katioi organikoek disolbagarritasun handia ematen diete polianioei disolbatzaile organikoetan [7]. POMen eraketa arautzen duten oreka prozesuak hainbat faktoreren menpe daude; besteak beste, errektiboen kontzentrazioa, tenperatura, presioa eta disoluzioaren indar ionikoa eta batez ere azidotasuna. Hortaz, pH balio jakin baterako, POM espezie bat baino gehiago aurki daitezke ingurune urtsuan. Ondorioz, hauspeatzen den klusterrak ez du zertan ugariena izan disoluzioan, baizik eta disolbagarritasun txikiena duena. Beraz, katioi egokiaren aukeraketak disoluziotik espezieak selektiboki isolatzea ahalbidetzen du.
- **Erredox propietateak.** POM askok erredox prozesu multielektronikoak jasan ditzakete beren egitura nabarmenki aldatu gabe, elektroiak zehar metalikotan zehar deslektu baitaitezke. Gainera, klusterren gainazaleko oxigeno atomoak erraz protona daitzkeenez, erreduzitzen den klusterraren karga totala ez da normalean aldatzen, eta horrek haien egonkortasuna bermatzen du [8]. Izan ere, elektroiak eta protoiak aldi berean biltegitratzeko ahalmenagatik, POMak hainbat esparrutan erabilgarri izan daitezke, hala nola katalisian, energia elektrokimikoa metatzeko gailuetan edo memoria-sistema molekularretan. Aipatzekoa da, molibdenoz osaturiko espezieak wolframiozkoak baino askoz errazago erreduzitzen direla.

3. POM-en SAILKAPENA

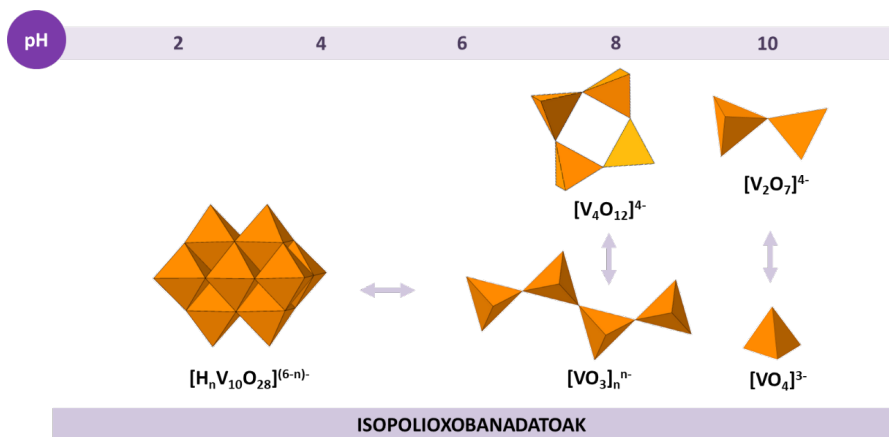
POMek topologikoki erakusten duten ugartitasuna dela eta, oro har konposizioaren arabera sailkatzen dira. Hortaz, POMak bi talde nagusitan bana daitezke; alde batetik, metalez eta oxigenoz bakarrik osatutakoak (isoPOMak); eta, bestetik, metalaz eta oxigenoaz gain, heteroatomo deritzen atomo gehigarriak ($X =$ besteak beste, Si, P edo Ge) dituztenak (heteroPOMak). Gas nobleak izan ezik, taula periodikoko edozein elementu izan daiteke heteroatomoa, eta klusterren erdigunean kokatzen dira normalean.

3.1. Isopolioxometalatoak (isoPOMak)

IsoPOM gehienak ertz-partekatzearen bidez lotzen diren hamar $\{MO_6\}$ oktaedroz osatutako $M_{10}O_{28}$ dekametalato anioitik sortzen dira (D_{2h} simetria idealean, ikus bedi 2. irudia) [9]. Hortaz, galtzen den oktaedro-kopurua arabera, zenbait topologia aurki ditzakegu: i) β - M_8O_{26} oktametalatoa, bi $\{MO_6\}$ unitateren galeratik eratorria eta ertz-partekatzearen bidez lotutako zortzi $\{MO_6\}$ oktaedroz osatua, D_{2h} simetria idealean [10], ii) C_{2v} simetriako M_7O_{24} heptametalatoa, ertzak partekatzen dituzten zazpi $\{MO_6\}$ unitatez sortua eta dekametalato anioitik erdiguneko hiru oktaedro erauzten direnean lortzen dena [11], eta, azkenik, iii) Lindqvist deritzon O_h simetriako M_6O_{19} hexametalatoa. Aipatzekoa da Lindqvist motako egiturak Mo eta W sistemetarako erraz lortzen direla baina banadioaren kasuan ez dela sekula isolatu [12, 13].



2. irudia. IsoPOM garrantzitsuenen irudikapen poliedrikoa. Kolore-kodea: $\{MO_6\}$, oktaedro grisa.

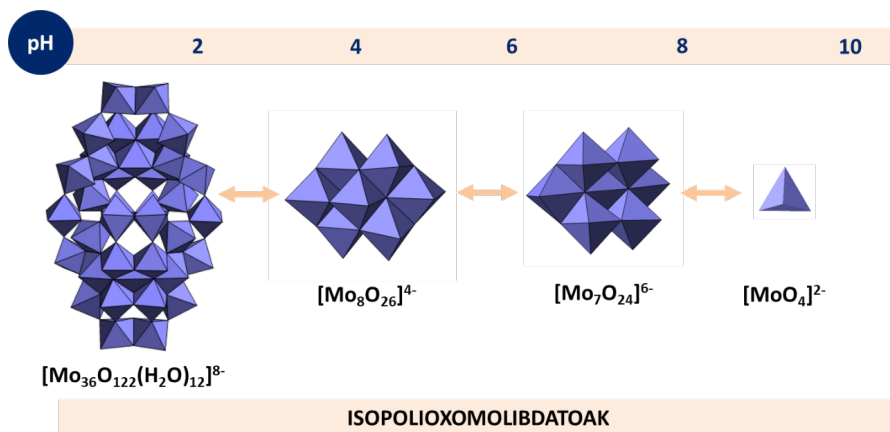


3. irudia. Isopolioxobanadatoek ingurune urtsuan aurkezten dituzten egitura garrantzitsuenak. Kolore-kodea: $\{VO_x\}$ poliedro laranja ($x = 4$ edo 6).

Aurrekoari erreparatu, V oxidazio-zenbakia duten banadiozko espezieen artean, *orto*-banadato $[VO_4]^{3-}$ oxoanioia da disoluzio oso basikoetan egonko-

rra den bakarra, banadioaren kontzentrazioa igo ahala $[V_2O_7]^{4-}$ dimeroak sor ditzakeena [14]. Unitate tetraedriko horiek $[V_4O_{12}]^{4-}$ zirkloa [15], $(VO_3)_n^{n-}$ lineala [16] edo antzeko espezie handiagoak emanaz kondentsatzen dira pH-a arinki azidotzen denean. Nolanahi ere, disoluzio azidoetan banadioaren koordinazio zenbakiak 4tik 6ra egiten du gora, eta $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ dekanadatoa (n protonazio gradual-1-5 izanda) espezie egonkorrena bihurtzen da egoera horietan (3. irudia). Aipatzekoa da dekanadatoa banadioaren kimikaren barruan gehien aztertutako POMa dela, bereziki haren aktibitate biologikoa dela eta [17].

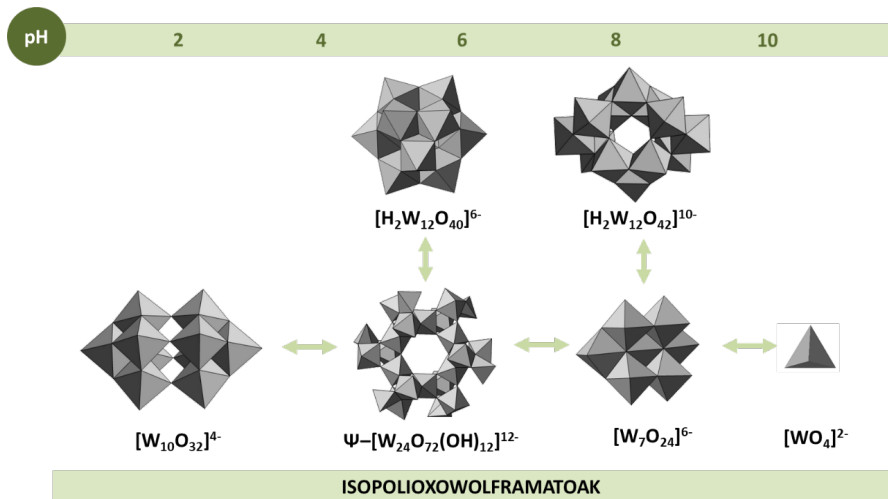
Aldiz, molibdatoen egonkortasun zinetiko baxua dela eta, ezin da pH tarte konkreturik zehaztu espezie bakoitzerako, eta familia honek aurkezten dituen eraldaketak askoz konplexuagoak dira [18]. Mo^{VI} disoluzio basikoetan, $[MoO_4]^{2-}$ anioia aurki dezakegu, baldintza horietan egonkorra den oxoanioi bakarra baita. Aldiz, pH-a 4,5 ingurura jaitsi ahala, oxoanioi simple horiek kondentsatuz doaz heptamolibdato $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ espeziea emateraino. Aldi berean, ingurunea gehiago azidotuz gero, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ oktamolibdatoaren β -isomeroa lortzen da, zeinak gutxienez zortzi isomero gehiago ($\alpha, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta, \theta$ eta ι) erakuts ditzakeen erabilitako baldintza sintetikoan arabera. Egituraren aldetik, isomero gehienek 4 edo 5 koordinazio zenbaki molibdeno atomoren bat aurkezten dute [19]. Azkenik, pH oso baxuko disoluzio urtsuetan (< 2) agregatu handiagoak sortzen dira, egoera horietan nagusi den $[Mo_{36}O_{122}(H_2O)_{18}]^{8-}$ anioiarekin gertatzen den moduan [20] (4. irudia).



4. irudia. Isopolioxomolibdatoek ingurune urtsuan aurkezten dituzten egitura garantzitsuenak. Kolore-kodea: $\{MoO_x\}$, poliedro urdina ($x = 4-7$).

Bestalde, egonkortasun zinetiko altuagoa eduki arren, ingurune urtsuan agertzen diren wolframioz osaturiko espezieetako batzuk mo-

libdenoarentzat deskribaturikoen antzekoak dira: hots, $[\text{WO}_4]^{2-}$ anioia eta $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ heptawolframatoa ere aurkitzen ditugu aurretik aipatutako baldintzetan. Azken hori, A-parawolframato ere deitua, disoluzio arinki azidoetan ($\text{pH} = 5-7$) orekan dago $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ B-parawolframatoarekin, eta termodinamikoki egonkortasun handiagoa aurkezten du [21]. Bestalde, $[\text{W}_{24}\text{O}_{84}]^{24-}$ formulako Ψ -metawolframatoa $\text{pH} = 3-4$ tartean espezie nagusia izanagatik ere [22], $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ formarekin dago orekan. Egitura aldetik, azken horrek eta heteroPOM familia garrantzitsuenak (Keggin egitura; ikus bedi 3.2 atala) antzekotasun handia aurkezten dute, baina isoPOMaren kasuan ez dago heteroatomo zentralik. [23]. 5. irudian ikusten den moduan, pH -a are gehiago jaisten denean ($\text{pH} = 1-2$ tartean), $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ dekawolframatoa eratzen da, topologikoki Linqvist egituratik eratorria [24].

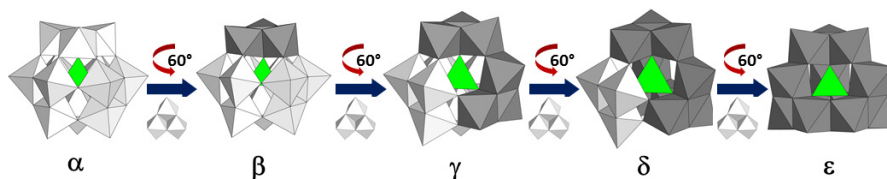


5. irudia. Isopolioxowolframatoek ingurune urtsuan aurkezten dituzten egitura garrantzitsuenak. Kolore-kodea: $\{\text{WO}_x\}$, poliedro grisa ($x = 4-6$).

3.2. Heteropolioxometalatoak (heteroPOMak)

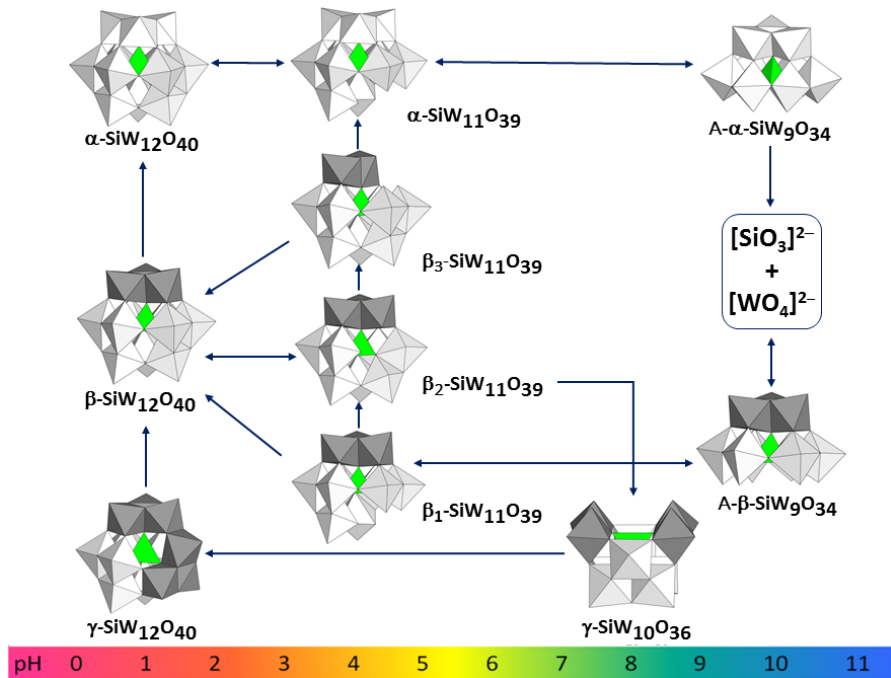
Ingurune urtsuan duten egonkortasun handia dela eta, heteropolioxometalatoek POMen artean gehien azertu den taldea osatzen dute. HeteroPOM gehienak simetria handiko hiru egitura aitzindarietatik hasita lor daitezke oktaedroen gehiketaren, galeraren edo zenbait blokeren biraketa erlatiboaren bidez. Egitura aitzindari horiei, $\{\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\}$ Keggin, $\{\text{XM}_{12}\text{O}_{38}\}$ espezie hipotetikoak eta $\{\text{XM}_{12}\text{O}_{42}\}$ Dexter-Silverton [25] deritze. Hala ere, zalan-tzarik gabe Keggin motako anioiak eta horren eratorriak POM erabilienak dira haien eskuragarritasuna, egonkortasuna eta propietateak direla eta.

α -Keggin POMa hamabi $\{MO_6\}$ ($M = W^{VI}, Mo^{VI}$) unitate oktaedriko eta $[XO_4]$ tetraedro bakar baten (adibideak jartzearren; $X = Ge^{IV}, Si^{IV}$, edo As^V) arteko kondentsazio azidotik dator. Egituraren aldetik, kluster mota hau erdiguneko tetraedroarekin ertzak partekatuz elkartzen diren lau $\{M_3O_{13}\}$ trimerok osatzen dutela (bakoitza ertzak partekatzen dituzten hiru $\{MO_6\}$ oktaedroz eratua). Deskribatutako α -Keggin egituraz gain, klusterraren trimero baten (b), biren (g), hiruren (d) edo lauren (e) 60° -ko biraketak ezagunak diren beste lau isomero (*Baker-Figgis* isomeroak, alegia) ematen ditu (6. irudia) [26]. Aurrekoari erreparatuz, α eta b isomeroak egonkorrenak izan arren, g-Keggina ere ezaugarritu ahal izan da bai ur disoluzioan, bai egoera solidoan [27]. Aitzitik, δ eta ϵ klusterrez osaturiko sistemak urriagoak dira ertzen bidez elkartutako trimero kopuru handiagoa aurkezten baitute eta hori egonkortasunaren kontrakoa baita.



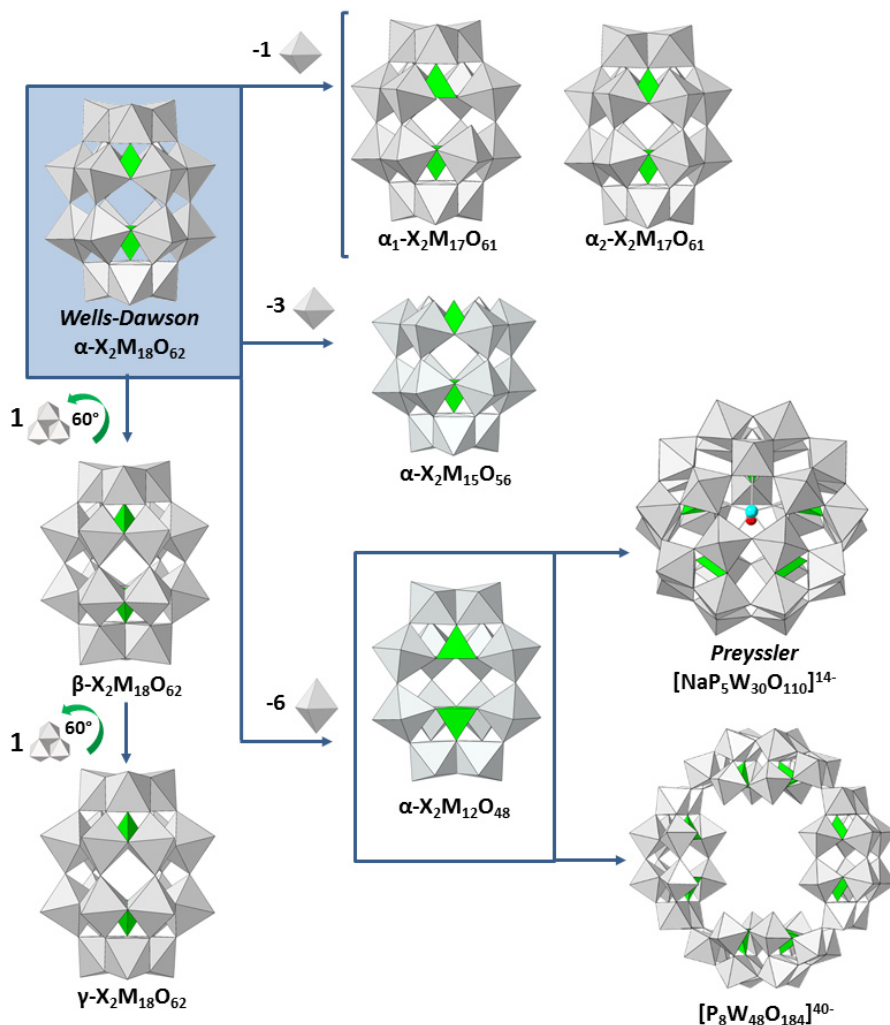
6. irudia. Baker-Figgis isomeroak Keggin egituran. Kolore-kodea: $\{WO_6\}$, poliedro grisa; $\{XO_4\}$, tetraedro berdea. Biratutako trimeroak gris ilunez bereizita daude.

Baker-Figgis isomeroez gain, *addenda* metalen erauzketaren ondorioz, beste egitura mota batzuk sor daitezke kluster aitzindarietatik hasita. Lortutako klusterrek ase gabeko posizioak izaten dituzte, eta *espezie lakunario* esaten zaie. Keggin-ari dagokionez, hainbat espezie lakunario eratu daitezke α -isomerotik hasita; alde batetik, $\{XM_{11}O_{39}\}$ espezie mono-lakunarioak oktaedro bakarra kentzen denean eratzen dira, eta, bestetik, $\{XM_9O_{34}\}$ tri-lakunarioak, hiru *addenda* metalen galeraren ondorioz lortzen dira. Aipatzekoa da, espezie tri-lakunarioak bi motatakoak izan daitezkeela erauzitako hiru okatedroak $\{M_3O_{13}\}$ trimero (A- α) edo $\{M_3O_{15}\}$ triadakoak (B- α) baldin badira. Modu berean, antzeko espezie trilakunarioak isola daitezke $\{b-XM_{12}O_{40}\}$ isomerotik hasita; eta, halaber, isomero horrek hiru espezie mono-lakunario eratu ditzake, 7. irudian ikus daitezkeen bezala. Azkenik, γ -Keggin anioitik espezie di-lakunarioak soilik lor daitezke, $\{\gamma-XM_{10}O_{36}\}$ formula orokorra aurkezten dutenak. Wolframio/silizio sistemarako espezie horiek guztiak erlazionatzen dituzten pH-aren menpeko orekak 7. irudian jaso dira.



7 irudia. Espezie lakunarioen arteko pH-aren menpeko orekak Keggin motako silikowolframato POMetarako.

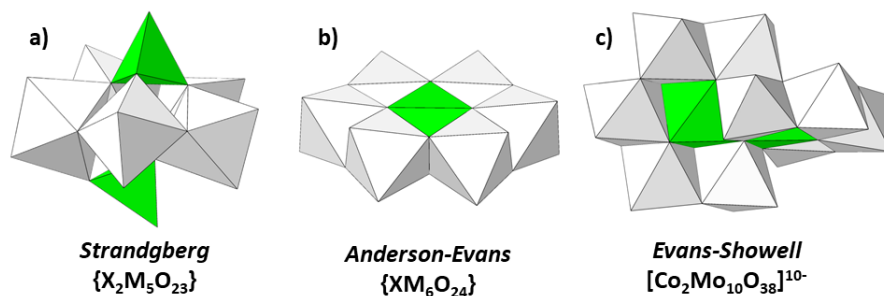
Batzuetan, espezie lakunarioak beraien artean kondentsa daitezke, eta heteroPOM handiagoak sortu. Prozesu horren adibiderik nabarmena $\{\alpha\text{-X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}\}$ Wells-Dawson egitura aurkitzen dugu (8. irudia), zeina bi $A\text{-}\alpha\text{-XM}_9\text{O}_{34}$ unitate trilakunarioz osatuta ($X = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{VI}}$) dagoen [28]. Keggin POMekin gertatzen den bezala, zenbait Wells-Dawson isomero ezagutzen dira; hots, $A\text{-}\alpha/\text{B-}\alpha$ (β isomeroa) edo $\text{B-}\alpha/\text{B-}\alpha$ (γ isomeroa) espezie trilakunarioen arteko konbinazioaz osatuak daude [29]. Modu berean, bi kluster monolakunarioen egitura deskribatu da α isomeroarentzat, α_1 eta α_2 sinboloekin izendatuak, hurrenez hurren gerriko edo estalkiko oktaedroen galeratik eratorriak. Horretaz gain, Wells-Dawson POMetik beste zenbait ohiko egitura lakunario lor daitezke, hala nola $\{\alpha\text{-X}_2\text{M}_{15}\text{O}_{56}\}$ kluster trilakunarioa [30] edo $\{\alpha\text{-X}_2\text{M}_{12}\text{O}_{48}\}$ egitura hexalakunarioa, tamaina handiko klusterrak eratzeko kondentsatzen dena (esaterako; $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ makrozikloa [31] edo Preyssler motako $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ anioia [32]).



8. irudia. Wells-Dawson egituraren Baker-Figgis isomeroak eta haietatik eratorritako espezie lakunario nabarmenak, Preyssler $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ eta $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ anioiekin batera.

Keggin eta Wells-Dawson espezieak alde batera utzita, badaude oso garrantzitsuak diren beste bi heteroPOM familia ere, haien funtzionalizazio organikoa nahiko erraz egin baitaiteke [33]. Strandberg izeneko $\text{X}_2\text{M}_5\text{O}_{23}$ kluster txikia ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$) espezie nagusia da X/Mo sistemarako pH neutroetan [34] (9a irudia), baina wolframiorako ez da antzeko espezierik existitzen. Aldiz, Anderson-Evans $\{\alpha\text{-XM}_6\text{O}_{24}\}$ kluster laua

beste heteroatomo mota batzuekin lortzen da. 1937. urtean, J.S. Andersonek $[\alpha\text{-Te}^{\text{VI}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ anioiaren egitura proposatu zuen, eta, hamar urte geroago, H.T. Evans Jr. kimikariaren eskutik baieztatu zen X-izpien difrakzio tekniken bidez [35, 36] (9b. irudia). Harrezkero, egitura hori aurkezten duten hamaika adibide eman dira aditzera, non Mo^{VI} edo W^{VI} atomoak *ad-denda* metal gisa eta lehenengo trantsizio serieko edo *p* blokeko elementuak heteroatomo gisa jokatzten duten. Tradizionalki, Anderson-Evans motako POMak bi taldeetan sailkatzen dira: alde batetik, protonatu gabeko A-motakoak, oxidazio zenbaki altuko heteroatomoak izaten dituztenak, eta, beste aldetik, protonatutako B-motakoak, zeinen heteroatomoek oxidazio zenbaki baxuak erakusten dituzten. Halaber, egitura horietatik eratorritako beste zenbait espezie ezagutzen dira. Horren adibide dugu Evans-Showell izeneko $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]^{6-}$ heteroPOMa, bi Anderson-Evans klusterren elkarketa perpendikularraren ondorioz sortzen dena (9c irudia).



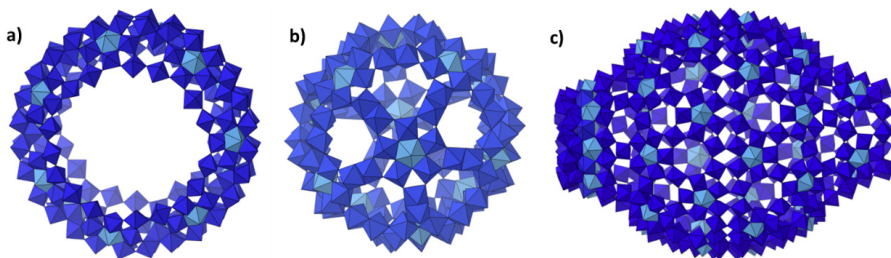
9. irudia. a) Strandberg, b) Anderson-Evans eta c) Evans-Showell heteroPOMen irudikapen poliedrikoa.

3.3. Ezohiko polioxometalatoak

POM arketipo tradizionalaz aparte, metal-oxigenoz osatutako kluster familia batzuek ezohiko ezaugarriak erakusten dituzte, tamainari, konplexutasunari eta konposizioari dagokienez. Irizpide klasikoan arabera iso- eta hetero-POM taldeetan sailka daitezkeen arren, atal honetan deskribatuko dira. Jarraian, 100 Mo atomo baino gehiago eta proteinen pareko tamainak erakusten dituzten polioxomolibdato erraldoiei buruzko iruzkin laburra egingo da, bai aktinido elementuez osaturiko klusterrekin, bai metal noblez (hala nola paladioa, platinoa eta urrea) osaturiko POM familiekin batera.

- **Molibdenozko kluster erraldoiak.** Molibdato disoluzioen erredukzio partzialak mihiztaketa prozesu konplexuak jasan ditzake, eta, ondorioz, Molibdeno «Urdinak» edo «Marroiak» deritzen egitura erraldoiak eratzen dira [37]. Lehen taldekoek Mo^{V} eta Mo^{VI} zentro ez-lekutuak aurkezten dituzte, eta haien artean gertatzen diren kar-

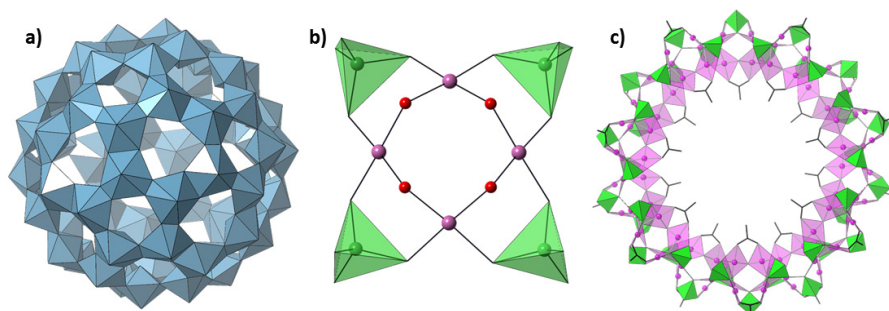
ga-transferentziako prozesuek kolore urdina eta erreodox propietate bitxiak ematen dizkiete. Bestetik, Molibdeno Marroiak are erreduzi-tuago daude, eta Mo^{V} zentroen artean elektroik lekuak izaten dituzte ($\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ loturen artean), zeinek kluster horiei beren kolore marroi berezia ematen dieten. Makroespezie horiek guztiak $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ unitate pentagonalez osatuta daude, eta bost $\{\text{MoO}_6\}$ oktaedro aurkezten dituzte $\{\text{MoO}_7\}$ unitate zentral baten inguruan. $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ unitateen arteko lotura $\{\text{Mo}_2\}$ edo $\{\text{Mo}\}$ zentroen bidez gauzatzen da. Molibdeno Urdinen kimikaren inguruko ikerkuntza 1793. urtean hasi bazen ere, XX. mendera arte sistema horien egitura ezezaguna zen, hain zuzen, Müller eta lankideek $\{\text{Mo}_{154}\} = [\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ gurpil formako klusterra aurkitu zuten arte (10a irudia) [38]. Hurrezkerok, $\{\text{Mo}_{176}\}$ eta beste makrokluster handiago batzuk sintetizatu dira; $\{\text{Mo}_{176}\}$ bi $\{\text{Mo}_{36}\}$ unitaterekin kondentsatu daiteke $\{\text{Mo}_{248}\}$ egitura erraldoia lortzeko [39]. Bestalde, $\{\text{Mo}_{132}\}$ kepleratoen familia dugu (10b irudia), trantsizio-metalez ordezkatuak izaten ahal direnak $\{\text{Mo}_{72}\text{M}_{30}\}$ bezalako espezieak emateko (M = banadioa, kromoa, burdina...) [40]. Hain da handia molibdeno sistema hauen automihiztaketa-ahalmena, non «kirikino» edo «limoi urdin» $\{\text{Mo}_{368}\} = [\text{H}_{16}\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ izeneko egitura orain arte lortutako POM egitura handiena baita, 5,5 nm arteko luzerakoa (10c irudia) [41].



10. irudia. a) $\{\text{Mo}_{154}\}$ gurpil, b) $\{\text{Mo}_{132}\}$ keplerato eta c) $\{\text{Mo}_{368}\}$ limoi urdin espezieen egitura molekularrak. $\{\text{MoO}_7\}$ unitateak kolore urdin argian nabarmendu dira.

- **Uraniozko klusterrak.** POM kimikaren esparruan egindako azken ikerketek zalantzan jarri dute orain arte polioxometalato gisa ulertzen genuen paradigma. Testuinguru horretan, peroxo-aktinidozko konposatuak nabarmendu behar dira, metal-oxigeno kluster klasikoak ez badira ere, POMen arkitekturekiko parekotasun ugari erakusten baitute. Literaturan torio (Th), neptunio (Np) eta plutonio (Pu) atomoak dituzten adibideak badiren arren, uranioan (U) oinarritutako sistemak dira gailentzen direnak [42]. Makroanioi horien

- oskola U katioi hexabalentez osatuta dago, zeinek, peroxido (eta bazuetan hidroxilo) estekatzaileen bidez lotuta egoteaz gainera, bipiramide hexagonal koordinazio geometria ageri baitute. Burns eta lankideek $[(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{O}_2)]_x^{x-}$, ($x = 24, 32$); eta $[(\text{UO}_2)_{28}(\text{O}_2)_{42}]^{28-}$ peroxouranil nanoesferak argitaratu zituztenetik [43], pareko dozenaka sistema arrakastaz sintetizatu dira disoluzio urtsu basikoe-tan. Morfologiaren eta konposizioaren arabera, modu honetan sailka daitezke: i) aurpegi penta- eta hexagonalak dituzten kaiola hutsak, esaterako C60 fullerenoaren $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})]_{60}^{60-}$ (U_{60}) analogoa (11a irudia); ii) kutxa egiturako klusterrak, hala nola U_{40} ; iii) ontzi ireki formako arkitekturak, U_{16} unitatea kasu; iv) koroa formako eraztunak, U_{32} deribatua bezalakoak, eta v) oxalato eta pirofosfato unitateak zubi moduan dituzten espezie hibridoak. [44]
- **Metal noblez osatutako POMak.** Katalitikoki aktiboak diren metal nobleak (Rh, Os, Rh, Pd, Pt, Ag edota Au) POMetan sartzeko aha-legendak eginagatik ere, metal nobleak *addenda* metal gisa dituzten konposatuak ez dira hainbeste ikertu, eta paladioa, platinoa eta urrea dituzten POMak baino ez dira aurkitu gaur egun arte. Metal nobleak konbinatzen dituzten POMen ikerketa 2004. urtean hasi zen, Pley-k eta Wickleder-ek $[\text{Pt}^{\text{III}}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ polioxometalatoaren amonio gazta prestatu zutenean [45]. Orduetik hona, urre atomoak dituzten klusterrak $[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_4]^{8-}$ anioira mugaturik daude (11b irudia), zeinak lau Au atomo aurkezten dituen karratu-lau koordinazio geometrian [46]. Inolako zalantzarik gabe, polioxopaladatoak, hots, paladiaz osaturiko POMak, dira talde honetako azpimultzto esanguratsuenak. Talde horren barruan zenbait espezie nabarmentzen dira, hala nola Pd_{15} izar-formako, Pd_{22} haltera-formako edo Pd_{84} gurpil-formako klusterrak [47] (11c irudia). Horrez gain, merezi du egitura irekiko polioxopaladatoak aipatzea, molekula kationiko txikien ostalariak izateko balio dutenak.



11. irudia. a) U_{60} , b) $[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_4]^{8-}$ anioia eta c) Pd_{84} klusterraren egitura molekularrak. Kolore kodea: $\{\text{UO}_8\}$, urdina; $\{\text{PdO}_x\}$ arrosa; $\{\text{PO}_4\}$ eta $\{\text{AsO}_4\}$, berdea; Au, esfera arrosa; O, esfera gorria; C, beltza.

4. ONDORIOAK

Polioxometalatoen familiako lehen espezieak sintetizatu zirenetik, konposatu mota horren inguruko ikerketak esponenzialki egin du gora. Modu horretan, konposaketa- eta egitura-aniztasun handiko konposatu ugari isolatzea lortu da disoluzio urtsuan, oxoanioi sinpleetatik proteinen antzeko tamaina duten makroegituretara doazenak. Lan honetan banadioz, molibdenoz eta wolframioz osatutako POM egitura adierazgarrienak laburbiltzen dira modu errazean, beren konposizioaren arabera isoPOM eta heteroPOM multzoetan sailkatuz. Hala ere, azken urteetan, POMen paradigma beste metal batzuek (urania edo metal nobleak) konposatutako egituretaraino hedatu da, ikerketa arlo honen konplexutasunaren isla dena. Egun, nahiz eta ehunka egitura ezagutzen diren eta espezie berrien aurkikuntza aurrera doan, ikerkuntza alde praktikoetara bideratzen ari da. Azken joera hori bat dator gizarte modernoak zientziari egiten dizkion eskaerekin; izan ere, eguneroko bizitzan berehalako eragina duten aurkikuntzak bilatzen dira, eta horietara bideratzen dira dirulaguntza gehienak.

5. ESKER ONAK

Artikulu hau Eusko Jaurlaritzak eskainitako doktorego aurreko dirulaguntzei esker (PRE_2018_1_0143; PRE_2019_1_0106) burutu da. Egileek Ekonomia, Industria eta Lehiakortasun Ministerioaren (MAT2017-89553-P) eta Eusko Jaurlaritzaren (IT-1291-19 eta KK-2020/00008) finantzazioa eskertu nahi dute.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ARTETXE, B., REINOSO, S. eta GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J. M. 2017. «Polioxometalatoak: Elhuyar anaien ametsak bizirik dirau!». *Ekaia*, **32**, 97-112.
- [2] FERNÁNDEZ-NAVARRO, L., RUIZ-BILBAO, E., ARTETXE, B., SAN FELICES, L., ITURROSPE, A. eta REINOSO, S. 2019. «Monokristal-monokristal eraldaketak polioxometalatoetan oinarritutako sistemetan: termikoki aktibatutako zenbait adibide». *Ekaia*, **36**, 239-254.
- [3] POPE, M.T. 1983. *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag, Berlin.
- [4] NYMAN, M. 2011. «Polyoxoniobate chemistry in the 21st century». *Dalton Transactions*, **40**, 8049-8058.
- [5] LIPSCOMB, W. N. 1965. «Paratungstate Ion». *Inorganic Chemistry*, **4**, 132-134.
- [6] POPE, M. T. 1994. «Polyoxoanions», King, R. B., argtz. *Encyclopedia of inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, orr. 3361-3371.

- [7] MISRA, A., KOZMA, K., STREB, C. eta NYMAN, M. 2020. «Beyond charge balance: counter-cations in polyoxometalate chemistry». *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 596-612.
- [8] LÓPEZ, X., BO, C. eta POBLET, J. M. 2002. «Electronic properties of polyoxometalates: electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells-Dawson anions». *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 12574-12582.
- [9] WÉRY, A. S. J., GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J. M., LUQUE, A., ROMÁN, P. eta MARTÍNEZ-RIPOLL, M. 1996. «Influence of protonation on crystal packing and thermal behaviour of tert-butylammonium decavanadates». *Polyhedron*, **15**, 4555-4564.
- [10] GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J. M., YAMASE, T. eta SUGETA, M. 1994. «Tetrakis(isopropylammonium) β -octamolybdate(VI)». *Acta Crystallographica Section C*, **50**, 196-198.
- [11] ROMÁN, P., WÉRY, A. S. J., LUQUE, A. eta GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J. M. 1994. «Hexakis(tert-butylammonium) heptamolybdate(VI)-water (1/7)». *Acta Crystallographica Section C*, **50**, 1031-1034.
- [12] RHEINGOLD, A. L., WHITE, C. B., HAGGERTY, B. S. eta MAATTA, E. A. 1993. «Bis(tetrabutylammonium) nonadecaohexamolybdenum(VI): a second polymorph». *Acta Crystallographica Section C*, **49**, 756-758.
- [13] FUCHS, J., FREIWALD, W. eta HARTL, H. 1978. «Neubestimmung der Kristallstruktur von Tetrabutylammonium hexawolframat». *Acta Crystallographica Section B*, **34**, 1764-1770.
- [14] MONAKHOV, K. Y., BENSCH, W. eta KÖGERLER, P. 2015. «Semimetal-functionalised polyoxovanadates». *Chemical Society Reviews*, **44**, 8443-8483.
- [15] ROMÁN, P., SAN JOSÉ, A., LUQUE, A. eta GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J. M. 1993. «Observation of a novel cyclic tetrametavanadate anion isolated from aqueous solution». *Inorganic Chemistry*, **32**, 775-776.
- [16] WERY, A. S. J., GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J. M., LUQUE, A., UGALDE, M. eta ROMÁN, P. 1996. «Phase transitions in metavanadates. Polymerization of tetrakis(tert-butylammonium)-cyclo-tetrametavanadate». *Chemistry of Materials*, **8**, 408-413.
- [17] AURELIANO, M. 2011. «Recent perspectives into biochemistry of decavanadate». *World Journal of Biological Chemistry*, **2**, 215-225.
- [18] MAKSIMOVSKAYA, R. I. eta MAKSIMOV, G. M. 2007. « ^{95}Mo and ^{17}O NMR studies of aqueous molybdate solutions». *Inorganic Chemistry*, **46**, 3688-3695.
- [19] BRIDGEMAN, A. J. 2002. «The electronic structure and stability of the isomers of octamolybdate». *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 12151-12160.
- [20] KREBS, B., STILLER, S., TYTKO, K. H. eta MEHMKE, J. 1991. «Structure and bonding in the high molecular weight isopolymolybdate ion, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$. The crystal structure of $\text{Na}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 58 \text{H}_2\text{O}$ ». *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **28**, 883-903.

- [21] DUNCAN, J. F. eta KEPERT, D. L. 1962. «Polyanion equilibria in aqueous solution. Part II. A thermodynamic study of the paratungstate A anion». *Journal of the Chemical Society*, 205-214.
- [22] BRÜDGAM, I., FUCHS, J., HARTL, H. eta PALM, R. 1998. «Two new isopolyoxotungstates(VI) with the empirical composition $\text{Cs}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: an icosatetratungstate and a polymeric compound». *Angewandte Chemie International Edition*, **37**, 2668-2671.
- [23] FREEDMAN, M. L. 1959. «The tungstic acids». *Journal of the American Chemical Society*, **81**, 3834-3839.
- [24] HASTING, J. J. eta HOWARTH, O. W. 1992. «A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 209-215.
- [25] DEXTER, D. D. eta SILVERTON, J. V. 1968. «A new structural type for heteropoly anions. The crystal structure of $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6(\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ». *Journal of the American Chemical Society*, **90**, 3589-3590.
- [26] BAKER, L. C. W. eta FIGGIS, J. S. 1970. «New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives». *Journal of American Chemical Society*, **92**, 3794-3797.
- [27] TÉZÉ, A., HERVÉ, G., FINKE R. G. eta LYON, D. K. 1990. « α -, β - and γ -Dodecatungstosilicic acids: isomers and related lacunary compounds». Gingsberg, A.P., argtz. *Inorganic Syntheses, libk. 27*. John Wiley & Sons, New York, orr. 85-96.
- [28] DAWSON, B. 1953. «The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18) tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ». *Acta Crystallographica*, **6**, 113-126.
- [29] CONTANT, R. eta THOUVENOT, R. 1993. «A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (X = P^V, As^V)». *Inorganica Chimica Acta*, **212**, 41-50.
- [30] CONTANT, R. eta CIABRINI, J.-P. 1981. «Stereospecific preparations of new n-molybdo-(18-n)-tungsto-2-phosphates and related «defect» compounds (n = 2, 4 or 5)». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43**, 1525-1528.
- [31] CONTANT, R. eta TÉZÉ, A. 1985. «A new crown heteropolyanion $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184} \cdot 92\text{H}_2\text{O}$: synthesis, structure, and properties». *Inorganic Chemistry*, **24**, 4610-4614.
- [32] ALIZADEH, M. H., HARMALKER, S. P., JEANNIN, Y., MARTIN-FRÈRE, J. eta POPE, M. T. 1985. «A heteropolyanion with fivefold molecular symmetry that contains a nonlabile encapsulated sodium ion. The structure and chemistry of $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ ». *Journal of the American Chemical Society*, **107**, 2662-2669.
- [33] ANYUSHIN, A. V., KONDINSKI, A., PARAC-VOGT, T. N. 2020. «Hybrid polyoxometalates as post-functionalization platforms: from fundamentals to emerging applications». *Chemical Society Reviews*, **49**, 382-432.

- [34] STRANDBERG, R. 1973. «Multicomponent polyanions. IV. The molecular and crystal structure of $\text{Na}_6\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}(\text{H}_2\text{O})_{13}$, a compound containing sodium-coordinated pentamolybdodiphosphate anions». *Acta Chemica Scandinavica*, **27**, 1004-1018.
- [35] ANDERSON, J. S. 1937. «Constitution of the Poly-acids». *Nature*, **140**, 850.
- [36] EVANS, H. T., Jr. 1948. «The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates». *Journal of the American Chemical Society*, **70**, 1291-1292.
- [37] SCHÄFFER, C., TODEA, A. M., GOUZERH, P. eta MÜLLER, A. 2012. «Spontaneous self-assembly of a giant spherical metal-oxide Keplerate: addition of one building block induces “immediate” formation of the complementary one from a constitutional dynamic library». *Chemical Communications*, **48**, 350-352.
- [38] MÜLLER, A., KRICKEMEYER, E., MEYER, J., BÖGGE, H., PETERS, F., PLASS, W., DIEMANN, E., DILLINGER, S., NONNENBRUCH, F., RANDERATH, M. eta MENKE, C. 1995. « $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25 \pm 5)-}$: a water-soluble big wheel with more than 700 atoms and a relative molecular mass of about 24000». *Angewandte Chemie International Edition*, **34**, 2122-2124.
- [39] MÜLLER, A., SHAH, S. Q. N., BÖGGE, H. eta SCHMIDTMANN, M. 1999. «Molecular growth from a Mo_{176} to a Mo_{248} cluster». *Nature*, **397**, 48-50.
- [40] MÜLLER, A., SARKAR, S., SHAH, S. Q. N., BÖGGE, H., SCHMIDTMANN, M., SARKAR, S., KÖGERLER, P., HAUPTFLEISCH, B., TRAUTWEIN, A. X. eta SCHÜNEMANN, V. 1999. «Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type». *Angewandte Chemie International Edition*, **38**, 3238-3241.
- [41] MÜLLER, A., BECKMANN, E., BÖGGE, H., SCHMIDTMANN, M. eta DRESS, A. 2002. «Inorganic chemistry goes protein size: A Mo_{368} nano-hedgehog initiating nanochemistry by symmetry breaking». *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, 1162-1167.
- [42] QIU, J. eta BURNS, P. C. 2013. «Clusters of actinides with oxide, peroxide, or hydroxide bridges». *Chemical Reviews*, **113**, 1097-1120.
- [43] BURNS, P. C., KUBATKO, K.-A., SIGMON, G., FRYER, B. J., GAGNON, J. E., ANTONIO, M. R. eta SODERHOLM, L. 2005. «Actinyl peroxide nanospheres». *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 2135-2139.
- [44] NYMAN, M. eta BURNS, P. C. 2012. «A comprehensive comparison of transition-metal and actinyl polyoxometalates». *Chemical Society Reviews*, **41**, 7354-7367.
- [45] PLEY, M. eta WICKLEDER, M. S. 2004. «The cluster ion $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ ». *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 4168-4170.
- [46] IZAROVA, N. V., VANKOVA, N., HEINE, T., NGO BIBOUM, R., KEITA, B., NADJO, L. eta KORTZ, U. 2010. «Polyoxometalates made of gold: the polyoxoaurate $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ ». *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 1886-1889.
- [47] YANG, P. and KORTZ, U. 2018. «Discovery and evolution of polyoxopalladates». *Accounts of Chemical Research*, **51**, 1599-1608.