

Polioxometalatoak ingurune urtsuan: egitura esanguratsuenak

(Polyoxometalates in aqueous medium: most representative structures)

Estibaliz Ruiz-Bilbao^{1}, Leticia Fernández-Navarro¹, Beñat Artetxe¹, Leire San Felices¹, Santiago Reinoso².*

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 dinamikoen emaitza dira. Izan ere, beraien eraketa prozesuak ingurune azidotan gertatzen diren oxoanioien kondentsazio konplexuetan oinarrituta daude eta ondorioz, pH baldintza jakinetan zenbait metal-oxigeno kluster ezberdin daude orekan. Hortaz, POMei dagozkien topologia garrantzitsuenen ikuspegi orokorra aurkezten da lan honetan, pHaren arabera ur disoluzioan agertzen diren espezie nagusiei erreparatuz. Lehenik, ohiko iso- eta hetero-polioxobanadato, -polioxomolibdato eta -polioxowolframatoak aztertu dira eta bukatzeko hain konbentzionalak ez diren POM familietan jarri da arreta; hala nola, molibdato erraldoiak, uranio peroxo-klusterrak eta metal noblez osatutako egiturak..

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 hetero-polyoxovanadates, -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.

1

***Harremanetan jartzeko/ Corresponding author:** Estibaliz Ruiz-Bilbao, ¹ Kimika Organikoa eta Ez-organikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, estibaliz.ruiz@ehu.eus

Nola aipatu / How to cite: Ruiz-Bilbao, Estibaliz; Fernández-Navarro, Leticia; Artetxe, Beñat; San Felices, Leire; Reinoso, Santiago (2021). <<Polioxometalatoak ingurune urtsuan: egitura esanguratsuenak>>, Ekaia (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23005>)

Jasoa: Uztaila 28, 2021; Onartua: Azaroa 2, 2021

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © 2021 UPV/EHU

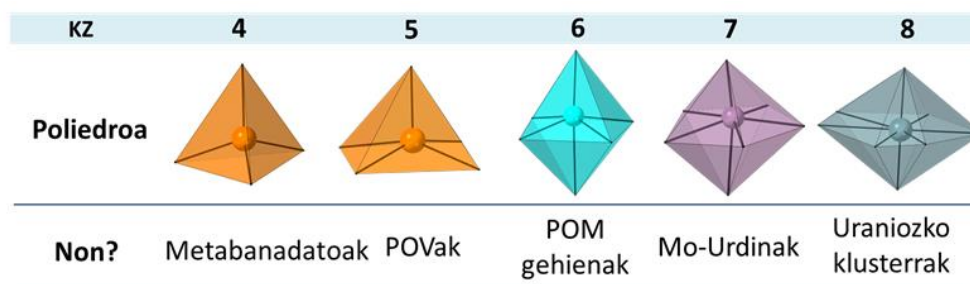


Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

1. SARRERA

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

Egituraren aldetik POMak oxidazio-egoera altuenean dauden 5. eta 6. taldeetako trantsizio-metalez (M = *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). Ez-ohiko 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].



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 aurkezten dituzte [6], hurrengo puntuetan bildu daitezkeenak:

-Propietate fisikoak. POMak karga altuko eta tamaina eta simetria handiko klusterrak dira. Termikoki egonkorak eta sustantzia oxidatzaileekiko (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* izenarekin ezagutzen direnak), etapa anitzez osatutako prozedura sofistikatuagoetara doazenak. Sintesi metodorik errazena uretan $[\text{MO}_4]^{m-}$ unitate sinpleak disolbatzean datza, ingurunearen azidotasunaren arabera automihiztaketa prozesuak jasaten dituztenak nuklearitate handiko metal-oxo klusterrak emateko. Ondoren, POMak gatz bezala hauspeatu behar dira eta horretarako, katioi egokiak gehitzen dira disoluziora. Orokorrean, katioi alkalinoak (adibidez sodioa edo potasioa) dituzten espezieak ingurune urtsuan disolbatzen dira eta ostera, 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 jakinerako, POM espezie bakar bat baino gehiago aurki daiteke ingurune urtsuan. Ondorioz, hauspeatzen duen klusterrak ez du zertan ugariena izan behar disoluzioan, baizik eta disolbagarritasun txikiena duena. Beraz, katioi egokiaren aukeraketak disoluziotik espezie ezberdinak selektiboki isolatzea ahalbidetzen du.

-Erredox propietateak. POM askok erredox prozesu multielektronikoak jasan ditzakete beren egitura nabarmenki aldatu gabe, elektroiak zenbait zentro metalikoetan zehar deslektutu baitaitezke. Gainera, klusterren gainazaleko oxigeno atomoak erraz protonatu daitezkeenez, erreduzitzen den klusterraren karga netoa ez da normalean aldatzen eta honek berauen egonkortasuna bermatzen du [8]. Izan ere, elektroiak eta protoiak aldi berean biltegitzeko ahalmenagatik, POMak hainbat esparrutan erabilgarri izan daitezke, hala nola katalisian, energia elektrokimikoa metatzeko gailuetan edota memoria-sistema molekularretan. Aipatzekoa da, molibdenoz osaturiko espezieak wolframiozkoak baino askoz errazago erreduzitzen direla.

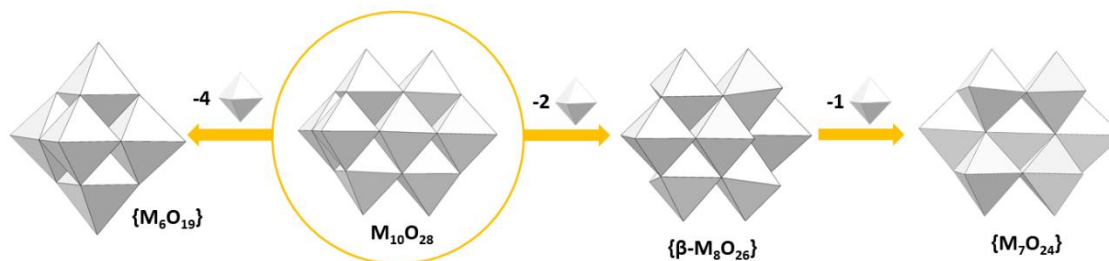
3. POMEN SAILKAPENA

POMek topologikoki erakusten duten ugartasuna dela eta, orokorrean konposizioaren arabera sailkatzen dira. Hortaz, POMak bi talde nagusitan bana daitezke; alde batetik, metalez eta oxigenoz bakarrik osatutakoak (isoPOMak); eta, bestetik, metalaz eta oxigenoz gain, heteroatomo deritzen atomo

gehigarriak ($X =$ besteak beste; Si, P edo Ge) aurkezten dituztenak (heteroPOMak). Gas nobleak izan ezik, taula periodikoko edozein elementu izan daiteke heteroatomoa, eta klusterren erdiguneko kokatzen dira normalean.

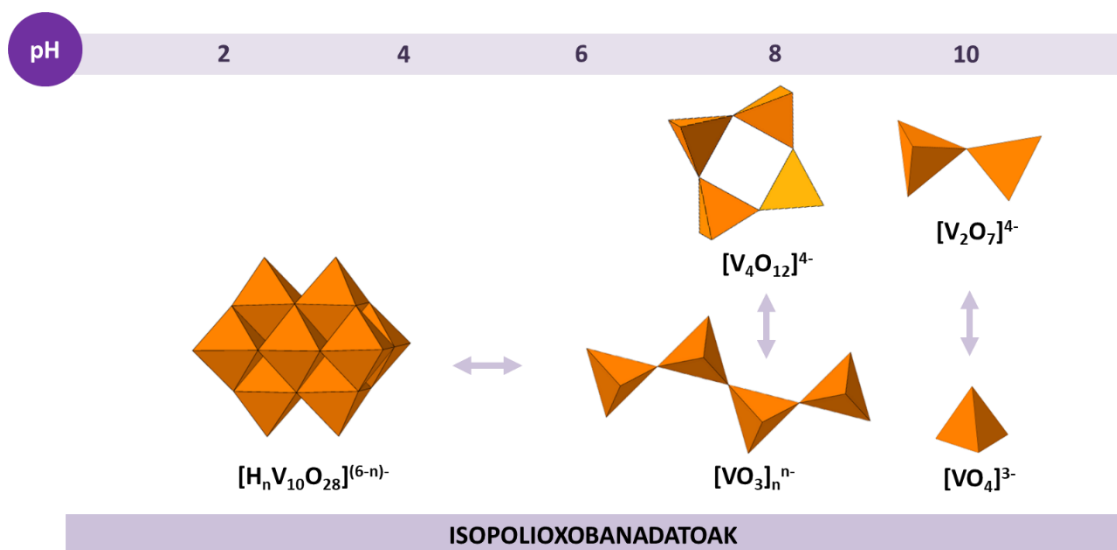
3.1. Isopolioxometalatoak (isoPOMak)

IsoPOM gehienak ertz-elkarbanaketaren bidez lotzen diren hamar $\{MO_6\}$ oktaedroz osatutako $M_{10}O_{28}$ dekametalato anioitik sortzen dira (D_{2h} simetria idealen, ikus bedi 2. irudia) [9]. Hortaz, galtzen den oktaedro-kopuruaren arabera, zenbait topologia desberdin aurki ditzakegu: i) β - M_8O_{26} oktamentaltoa, bi $\{MO_6\}$ unitateren galeratik eratorria eta erpin-elkarbanaketaren bidez lotutako zortzi $\{MO_6\}$ oktaedroz osatua, D_{2h} simetria idealen [10], ii) C_{2v} simetriako M_7O_{24} heptamentaltoa, 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} hexamentaltoa. Aipatzekoa da Lindqvist motatako egiturak Mo eta W sistemetakako erraz lortu ahal direla baina, banadioaren kasuan aldiz ez dela sekula isolatu [12, 13].



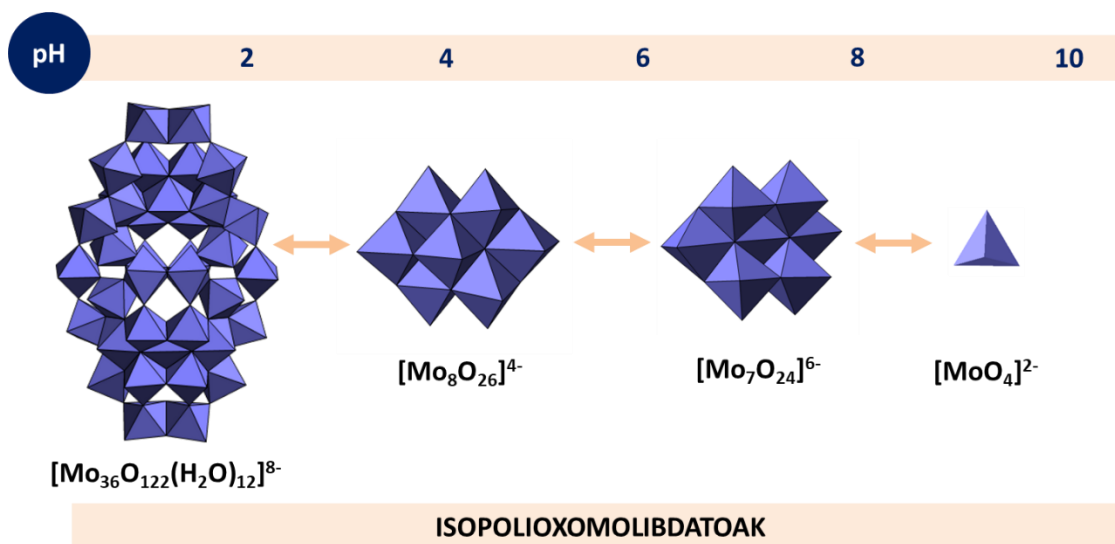
2. irudia. IsoPOM garrantzitsuenen errepresentazio poliedrikoa. Kolore-kodea: $\{MO_6\}$, oktaedro grisa.

Aurrekoari erreparatuz, V oxidazio-zenbakia duten banadiozko espezieen artean, *orto*-banadato $[VO_4]^{3-}$ oxoanioia da disoluzio oso basikoetan egonkorra den bakarra, banadioaren kontzentrazioa igo ahala $[V_2O_7]^{4-}$ dimeroak sor ditzakeena [14]. Unitate tetraedriko hauek $[V_4O_{12}]^{4-}$ zikloa [15] edo $(VO_3)_n^{n-}$ lineala [16] bezalako espezie handiagoak emateko kondentsatzen dira pHa arinki azidotzen denean. Nolanahi ere, disoluzio azidoetan banadioaren koordinazio zenbakiak 4-tik 6-ra egiten du gora, eta $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ dekanadatoa (n , protonazio gradua, 1-5 izanda) espezie egonkorrena bihurtzen da egoera horietan (3. irudia). Aipatzekoa da dekanadatoa banadioaren kimikaren barruan gehien aztertutako POMa dela, bereziki bere aktibitate biologikoa dela eta [17].



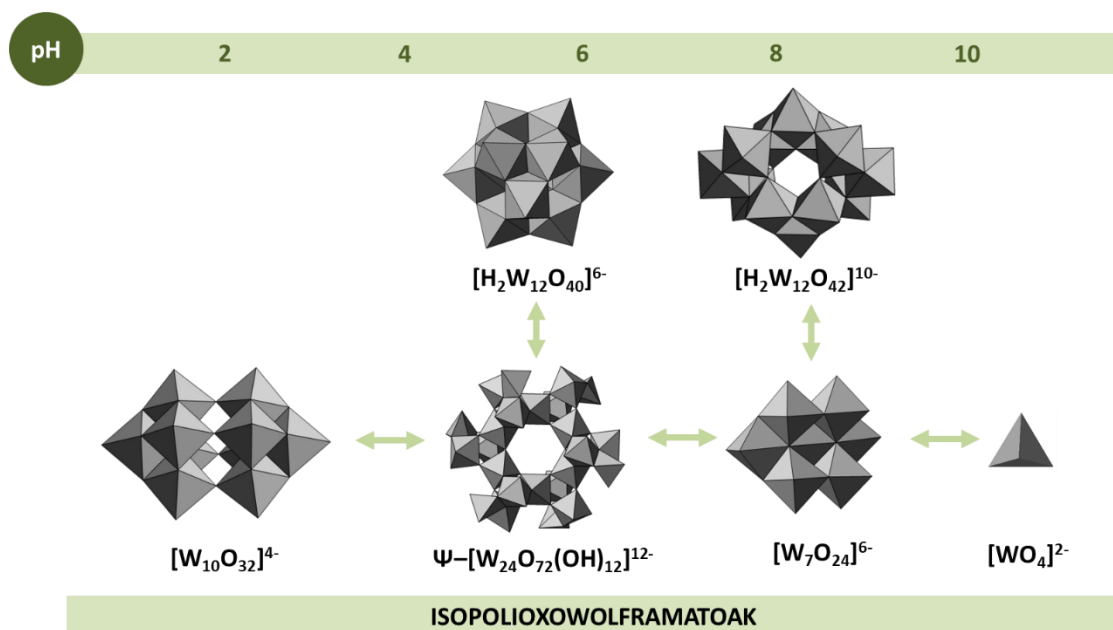
3. irudia. Isopolioxobanadatoek ingurune urtsuan aurkezten dituzten egitura garrantzitsuenak. Kolore-kodea: $\{VO_x\}$ poliedro laranja ($x = 4$ edo 6).

Ostera, 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, pHa 4,5 ingurura jaitsi ahala, oxoanioi sinple horiek kondentsatzen doaz heptamolibdato $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ espeziea emateko. Aldi berean, ingurunea gehiago azidifikatuz gero, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ oktamolibdatoaren β -isomeroa lortzen da, zeinak gutxienez zortzi isomero gehiago (α , γ , δ , ϵ , ζ , η , θ eta ι) erakuts ditzakeen erabilitako baldintza sintetikoaren arabera. Egituraren aldetik, isomero gehienek 4 edo 5 koordinazio zenbakiko molibdeno atomoren bat aurkezten dute [19]. Azkenik, pH oso baxuko disoluzio urtsuetan (< 2) agregatu handiagoak sortzen dira, egoera hauetan nagusi den $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{8-}$ anioiarekin gertatzen den moduan [20] (4. irudia).



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

Bestalde, egonkortasun zinetiko altuagoa eduki arren, ingurune urtsuan agertzen diren wolframioz osaturiko espezieetako batzuk molibdenoarentzat 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 hau, A-parawolframatoa izenez ere ezaguna, disoluzio arinki azidoetan ($\text{pH} = 5-7$) orekan dago $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ B-parawolframatoarekin, termodinamikoki egonkortasun handiagoa aurkezten duena [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 honek 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].



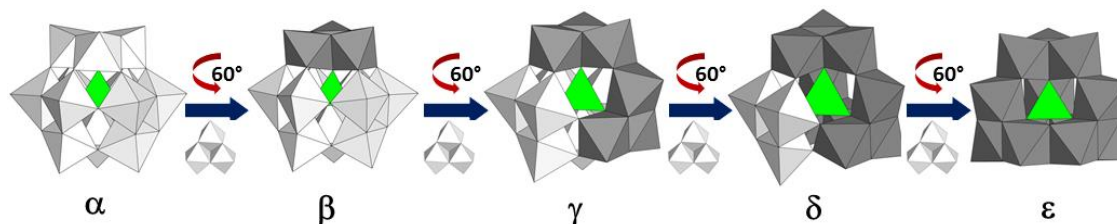
5. irudia. Isopolioxowolframatoek ingurune urtsuan aurkezten dituzten egitura garrantzitsuenak. Kolore-kodea: $\{WO_x\}$, poliedro grisa ($x = 4-6$).

3.2. Heteropolioxometalatoak (heteroPOMak)

Ingurune urtsuan duten egonkortasun handia dela eta, heteropolioxometalatoek POMen artean gehien aztertu diren taldea osatzen dute. HeteroPOM gehienak simetria handiko hiru egitura aitzindarietatik hasita lor daitezke oktaedroen gehiketa, galera edota zenbait blokeren biraketa erlatiboaren bidez. Egitura aitzindari hauei, $\{XM_{12}O_{40}\}$ Keggin, $\{XM_{12}O_{38}\}$ espezie hipotetikoia eta $\{XM_{12}O_{42}\}$ Dexter-Silverton [25] deritze. Hala ere, zalantzarik gabe Keggin motako anioiak eta honen eratorriak POM erabilienak dira beraien eskuragarritasuna, egonkortasuna eta propietateak direla eta.

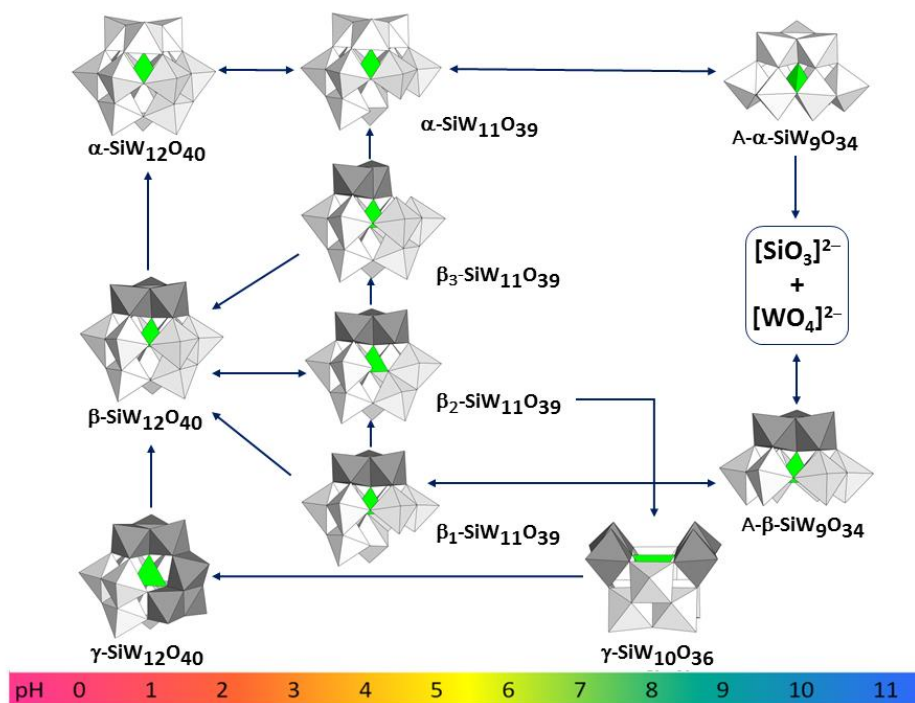
α -Keggin POMa hamabi $\{MO_6\}$ ($M = W^{VI}, Mo^{VI}$) unitate oktaedriko eta $[XO_4]$ tetraedro bakar baten (adibideak jartzearen; $X = Ge^{IV}, Si^{IV}$, edo As^V) arteko kondentsazio azidotik dator. Egituraren aldetik, kluster mota hau erdiguneko tetraedrorra erpinak partekatuz elkartzen diren lau $\{M_3O_{13}\}$ trimerok osatzen dutela (bakoitza ertzak elkarbanatzen dituzten hiru $\{MO_6\}$ oktaedroz eratuta). Deskribatutako α -Keggin egituraz gain, klusterraren trimero bat (β), bi (γ), hiru (δ) edo lauren (ϵ) 60° -ko biraketak ezagunak diren beste lau isomero (*Baker-Figgis* isomeroak, alegia) ematen ditu (6. irudia) [26]. Aurrekoari erreparatu, α eta β isomeroak egonkorrenak izan arren, γ -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 hau egonkortasunaren kontra baitoa.



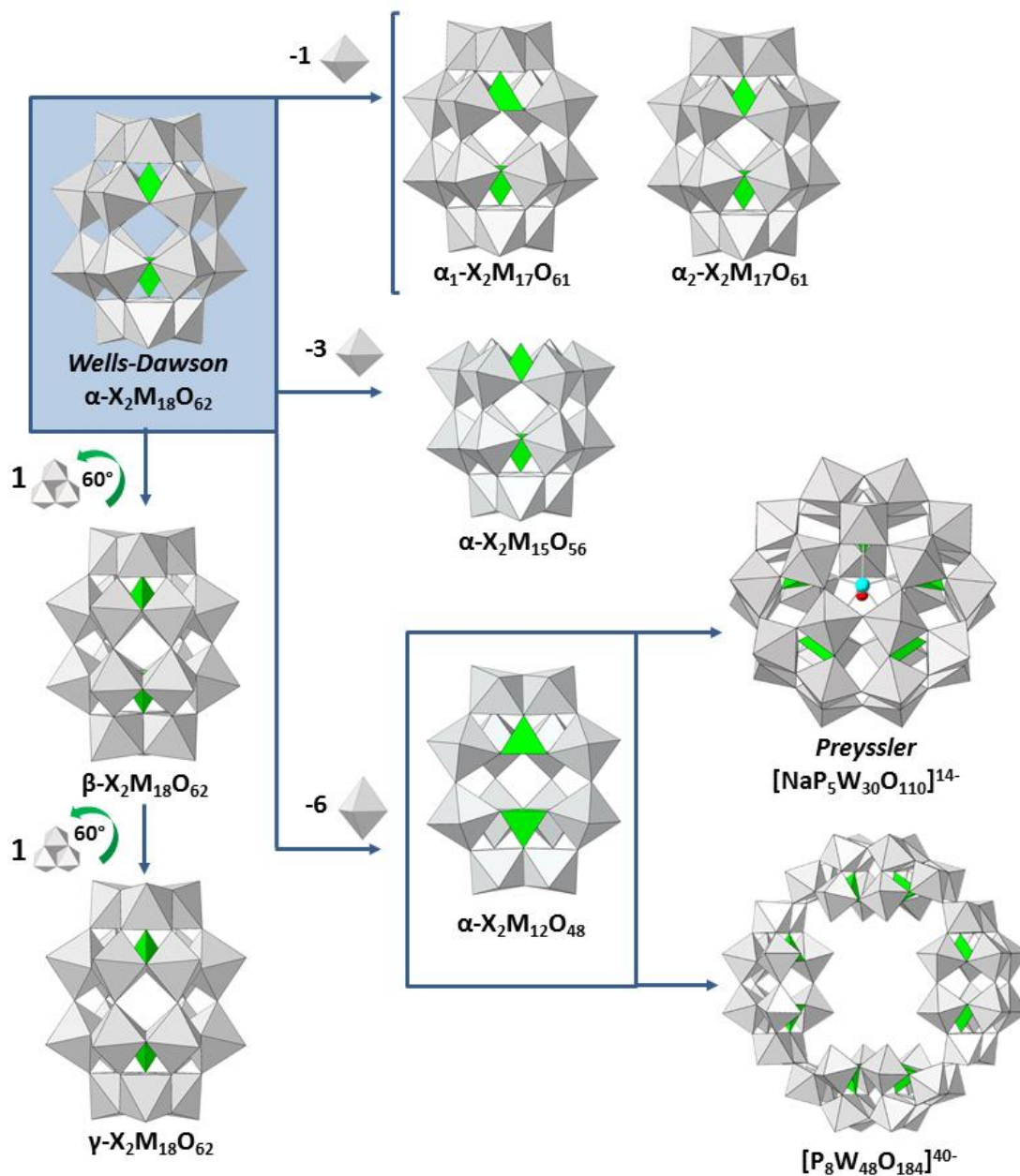
6. irudia. Baker-Figgis isomeroak Keggin egituran. Kolore-kodea: $\{WO_6\}$, poliedro grisa; $\{XO_4\}$, tetraedro berdea. Biratutako trimeroak gris ilunez bereizita daude.

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” izenarekin dira ezagunak. 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 $\{\beta-XM_{12}O_{40}\}$ isomerotik hasita; eta, halaber, isomero honek hiru espezie mono-lakunario desberdin era ditzake 7. irudian ikus daitekeen bezala. Azkenik, γ -Keggin anioitik espezie di-lakunarioak soilik lor daitezke, $\{\gamma-XM_{10}O_{36}\}$ formula orokorra aurkezten dutenak. Wolframio/silizio sistemarako espezie guzti hauek erlazionatzen dituzten pHaren menpeko orekak 7. irudian errepresentatu dira.



7 irudia. Espezie lakunarioen arteko pHaren menpeko orekak Keggin motako silikowolframato POMetarako.

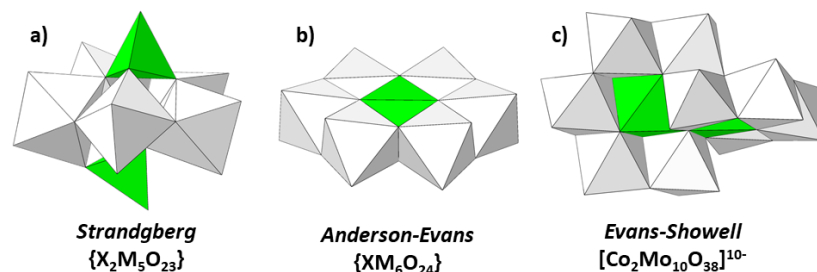
Batzuetan, espezie lakunarioak haien artean kondentsa daitezke heteroPOM handiagoak sortuz. Prozesu honen adibiderik nabarmenena $\{\alpha\text{-X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}\}$ Wells-Dawson egitura aurkitzen dugu (8. irudia), bi $A\text{-}\alpha\text{-X}\text{M}_9\text{O}_{34}$ unitate trilakunarioz osatuta ($X = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{VI}}$) dagoena [28]. Keggin POMekin gertatzen den bezala, zenbait Wells-Dawson isomero ezagutzen dira; hots, $A\text{-}\alpha\text{/B-}\alpha$ (β isomeroa) edo $B\text{-}\alpha\text{/B-}\alpha$ (γ isomeroa) espezie trilakunarioen arteko konbinazioaz osatuak daudenak [29]. Modu berean, bi kluster monolakunarioen egitura deskribatu ahal izan da α isomeroarentzat, α_1 eta α_2 sinboloekin ezagutzen direnak, gerriko edo estalkiko oktaedroen galeratik hurrenez-hurren 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 kondentsatu ahal dena (esaterako; $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ makrozikloa [31] edo Preysslerr motako $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ anioia [32]).



8. irudia. Wells-Dawson egituraren Baker-Figgis isomeroak eta haiengandik 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, beraien funtzionalizazio organikoa nahiko erraz burutu 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 beranduago, H. T. Evans Jr. kimikariaren eskutik baieztatu zen X-izpien difrakzio tekniken bidez [35, 36] (9b. irudia). Harrezkero, egitura hau aurkezten duten hamaika adibide eman dira aditzera, non Mo^{VI} edo W^{VI} atomoak *addenda* metal gisa eta lehenengo trantsizio serieko edo *p* blokeko elementuak heteroatomo bezala jokatzen duten. Tradizionalki, Anderson-Evans motatako POMak bi taldeetan sailkatzen dira; alde batetik, protonatu gabeko A-motatakoak, oxidazio zenbaki altuko heteroatomoak izaten dituztenak; eta, beste aldetik, protonatutako B-mota, zeintzuen heteroatomoek oxidazio zenbaki baxuak erakusten dituzten. Halaber, egitura hauetatik eratorritako beste zenbait espezie ezagutzen dira. Horren adibide 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).



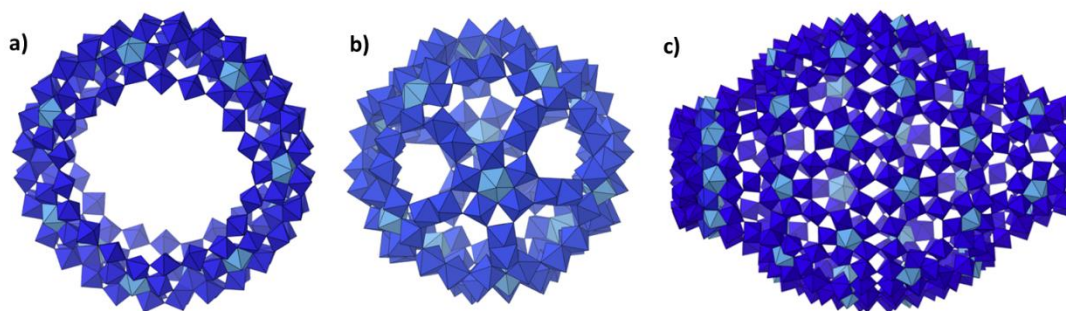
9. irudia. a) Strandberg, b) Anderson-Evans eta c) Evans-Showell heteroPOMen irudikapen poliedrikoa.

3.3. Ezohiko polioxometalakoak

POM arketipo tradizionalaz aparte, metal-oxigenoz osatutako kluster familia batzuek ezohiko ezaugarriak erakusten dituzte, tamaina, konplexutasun eta konposizioari dagokienez. Irizpide klasikoan arabera iso- eta heteroPOM taldeetan sailkatu 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, egitura erraldoiak eratzen dira. Molibdeno “Urdirak” edo “Marroiak” izenekin ezagutuak [37], lehen taldekoek, Mo^{V} eta Mo^{VI} zentro ez-lekutuak aurkezten dituzte, eta haien artean ematen den karga-transferentzia prozesuek beren kolore urdina eta erreodox propietate bitxiak ematen dizkiete. Bestetik, Molibdeno Marroiak are erreduzituago daude eta Mo^{V}

zentroen artean elektroik lekutuak izaten dituzte ($\text{Mo}^V\text{-Mo}^V$ loturen artean), kluster horiei haien kolore marroi berezia ematen dietenak. Makroespezie hauek guztiak $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ unitate pentagonalez osatuta daude, bost $\{\text{MoO}_6\}$ oktaedro aurkezten dituztenak $\{\text{MoO}_7\}$ unitate zentral baten inguruan. $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ unitateen arteko lotura $\{\text{Mo}_2\}$ edo $\{\text{Mo}\}$ zentroen bidez ematen da. Molibdeno Urdinen kimikaren inguruko ikerkuntza 1793. urtean hasi bazen ere, XX. mendera arte sistema hauen egitura ezezaguna zen, 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]. Harrezkero, $\{\text{Mo}_{176}\}$ bezalako makrokluster handiagoak sintetizatu dira, bi $\{\text{Mo}_{36}\}$ unitaterekin kondentsatu daitekeena $\{\text{Mo}_{248}\}$ egitura erraldoia emateko [39]. Bestalde, $\{\text{Mo}_{132}\}$ Kepleratoen familia aurkitzen dugu (10b irudia), trantsizio-metalez ordezkatuak izan 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 “kirikiño” 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 luzera duena (10c irudia) [41].

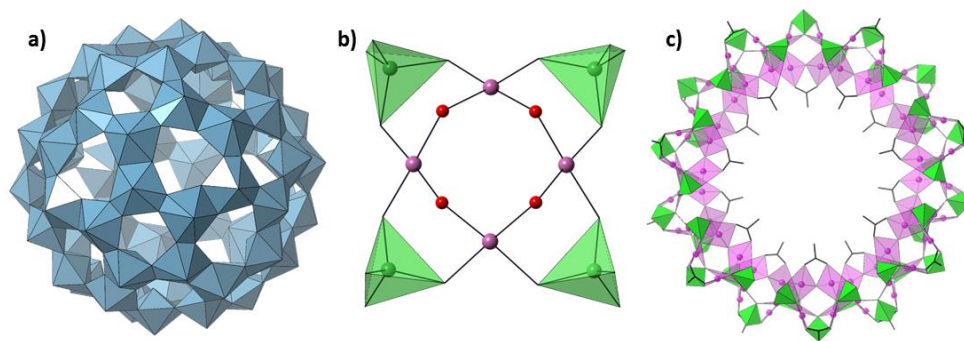


10. irudia. a) $\{\text{Mo}_{154}\}$ gurpil-, b) $\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerato- eta c) $\{\text{Mo}_{368}\}$ limoi urdin- espezieen egitura molekularrak. $\{\text{MoO}_7\}$ unitateak kolore urdin argian nabarmendu dira.

-Uraniozko klusterrak. POM kimikaren esparruan egindako azken ikerketek zalantzan jarri dute orain arte polioxometalato gisa ulertzen genuen paradigma. Testuinguru honetan, peroxo- aktinidozko konposatuak nabarmendu behar dira, metal-oxigeno kluster klasikoak ez badira ere, POMen arkitekturekiko parekotasun ugari erakusten baitituzte. Literaturan torio (Th), neptunio (Np) eta plutonio (Pu) atomoak dituzten adibideak aurkitu ahal diren arren, uranioan (U) oinarritutako sistemak dira gehien gailentzen direnak [42]. Makroanioi hauen oskola U katioi hexabalentz osatuta dago, peroxido (eta batzuetan hidroxilo) estekatzaileen bidez lotuta daudenak eta bipiramide hexagonal koordinazio geometria aurkezten dutenak. 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 basikoetan. Beren morfologia 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 ahaleginak eginatik 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, Pleyk eta Wickleder-ek $[\text{Pt}^{\text{III}}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ polioxometalatoaren amonio gatza prestatu zutenean [45]. Ordutik 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, paladioz osaturiko POMak, dira talde honetako azpimultzo esanguratsuenak. Talde honen barruan zenbait espezie nabarmentzen dira; hala nola Pd_{15} izar-, Pd_{22} haltera- edo Pd_{84} gurgil-formako klusterrak [47] (11c irudia). Horrez gain, merezi du egitura irekiko polioxopaladatoak aipatzeak, 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: $\{\text{UO}_8\}$, urdin; $\{\text{PdO}_x\}$ 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 honen inguruko ikerketak esponentzialki 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 (uranioa edo metal nobleak) konposatutako egituretaraino hedatu da, ikerketa arlo honen konplexutasunaren isla dena. Egun, ehundaka egitura ezberdin ezagutzen diren arren eta espezie berrien aurkikuntza aurrera dihoan, ikerkuntza alde praktikoetara bideratzen ari da. Azken joera hau, bat dator gizarte modernoak zientziari egiten dizkion eskaerekin; izan ere, egunerako bizitzan berehalako eragina duten aurkikuntzak bilatzen dira eta horietara bideratzen dira dirulaguntza gehienak.

5. ESKER ONAK

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

6. 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) nonadecaoxohexamolybdenum(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 hexawolframmat». *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 $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ($\text{X}=\text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$)». *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 Mo₁₇₆ to a Mo₂₄₈ 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 Mo₃₆₈ 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 [Pt₁₂O₈(SO₄)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 [Au^{III}₄As^V₄O₂₀]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.