

Químicas

418

T.D



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. ESTUDI GENERAL.

FACULTAT DE CIÈNCIES QUÍMIQUES

**CONDUCTORES MAGNÉTICOS MOLECULARES:
MATERIALES HÍBRIDOS FORMADOS POR
MOLÉCULAS ORGÁNICAS π -DADORAS Y
POLIOXOMETALATOS INORGÁNICOS**

Carlos Giménez Saiz
Burjassot, Diciembre de 1996.

Nº 418 del Registro de Facultad

UMI Number: U607184

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607184

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

→ Químicas

Nº Registre 9873

DATA 24-I-97

SIGNATURA

418.T.D.

Nº LIBIS: P.18640199



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. ESTUDI GENERAL.

FACULTAT DE CIÈNCIES QUÍMIQUES

CONDUCTORES MAGNÉTICOS MOLECULARES:
MATERIALES HÍBRIDOS FORMADOS POR
MOLÉCULAS ORGÁNICAS π -DADORAS Y
POLIOXOMETALATOS INORGÁNICOS

*Memoria que, para optar al grado de Doctor en
Ciencias Químicas, presenta:
Carlos Giménez Saiz
Burjassot, Diciembre de 1996.*

DIRECTORES: Eugenio Coronado Miralles
Carlos José Gómez García

TRIBUNAL FORMADO POR:

Presidente: Dr. Toribio Fernández Otero

Secretario: Dra. Concepció Rovira Angulo

Vocales: Dr. Patrick Cassoux

Dr. Lawrence Rocco Falvello

Dra. Loreto Ballester Reventós

Suplentes: Dr. Enrique Ortí Guillén

Dr. Jaume Veciana Miró

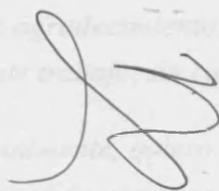
Agradecimientos

D. EUGENIO CORONADO MIRALLES, Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de València y D. CARLOS JOSE GOMEZ GARCIA, Profesor Ayudante del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de València,

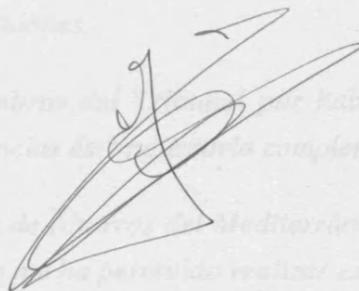
CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Carlos Giménez Saiz en esta memoria, con el título "**Conductores Magnéticos Moleculares: Materiales Híbridos Formados por Moléculas Orgánicas π -Dadoras y Polioxometalatos Inorgánicos**", se ha realizado bajo nuestra dirección en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente, que firmamos en Burjasot, a 14 de Noviembre de 1996.



Dr. Eugenio Coronado Miralles



Dr. Carlos José Gómez García

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento, primeramente, a Eugenio y a Carlos por haber dirigido esta Tesis y por confiar en mí para llevarla a cabo. Vuestra capacidad científica y de trabajo me ha impresionado, pero no tanto como vuestra simpatía que ha hecho posible que el trabajo diario sea realmente agradable de realizar. De este buen ambiente son también responsables Chema, José Ramón, Miguel, Juanjo y Modesto, que, además me han prestado una inestimable ayuda en la elaboración de esta Tesis.

Una persona de la que he aprendido muchas técnicas para sintetizar los compuestos y para resolver estructuras es Smaïl Triki, de quien he recibido además ayuda y apoyo, merci beaucoup.

Quiero agradecer a Pierre Delhaès el haberme permitido realizar una estancia en el CRPP de Burdeos para realizar muchas de las medidas físicas que aquí se presentan. También al profesor Bernabé Marí de la Universidad Politécnica de Valencia por las facilidades para realizar medidas de conductividad eléctrica en su laboratorio.

A Larry Falvello y a Milagros Tomás también quiero agradecerles su cálida acogida durante las dos fructíferas estancias que realicé en la Universidad de Zaragoza para resolver estructuras por rayos X.

Gracias también al profesor Toribio Fernández Otero por su amable trato durante la estancia que realicé en su laboratorio de la Universidad del País Vasco para sintetizar films de polipirrol con polioxoaniones.

Mi agradecimiento también a los miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo, sin cuyas críticas y sugerencias éste no estaría completo.

Finalmente, quiero agradecer a la Caja de Ahorros del Mediterráneo el que me haya concedido una beca de investigación, que me ha permitido realizar esta Tesis.

A todos ellos y quien haya podido olvidar, gracias.

INDICE

INDICE

INDICE

ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO	1
OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	6

Capítulo 1.

SALES RADICALES DE BIS(ETILENDITIO)TETRATIOFULVALENO (ET) Y POLIOXOANIONES MAGNÉTICOS CON ESTRUCTURA DE KEGGIN	13
1- EXPERIMENTAL	14
2- RESULTADOS Y DISCUSION	28
2.1- SINTESIS	28
2.1.1- Sales de ET con polianiones de Keggin del tipo XM_{12}	29
2.1.2- Sales de ET con polianiones de Keggin del tipo $XM_{11}Z$	30
2.2- ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LAS SALES RADICALES	31
2.3- PROPIEDADES ELECTRICAS	43
2.4- PROPIEDADES OPTICAS	45
2.4.2- Espectroscopia UV-visible	45
2.4.2- Espectroscopia IR y Raman	45
2.5- PROPIEDADES MAGNETICAS DE LAS SALES α_1 -y α_2 - $ET_8[XM_{12}]$	53
2.5.1.- Sales $ET_8[XM_{12}]$ ($X = 2H^+, B^{III}, Si^{IV}$)	53
2.5.2.- Sales $ET_8[XW_{12}]$ ($X = Co^{II}, Cu^{II}$ y Fe^{III})	62
2.6- PROPIEDADES MAGNETICAS DE LAS SALES α_2 - $ET_8[XM_{11}Z]$ ($XM_{11}Z = PW_{11}Zn^{II}, PW_{11}Cu^{II}, PW_{11}Ni^{II},$ $PW_{11}Co^{II}, SiW_{11}Cr^{III}$ y $SiMo_{11}Fe^{III}$) Y α_3 - $ET_8[XM_{11}Mn]$ (M = W, Mo)	67
2.6.1- La Sal α_2 - $ET_8[PW_{11}Zn]$	67
2.6.2- Las Sales α_2 - $ET_8[XM_{11}Z]$ ($XMZ = PWCu^{II},$ $PW_{11}Ni^{II}, PW_{11}Co^{II}, SiW_{11}Cr^{III}$ y $SiMo_{11}Fe^{III}$)	70
2.6.3- Las Sales α_3 - $ET_8[PM_{11}Mn^{II}]$ (M = W, Mo)	79
3-CONCLUSIONES	84

Capítulo 2.

LA SAL RADICAL (BEDS)₃[PMo₁₂O₄₀]-CH₃CN·CH₂Cl₂	89
1- SINTESIS	90
1.1- SINTESIS DE LAS SALES PRECURSORAS	90
1.2- SINTESIS DE LAS SALES RADICALES	90
2- ESTUDIO ESTRUCTURAL	92
2.1- PARTE EXPERIMENTAL	92
2.2- DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA	93
2.2- ESPECTROSCOPIA IR	103
2.3- PROPIEDADES MAGNETICAS.	104
3- CONCLUSIONES	110

Capítulo 3.

SALES RADICALES DE ET CON LOS POLIANIONES [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ Y	
[Z₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ (Z = Co^{II} y Mn^{II})	113
PARTE I. LA SAL RADICAL ET₁₁[P₂W₁₈O₆₂].3H₂O	115
I.1- EXPERIMENTAL	115
I.2- RESULTADOS Y DISCUSION	119
I.2.1- Estructura de la Sal Radical	119
I.2.2- Conductividad Eléctrica	126
I.2.3- Propiedades Ópticas (IR)	128
I.2.4- Propiedades Magnéticas	129
PARTE II. SALES RADICALES DE ET CON LOS POLIANIONES	
[Z₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ (Z = Co^{II} y Mn^{II})	137
II.1- SINTESIS	137
II.1.1- Síntesis de las sales precursoras	137
II.1.2- Síntesis de las sales radicales de ET con los	
polianiones [Z ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻ (Z = Co ^{II} y Mn ^{II})	139
II.2- CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y FISICA	141
II.2.1- Determinación de la Celda Unidad	141
II.2.2- Espectroscopia IR	141
II.2.3- Propiedades Magnéticas	145
CONCLUSIONES	148

Capítulo 4.

SALES RADICALES DE BET CON POLIOXOMETALATOS Y ANIONES DE TIPO

[ZCl₄]⁻ (Z = Fe^{III}, Ga^{III})	149
PARTE I. SALES RADICALES DE BET CON POLIOXOMETALATOS	153
1- EXPERIMENTAL	153
1.1- Síntesis de las Sales Precursoras	153
1.2- Síntesis de las Sales Radicales de BET con Polianiones de Lindqvist [M ₆ O ₁₉] ²⁻ (M = W, Mo)	155
1.3- Síntesis de Sales Radicales del Dador BET con Polianiones con Estructura de Keggin	156
1.4- Difracción de Rayos X	157
2.- RESULTADOS Y DISCUSION	158
2.1- Estructura de las Sales Radicales BET ₂ [M ₆ O ₁₉] (M = W, Mo).....	158
2.2- Estructura de la Sal Radical BET ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]·CH ₃ CN·2H ₂ O	166
2.3- Conductividad Eléctrica de la Sal BET ₂ [Mo ₆ O ₁₉]	170
2.4- Propiedades Ópticas	171
PARTE II. LAS SALES BET₂[ZCl₄] (Z = Fe^{III}, Ga^{III})	177
II.1- EXPERIMENTAL	177
II.1.1- Síntesis de las Sales Precursoras.....	177
II.1.2- Síntesis de las Sales Radicales	177
II.1.3- Difracción de Rayos X.....	178
II.2- RESULTADOS Y DISCUSION	179
II.2.1- Estructura de la Sal Radical BET ₂ [GaCl ₄]	179
II.2.2- Propiedades Eléctricas	187
II.2.3- Propiedades Magnéticas	188
CONCLUSIONES	192

CONSIDERACIONES FINALES Y PERSPECTIVAS	195
ANEXO I. CONDUCTORES ORGANICOS	201
ANEXO II. POLIOXOMETALATOS	219
ANEXO III. UTILIZACIÓN DE LOS POLIOXOMETALATOS EN SALES RADICALES DE DADORES ORGÁNICOS π-ELECTRÓNICOS DEL TIPO TTF (TETRATIOFULVALENO)	231
ANEXO IV. TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	245
Descripción del Método de Síntesis Electroquímica	245
Medidas de Conductividad Eléctrica	248
Medidas de Espectroscopia de Resonancia de Spin Electrónico (R.S.E.)	251
Medidas de Susceptibilidad Magnética Estática.....	255
ANEXO IV. ESPECTROS UV-VIS, IR Y RAMAN DE LAS SALES RADICALES Y PRECURSORAS DEL CAPÍTULO 1	261
Espectros UV-vis.....	263
Espectros IR.....	265
Espectros Raman.....	291
ANEXO VI. TABLAS CRISTALOGRÁFICAS	295

ARTÍCULO 1. "Coexistence of Mobile and Localized Electrons in Bis-(ethylene)dithiotetrathiafulvalene (BEDT-TTF) Radical Salts with Paramagnetic Polyoxometalates: Synthesis and Physical Properties of $\text{ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ "	375
ARTÍCULO 2. "Molecular Materials Coupling Localized Magnetic Moments and Delocalized Electrons"	381
ARTÍCULO 3. "A novel Chain-like Heteropolyanion Formed by Keggin Units: Synthesis and Structure of $(\text{ET})_{8n}[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ "	393
ARTÍCULO 4. "Coexistence of Magnetic and Delocalized Electrons in Hybrid Molecular Materials. The Series of Organic-Inorganic Radical Salts $(\text{BEDT-TTF})_8[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}](\text{solv})_n$ ($\text{X} = 2(\text{H}^+), \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ and Fe^{III} ; $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$)."	399
ARTÍCULO 5. " $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: The First Radical Salt with a Dawson-Wells Polyoxoanion"	415
ARTÍCULO 6. "The Design of Molecular Materials with Coexistence of Magnetic and Conducting Properties"	431
ARTÍCULO 7. "Hybrid Molecular Materials Having Conducting and Magnetic Networks: Charge Transfers Salts Based on π -Donor Molecules and Magnetic Inorganic Clusters"	451

ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

Los sólidos inorgánicos son una pieza clave para el desarrollo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales ya que han proporcionado la mayoría de los materiales que sustentan actualmente nuestra sociedad tecnológica. En el último cuarto de siglo se ha puesto de manifiesto que los materiales moleculares también pueden presentar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que presentan los sólidos inorgánicos extendidos y, por lo tanto, podrían contribuir al repertorio de materiales avanzados que cubran nuestras necesidades en el próximo milenio¹. En este sentido, la química molecular juega un papel decisivo ya que, a partir de estrategias adecuadas, puede permitir no sólo el diseño y síntesis de nuevas moléculas, sino también la conexión y organización de éstas en el sólido que es lo que hace posible obtener un material con propiedades físicas activas.

En los últimos diez años este área ha progresado enormemente. Así, por ejemplo, en el caso de los *materiales moleculares con propiedades eléctricas* se han descubierto muchos conductores y superconductores moleculares nuevos con temperaturas críticas cada vez mayores basados en moléculas planas, del tipo tetratíofulvaleno (TTF)² y $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$ ($\text{dmit}^{2-} = 1,3\text{-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato}$),³ y en la molécula de fullereno C_{60} ⁴. Otros materiales que también han estado en el centro de la atención son los *materiales magnéticos moleculares*,⁵ en particular, aquellos que presentan una magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica (imanes moleculares)⁶. En este caso, se han seguido diferentes estrategias de síntesis en las que se parte tanto de moléculas orgánicas, como de complejos de coordinación inorgánicos u organometálicos; o en las que se combinan moléculas orgánicas con inorgánicas. Estas estrategias han permitido aumentar dramáticamente la temperatura crítica, alcanzándose en algunos casos valores superiores a la temperatura ambiente⁷. En cuanto a materiales con propiedades ópticas se refiere, también se han hecho avances importantes tanto en

¹ Miller, J. S. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 98.

² Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo M. H. *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Ed.: R. N. Grimes), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (USA) **1992**.

³ Cassoux, P.; Interrante, L. V. *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 47.

⁴ (a) Volumen especial sobre Buckminsterfullerenos, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 3. (b) Kroto et al. en *New Organic Materials*, (Eds.: Seoane, C.; Martín, N.); Universidad Complutense de Madrid, **1994**, 251.

⁵ *Magnetic Molecular Materials*, (Eds.: Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. L.; Palacio, F.); NATO ASI Series E198. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, **1991**.

⁶ *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, (Eds.: Coronado, E.; Delhaès, P.; Gatteschi, D. y Miller, J. S.); NATO ASI Series E321, Kluwer Academic Publishers, Holanda, **1996**.

⁷ (a) Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science*, **1991**, *252*, 1415. (b) T. Mallah, S. Thiebaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, *262*, 1554.

la química de los cristales líquidos como en los materiales moleculares para la óptica no lineal⁸.

Podemos afirmar, pues, que en el área de los materiales moleculares nos encontramos en una etapa en la cual los químicos moleculares saben cómo obtener y mejorar materiales con propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas de interés. Dado que un sólido molecular está constituido por moléculas, un desarrollo previsible y atractivo en este área es el de construir nuevos materiales moleculares que incorporen moléculas precursoras de diferentes propiedades con el fin de combinar en el mismo material más de una propiedad física activa, como por ejemplo conductividad y magnetismo.

Existen al menos dos razones que justifican el esfuerzo por obtener materiales moleculares que combinen propiedades eléctricas y magnéticas. La primera razón reside en la posibilidad de obtener un *conductor molecular ferromagnético* gracias a la capacidad de los electrones de conducción de un metal molecular para acoplar momentos magnéticos localizados mediante un mecanismo de canje indirecto del tipo RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida),⁹ similar al propuesto hace más de 40 años para explicar el ferromagnetismo observado en los metales de las tierras raras, como el Gd por ejemplo. En estos sistemas, los electrones 4f están completamente localizados sobre los átomos de manera que no pueden interactuar directamente con los electrones 4f de los átomos vecinos. Sin embargo pueden polarizar fuertemente a los electrones de conducción 5d y 6s ya que la interacción 4f-5d (ó 4f-6s) es muy fuerte. Esta polarización de spin se extiende a todo el sólido y es la responsable de la interacción indirecta entre los momentos magnéticos 4f. La teoría indica que esta interacción indirecta es de largo alcance y tiene un comportamiento oscilatorio que puede dar lugar a acoplamientos ferro o antiferromagnéticos, dependiendo de la distancia entre los momentos localizados.

Como se ha indicado antes, la versatilidad de la química molecular puede permitir construir un material molecular híbrido formado por una parte conductora (un dador o aceptor orgánico) y una parte magnética (complejos inorgánicos de metales de transición, por ejemplo) (ver **figura 1** en la que se dibuja la interacción indirecta en híbrido org-inorg). Sin embargo, es de esperar que la interacción indirecta de canje entre los centros magnéticos sea extremadamente débil, debido a que los contactos intermoleculares son de tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno, lo que impide una fuerte interacción directa entre los electrones *d* de los centros magnéticos localizados y los electrones p_{π} deslocalizados.

⁸(a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, (Eds.: Chemla, D. S.; Zyss, J.) Academic Press, Orlando, 1987, Vols. 1 y 2. (b) Williams, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 690

⁹Ver la contribución de Coronado, E.; Georges, R. y Fackelblat, B. en la referencia 5 (página 65)

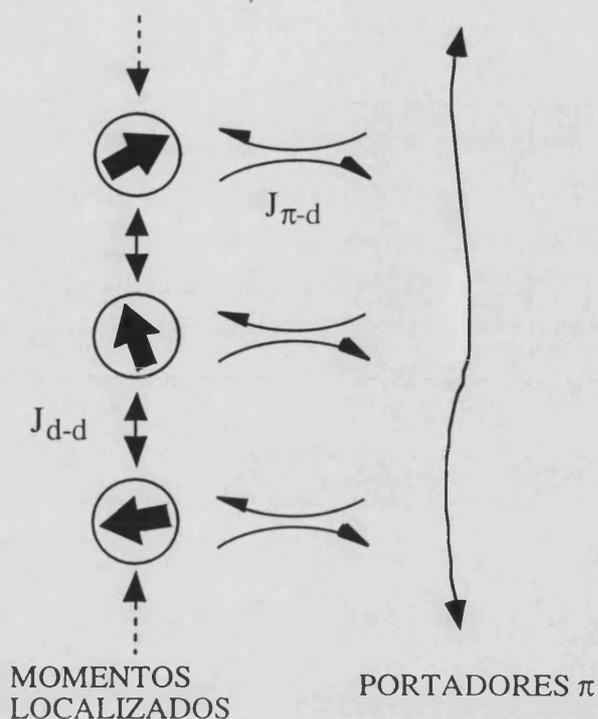


Figura 1. Esquema de un canje indirecto entre los momentos localizados a través de electrones de conducción.

La segunda razón que justifica la síntesis de estos materiales se relaciona con la posibilidad de obtener en un mismo material la coexistencia de propiedades que, en principio, son excluyentes como por ejemplo *superconductividad* y *ferromagnetismo*. La débil interacción electrónica entre la componente orgánica (conductora) y la inorgánica (magnética) que en el caso anterior impedía seriamente un acoplamiento efectivo entre los momentos magnéticos, es ahora una ventaja ya que hace que las dos componentes sean quasi-independientes. En este contexto, debemos mencionar el descubrimiento reciente del primer superconductor paramagnético molecular que está formado por capas orgánicas de moléculas de bis(etilenditio)tetratiofulvaleno (abreviado como ET, ver **figura 2**) que alternan con capas inorgánicas de complejos paramagnéticos de tris-oxalato-hierro(III) e iones metálicos alcalinos.¹⁰

Los principales caminos que se están siguiendo actualmente para obtener materiales moleculares en los que coexisten electrones de conducción y momentos magnéticos localizados son los siguientes:

(i) Obtención de complejos de metales de transición con ftalocianinas (ver **figura 2**). Estos materiales son conductores moleculares monodimensionales debido al solapamiento de tipo π entre los anillos aromáticos de moléculas adyacentes de ftalocianina. Cuando la ftalocianina coordina a un ión metálico paramagnético, como el Cu^{II} , se ha detectado un débil acoplamiento entre los momentos localizados del Cu^{II} .

¹⁰Kurmoo, M., Graham, A.W., Day, P., Coles, S.F., Hursthouse, M.B., Caulfield, J.L., Singleton, J., Pratt, F.L., Hayes, W., Ducasse, L., Guionneau, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209

Este acoplamiento se ha explicado mediante un mecanismo de canje indirecto a través de los electrones de conducción.¹¹

(ii) Síntesis de sales de dadores orgánicos como perileno (Per) o tetratiofulvaleno (TTF) y sus derivados (**figura 2**) con complejos metálicos de ditiolatos sustituidos. Esta familia de sales ha dado lugar a un gran número de semiconductores, conductores y, en algunos casos, superconductores,¹² pero hay muy pocos ejemplos en los que coexistan los dos tipos de propiedades. Un ejemplo es la familia de sales $(\text{Per})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ (mnt = maleonitriloditiolato, M = Ni, Pt y Pd), donde también se ha propuesto un mecanismo de canje indirecto para la interacción entre los electrones de conducción y las cadenas de spines localizados que hay en estas sales.¹³

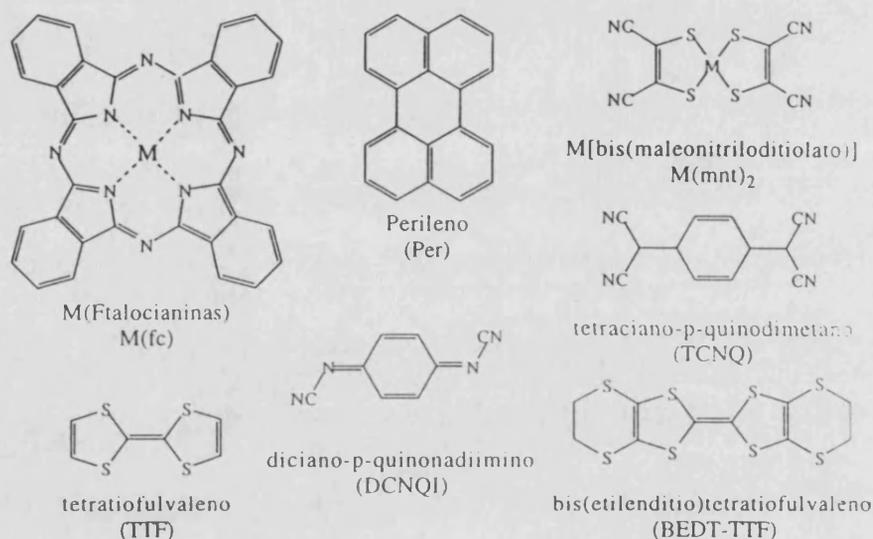


Figura 2. Dadores y aceptores utilizados en la síntesis de conductores moleculares.

(iii) Síntesis de sales radicales de dadores orgánicos derivados del TTF con aniones inorgánicos magnéticos tales como complejos metálicos discretos (haluros

¹¹(a) Ogawa, M.Y.; Hoffman, B.M.; Lee, S.; Yudkowsky, M.; Halperin, W.P. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 1177; (b) Yamakado, H.; Ida, T.; Ugawa, A.; Yakushi, K.; Awaga, K.; Maruyama, Y.; Imaeda, K.; Inokuchi, H. *Synth. Metals* **1994**, *62*, 169.

¹²Cassoux, P.; Valade, L. en *Inorganic Materials*, 1992 D.W. Bruce and D. O'Hare (eds.). John Willey and Sons Ltd.

¹³Gama, V.; Henriques, R.T.; Bonfait, G.; Almeida, M.; Ravy, S.; Pouget, J.P.; Alcácer, L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *234*, 171.

metálicos,¹⁴ metalocianuros,^{15...}) o clusters voluminosos (metalocarboranos¹⁶ y polioxometalatos con metales de transición¹⁷). Son de destacar en este apartado el compuesto $\text{ET}_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ descrito en 1992 por P. Day et al¹⁸ que tiene un comportamiento metálico hasta 0.2 K y un débil acoplamiento ferromagnético entre los iones Cu^{2+} y los compuestos de la serie $\lambda\text{-(BETS)}_2(\text{FeCl}_4)_{1-x}(\text{GaCl}_4)_x$ en los cuales interaccionan electrones de conducción y centros magnéticos para dar lugar a comportamientos inusuales como por ejemplo una supresión de la superconductividad acompañada por una transición metal-aislante y por una transición magnética (cuando $x = 0$), o a la coexistencia de un estado superconductor y de centros paramagnéticos (cuando $x = 0.5$).¹⁹

(iv) Síntesis de sales radicales de aceptores electrónicos orgánicos como TCNQ (tetraciano-p-quinodimetano) y DCNQI (diciano-p-quinodiimino) (figura 2) y sus derivados con cationes inorgánicos magnéticos²⁰ como Cu^{+2} . En esta serie de sales radicales se han observado comportamientos muy diversos: los compuestos $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ y $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Cu}$ ²¹ son metales 3-D hasta la temperatura del Helio líquido; las sales $(\text{DMe-DCNQI-d}_8)_2\text{Cu}$ y $(\text{I-Br-DCNQI})_2\text{Cu}$ ²² muestran transiciones metal-aislante seguidas por transiciones antiferromagnéticas en el sistema

¹⁴(a) Lequan, M.; Lequan, R.M.; Hauw, C.; Gaultier, J.; Maceno, G.; Delhaès, P. *Synth. Met.* **1987**, *19*, 409; (b) Mori, T.; Inokuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 591; (c) Day, P.; Kurmoo, M.; Mallah, T.; Marsden, I.R.; Friend, R.H.; Pratt, F.L.; Hayes, W.; Chasseau, D.; Gaultier, J.; Bravic, G.; Ducasse, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722; (d) Day, P. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 51; (e) Enoki, T.; Yamaura, J.I.; Sugiyasu, N.; Suzuki, K.; Saito, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 325; (f) Kurmoo, M.; Day, P.; Allan, M.; Friend, R.H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *234*, 199; (g) Marsden, I.R.; Allan, M.L.; Friend, R.H.; Kurmoo, M.; Kanazawa, D.; Day, P.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Ducasse, L.; Hayes, W. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 2118; (h) Kobayashi, H.; Tomita, H.; Udawaga, T.; Naito, T.; Kobayashi, A. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 867.

¹⁵Tesis Doctoral de Le Magueres, P., Université de Rennes I, **1995**.

¹⁶(a) Yan, Y.K.; Mingos, D.M.P. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 203; (b) Yan, Y.K.; Mingos, D.M.P.; Kurmoo, M.; Li, W.S.; Scowen, I.J.; McPartlin, M.; Coomber, A.T.; Friend, R.H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 997; (c) Yan, Y.K.; Mingos, D.M.P.; Kurmoo, M.; Li, W.S.; Scowen, I.J.; McPartlin, M.; Coomber, A.T.; Friend, R.H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2851; (d) Yan, Y.K.; Mingos, D.M.P.; Williams, D.J.; Kurmoo, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3221.

¹⁷(a) Gómez-García, C.J.; Ouahab, L.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Delhaès, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 223; (b) Gómez-García, C.J.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Le Magueres, P.; Ouahab, L.; Ducasse, L.; Sourisseau, C.; Delhaès, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4139; (c) Gómez-García, C.J.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Ducasse, L.; Le Magueres, P.; Ouahab, L.; Delhaès, P. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 783.

¹⁸Day, P.; Kurmoo, M.; Mallah, T.; Marsden, I. R.; Friend, R. H.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Chasseau, D.; Gaultier, J.; Bravic, G.; Ducasse, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722.

¹⁹Kobayashi, H.; Tomita, H.; Naito, T.; Kobayashi, A.; Sakai, F.; Watanabe, T.; Cassoux, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 368.

²⁰Inoue, J.H.; Watanabe, M.; Kinoshita, T.; Kakizaki, A.; Kato, R.; Kobayashi, A.; Kobayashi, H.; Fujimori, A. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12917.

²¹Uji, S.; Terashima, T.; Aoki, H.; Brooks, J.S.; Kato, R.; Sawa, H.; Aonuma, S.; Tamura, M.; Kinoshita, M. *Phys. Rev.* **1994**, *B 50*, 15597.

²²(a) Tamura, M.; Sawa, H.; Aonuma, S.; Kato, R.; Kinoshita, M.; Kobayashi, H. *J. Phys. Soc. Japan* **1993**, *62*, 1470. (b) Tamura, M.; Sawa, H.; Kashimura, Y.; Aonuma, S.; Kato, R.; Kinoshita, M. *J. Phys. Soc. Japan* **1994**, *63*, 425.

de spines; el compuesto $(DI-DCNQI)_2Cu$ ²³ experimenta un paramagnetismo de Pauli aumentado por el canje magnético debido a una fluctuación de los spines, etc.

En casi todos los casos, los dos subsistemas son prácticamente independientes. En los pocos casos en los que ambos subsistemas interactúan, el acoplamiento ha dado lugar a lo sumo a interacciones magnéticas débiles y de corto alcance entre los centros magnéticos localizados, incluso cuando las interacciones entre los spines localizados y los electrones de conducción son fuertes (caso de los compuestos referidos en i).

OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO.

El trabajo que se presenta en esta tesis tiene por objetivo la obtención y caracterización estructural y física de *materiales moleculares híbridos* formados por una *componente orgánica* que contenga electrones deslocalizados, y una *componente inorgánica* que contenga momentos magnéticos localizados. El interés es el de combinar en el mismo material dos propiedades (conductividad y magnetismo), o el de obtener una propiedad nueva procedente del efecto sinérgico de dicha combinación (interacciones magnéticas en la componente magnética vía los electrones de conducción).

Para sintetizar estos materiales moleculares hemos seguido una aproximación del tipo (iii). Los materiales son, por tanto, sales radicales de donadores orgánicos derivados del TTF, especialmente el ET (**figura 3**), ya que esta molécula es la que ha dado lugar al mayor número de conductores y superconductores moleculares²⁴.

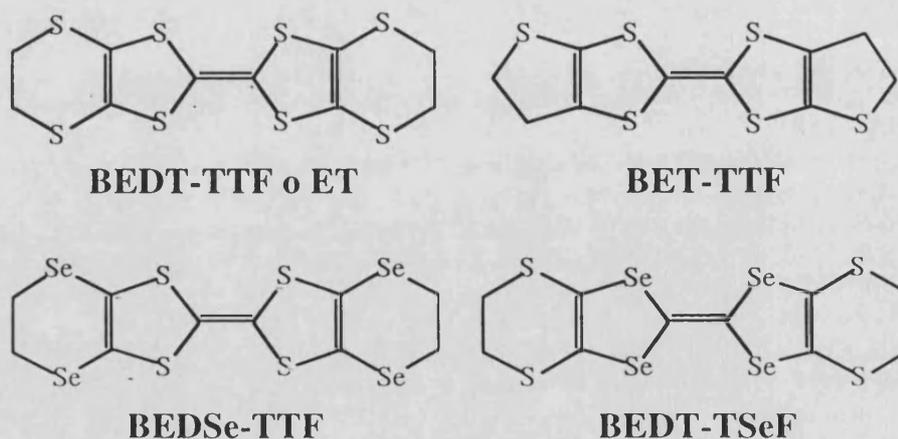


Figura 3. Moléculas orgánicas usadas en este trabajo: bis(etilenditio)tetratiofulvaleno (BEDT-TTF o ET), bis(etilendio)tetratiofulvaleno (BET), bis(etilendiseleno)tetratiofulvaleno (BEDS) y bis(etilenditio)tetraselenufulvaleno (BETS).

²³(a) Kato, R.; Kashimura, Y.; Sawa, H.; Aonuma, S.; Tamura, M.; Kinoshita, M.; Takahashi, H.; Mori, N. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1077. (b) Tamura, M.; Kashimura, Y.; Sawa, H.; Aonuma, S.; Kato, R.; Kinoshita, M. *Solid State Commun.* **1995**, *93*, 585.

²⁴Williams, J.M.; Ferraro, J.R.; Thorn, R.F.; Carlson, K.D.; Gesser, U.; Wang, H.H.; Kim, A.M.; Whangbo, M.H. *Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Properties and Theory*, 1992. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (USA).

Como contraiones magnéticos hemos usado fundamentalmente clusters de óxidos metálicos (*polioxometalatos*) (ver **figura 4**).

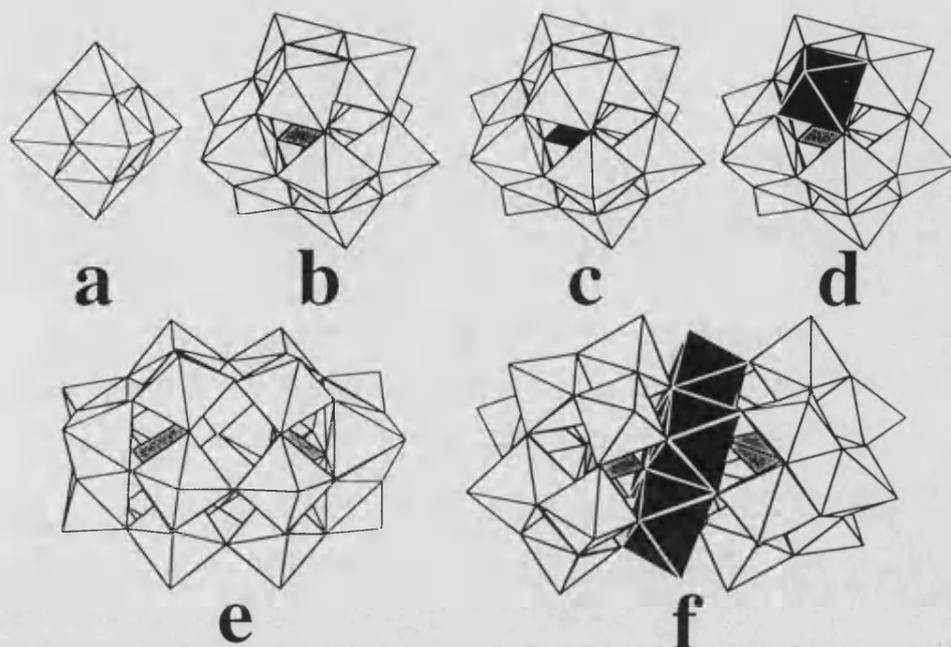


Figura 4: Polioxometalatos utilizados en la síntesis de sales radicales basadas en moléculas dadoras del tipo TTF. **(a)** Estructura de Lindqvist, $[M_6O_{19}]^{n-}$ ($M = W, Mo, Nb, Ta$), **(b)** Estructura de Keggin no magnética, $[X^{+n}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, ($X = 2(H^+), B^{III}, Si^{IV}, P^V, \dots$; $M = W^{VI}, Mo^{VI}$), **(c)** Estructura de Keggin magnética $[X^{+n}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, ($X = Co^{II}, Cu^{II}, Fe^{III} \dots$), **(d)** Estructura de Keggin magnética monosustituida $[X^{+n}M_{11}O_{39}Z^{+m}(H_2O)]^{(12-n-m)-}$, ($X = P^V$ y $As^V, Ge^{IV}, Si^{IV} \dots$; $M = W^{VI}$ y Mo^{VI} ; $Z = Mn^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}, Ni^{II}, Cu^{II}$ y Co^{II}), **(e)** Estructura de Dawson-Wells $[X_2^{+m}M_{18}O_{62}]^{(16-2m)-}$ ($X = P^V$; $M = W^{VI}$) y **(f)** Los polioxometalatos $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}, Mn^{II}$).

La elección de los polioxometalatos como la parte inorgánica de estas sales radicales se basa en las siguientes consideraciones:

(i) Estos aniones tienen cargas y tamaños gigantescos (comparadas con las de los aniones simples que se utilizan habitualmente: ClO_4^- , PF_6^- , SCN^- , Cl^- , etc), lo que puede inducir nuevos tipos de empaquetamientos de las moléculas orgánicas y, como consecuencia, nuevas propiedades físicas. De este modo, las estructuras cristalinas de estos híbridos son el resultado del compromiso entre dos tendencias contrapuestas: la de las moléculas orgánicas planas a apilarse, y la de estos clusters inorgánicos a adoptar redes compactas. Además, la posibilidad de variar químicamente la carga del anión mientras se mantiene intacta la estructura del polioxometalato, y con ello la estructura de la sal radical resultante, permite modular el llenado de la banda electrónica y, por lo tanto, las propiedades físicas.

(ii) Son solubles y estables tanto en disolventes orgánicos como inorgánicos y generalmente mantienen sus identidades al pasar del estado sólido a la disolución.

(iii) Son aceptores de electrones que se pueden reducir fácilmente por uno o varios electrones para dar lugar a clusters de valencia mixta.

(iv) Pueden actuar como ligandos coordinando a uno o varios iones metálicos de la primera serie de transición, lo que proporciona un carácter magnético a los complejos de polioxometalato resultantes.

Al comienzo de este trabajo, se conocían algunos ejemplos de sales radicales con polioxometalatos simples (ver anexo III en el que se revisan los polioxometalatos y sus sales radicales). En concreto, se habían utilizado los aniones $[W_6O_{19}]^{2-}$ y $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ con estructuras de Lindqvist (**figura 4.a**), y los aniones $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ y $[XMo_{12}O_{40}]^{4-}$ ($X = Si^{IV}, P^V$) (**figura 4.b**). Todos ellos eran diamagnéticos, excepto el $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$ que es un polianión de valencia mixta que contiene 1 electrón deslocalizado entre los 12 átomos de Mo.

En este trabajo el objetivo principal en relación con el uso de los polioxometalatos como componente inorgánica ha sido por una parte incorporar polioxometalatos magnéticos en la sal radical aprovechando el punto (iv). Por otra parte, he tratado de obtener sales radicales que incorporen polioxometalatos de nuclearidades y cargas más elevadas.

En el primer capítulo de la memoria presento los resultados obtenidos con las sales radicales del ET y los polioxometalatos con estructura de Keggin. He empezado por aquellos que contienen el ion magnético en la posición tetraédrica del anión (**figura 4.c**). Dado que la interacción entre el centro magnético y la componente orgánica deslocalizada es muy difícil en estos sistemas al encontrarse el ion magnético aislado en el centro del anión, se ha probado en una segunda etapa a aproximar el ion magnético a la componente orgánica. Para ello se ha situado al ion magnético en la superficie del anión ocupando una de las posiciones octaédricas (**figura 4.d**). Los resultados obtenidos siguiendo esta estrategia los presento en la segunda parte del capítulo.

Sin embargo, esta aproximación no parece haber sido eficaz a la hora de establecer interacciones indirectas entre los iones magnéticos con ayuda del sistema orgánico, lo que puede deberse a la fuerte localización electrónica del sistema orgánico que es semiconductor con conductividades a temperatura ambiente bajas (del orden de $10^{-1} S.cm^{-1}$) y energías de activación elevadas (del orden de 100 meV).

Con el fin de aumentar la deslocalización electrónica en la componente orgánica, se ha sustituido en una tercera etapa la molécula de ET por otros dadores similares en los cuales algunos átomos de azufre se han cambiado por átomos de selenio (**figura 3**). Estos átomos tienen orbitales *p* y *d* más extensos, lo que puede aumentar los

solapamientos π -electrónicos entre las moléculas dadoras. Los resultados de esta estrategia los presento en el segundo capítulo de la memoria.

Otra forma de cambiar las propiedades eléctricas del compuesto sería cambiar el empaquetamiento de la componente orgánica. Con esta finalidad y con objeto de examinar también la posibilidad de obtener sales radicales del ET con polioxometalatos de nuclearidades superiores al de Keggin, se ha abordado en una cuarta etapa la síntesis y caracterización de sales radicales del ET con el polioxometalato que presenta la estructura de Dawson-Wells $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (figura 4e) y los polioxometalatos $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ que contienen el cluster magnético Z_4O_{16} (figura 4f). Los resultados obtenidos los presento en el capítulo 3.

En el capítulo 4 de la memoria presento las sales radicales obtenidas con el dador bis(etilendio)tetratiofulvaleno (BET-TTF o BET, figura 3) y aniones del tipo polioxometalato y otros aniones magnéticos más sencillos (como el $[FeCl_4]^-$). Este dador ha sido elegido por su buena capacidad para formar metales moleculares con conductividades elevadas.

Por último, he introducido en forma de anexos información general sobre la química y las propiedades de los materiales en los cuales se basan estos compuestos (conductores moleculares, polioxometalatos), y las técnicas que he utilizado para su síntesis y caracterización (síntesis electroquímica, técnicas físicas).

Parte de los resultados presentados en esta memoria ya ha sido publicada, o se encuentra en prensa. Una lista completa de los artículos publicados se da a continuación. En la parte final de la memoria he introducido los artículos que me parecen más significativos en el contexto del presente trabajo.

- 1.-Gómez-García C. J.; Ouahab, L.; Giménez Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Delhaès, P.
"Coexistence of Mobile and Localized Electrons in Bis-(ethylene)dithiotetrathiafulvalene (BEDT-TTF) Radical Salts with Paramagnetic Polioxometalates: Synthesis and Physical Properties of (BEDT-TTF) $_8$ [CoW $_{12}$ O $_{40}$].5.5H $_2$ O."
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 223.
- 2.-Gómez-García, C. J.; Giménez Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Ducasse, L.; Le Magueres, P.; Ouahab, L.; Delhaès, P.
"Magnetic properties of BEDT-TTF radical ion salts with Keggin type polyoxometalates".
Synth. Metals 1995, 70, 783.
- 3.-Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Delhaès, P.
"Molecular Materials Coupling Localized Magnetic Moments and Delocalized Electrons"
Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1995, 271, 89

- 4.-Galán Mascarós, J. R.; Giménez Saiz, C.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L.
"A novel Chain-like Heteropolyanion Formed by Keggin Units: Synthesis and Structure of $(\text{ET})_{8n}[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ".
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, *34*, 1461.
- 5.-Gómez-García, C. J.; Giménez Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Le Magueres, P.; Ouahab, L.; Ducasse, L.; Sourisseau, C.; Delhaès, P.
"Coexistence of Magnetic and Delocalized Electrons in Hybrid Molecular Materials. The Series of Organic-Inorganic Radical Salts $(\text{BEDT-TTF})_8[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}](\text{solv})_n$ ($\text{X} = 2(\text{H}^+)$, B^{III} , Si^{IV} , Cu^{II} , Co^{II} and Fe^{III} ; $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3CN)."
Inorg. Chem. **1995**, *34*, 4139.
- 6.-Coronado, E.; Galán Mascarós, J. R.; Giménez Saiz, C.; Gómez-García, C. J.
" $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}].3\text{H}_2\text{O}$: The First Radical Salt with a Dawson-Wells Polyoxoanion"
Adv. Materials **1996**, *8*, 801.
- 7.-Coronado, E.; Galán Mascarós, J. R.; Giménez Saiz, C.; Gómez-García, C. J.
"The Design of Molecular Materials with Coexistence of Magnetic and Conducting Properties"
Magnetism: A Supramolecular Function. Edited by O. Kahn. NATO-ASI Series. Series C Vol. 484. pp. 281. Kluwer Acad. Publishers. Dordrecht. (Holanda).
- 8.-Coronado, E.; Delhaès, P.; Galán Mascarós, J. R.; Giménez Saiz, C.; Gómez-García, C. J.
"Hybrid Molecular Materials Having Conducting and Magnetic Networks: Charge Transfers Salts Based on π -Donor Molecules and Magnetic Inorganic Clusters"
Synth. Metals (En prensa).

Capítulo 1

**Sales Radicales de Bis(etilenditio)tetratiofulvaleno
(ET) y Polioxoaniones Magnéticos con Estructura de
Keggin**

Capítulo 1

Sales Radicales de Bis(etilenditio)tetratiofulvaleno (ET) y Polioxoaniones Magnéticos con Estructura de Keggin

En este capítulo vamos a describir la síntesis y caracterización física de las primeras sales radicales preparadas con dadores orgánicos de la familia del tetratiofulvaleno (TTF) y polianiones magnéticos con estructura de Keggin. Comenzaremos por la descripción de la síntesis y caracterización de las sales de tetraalquilamonio de partida, para describir después la síntesis de las sales radicales del dador bis(etilenditio)tetratiofulvaleno (ET) con los polianiones de Keggin. Finalmente se describirá la caracterización física de estas sales radicales (propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas).

Los polianiones de Keggin permiten incorporar metales magnéticos de la primera serie de transición tanto en el hueco tetraédrico interior como en las posiciones octaédricas de su superficie, sustituyendo a alguno de los átomos metálicos constituyentes. En el primer caso dispondremos de la serie $[X^n + M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, ($X = 2(H^+)$, Cu^{II} , Co^{II} , Fe^{III} , Si^{IV} y B^{III} ; $M = W^{VI}$), que será abreviada como XM_{12} . En el segundo caso tenemos la serie de polianiones de Keggin monosustituídos de fórmula $[X^n + M_{11}O_{39}Z^{m+(H_2O)}]^{(12-n-m)-}$, ($X = P^V$ y Si^{IV} ; $M = W^{VI}$ y Mo^{VI} ; $Z = Mn^{II}$, Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , Co^{II} y Zn^{II}), que será abreviada como $XM_{11}Z$. En ambas series se han sintetizado los polianiones con heteroátomos diamagnéticos (XM_{12} con $X = Si^{IV}$, B^{III} ; $XM_{11}Z$ con $Z = Zn^{II}$) con el fin de poder estudiar las propiedades magnéticas de la red orgánica aislada.

En la **figura 1.1** se muestra el dador ET y los polianiones de las series XM_{12} y $XM_{11}Z$.

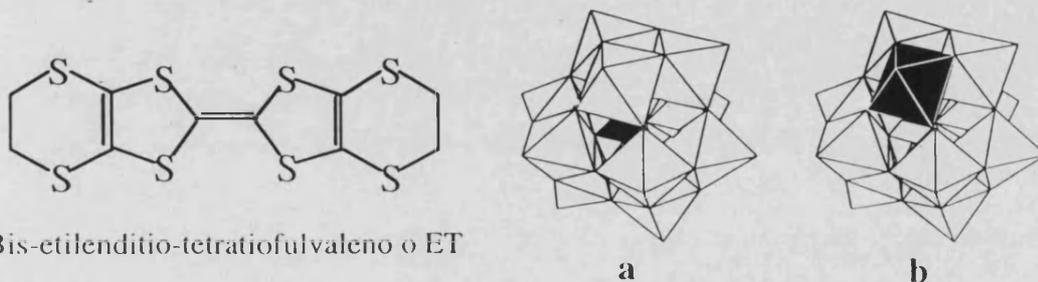


Figura 1.1. El dador ET y los polianiones de Keggin de la serie XM_{12} (a) y de la serie $XM_{11}Z$ (b), utilizados en el presente capítulo.

1- EXPERIMENTAL

1.1- SINTESIS DE LAS SALES PRECURSORAS

A continuación se detalla la síntesis de las sales de tetrabutilamonio (TBA^+) de los polianiones utilizados en este capítulo. Los espectros IR de estas sales se presentan en el anexo V y al final de este apartado se exponen las asignaciones de las bandas IR de cada una de las sales (**tablas 1.1 y 1.2**).

1.1.1- Sal de TBA^+ del anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$

Como paso previo se sintetizó la sal potásica de este polianión ($\text{K}_5\text{H}[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), siguiendo el procedimiento descrito por Simmons¹: se disolvieron 99 g (0.3 moles) de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 200 mL de agua destilada y se añadieron lentamente 20 mL de ácido acético glacial. Separadamente se preparó otra disolución disolviendo 12.45 g (0.05 moles) de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 6.25 mL de agua destilada a la que se le habían añadido cuatro gotas de ácido acético glacial. Ambas disoluciones se calentaron hasta ebullición, y se añadió, gota a gota en caliente, la disolución rojo-vino de Co^{II} sobre la disolución incolora del anión WO_4^{2-} con agitación vigorosa. Cuando la adición hubo terminado, la disolución resultante se mantuvo a ebullición durante 10 minutos más y después se filtró en caliente. Esta disolución verde-azulada oscura contenía el anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$, que posee un átomo de Co en el interior del anión (en posición tetraédrica) y otro en la superficie del mismo (en posición octaédrica). Esta disolución se calentó hasta ebullición de nuevo y se añadió sobre otra disolución caliente preparada con 50 g (0.5 moles) de $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ disueltos en 12.5 mL de agua destilada y 6.25 mL de ácido acético glacial. El precipitado verde oscuro que se obtuvo se filtró rápidamente y se lavó con una pequeña cantidad de agua fría (se trata de la sal $\text{K}_8[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]$). Esta sal se disolvió en 325 mL de HCl 1.3 M. Este medio ácido provoca la pérdida del átomo de Co^{II} en posición octaédrica y la reconstitución del anión de Keggin, dando lugar al anión buscado: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Se agitó esta disolución durante una hora y se filtró para eliminar las impurezas insolubles que pudieran aparecer durante el proceso de reconstitución mencionado. Al dejar reposar esta disolución a temperatura ambiente durante unas horas se obtuvieron unos cristales azul oscuro de gran tamaño con forma de prisma hexagonal que correspondían a la sal $\text{K}_5\text{H}[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Estos cristales se recrystalizaron dos o tres veces en agua destilada.

¹ Tesis de Simmons, V. E. "Heteropoly Tungstocobaltoates and Tungstocobaltates Based on CoO_4 Tetrahedra: Magnetic Properties, Spectra, Chemistry and Structures." University of Pennsylvania, 1953

Para sintetizar la sal de TBA⁺ de este anión se disolvieron 0.5 g (0.15 mmoles) de la sal potásica en 25 mL de una disolución tampón acético/acetato (pH = 5.1) y seguidamente se añadieron 0.6 g (1.8 mmoles, exceso) de TBABr, lo que provocó la inmediata precipitación de la sal TBA₄H₂[Co^{II}W₁₂O₄₀]. Se filtró este precipitado azul oscuro en un embudo Büchner a vacío y se lavó con agua destilada, etanol y éter. Este precipitado se disolvió en la mínima cantidad de acetonitrilo y se dejó la disolución a temperatura ambiente para que cristalizara el compuesto al evaporarse lentamente el disolvente. La recristalización se repitió una vez más. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA⁺ (ver **tabla 1.1**).

1.1.2- Sal de TBA⁺ del anión [Fe^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻

Se siguió el procedimiento de Mair² con ligeras modificaciones: se disolvieron 56 g (0.169 moles) de Na₂WO₄·2H₂O en 250 mL de una disolución de HNO₃ 1M. Separadamente se preparó otra disolución con 8.6 g (0.021 moles) de Fe(NO₃)₃·9H₂O disueltos en 100 mL de agua destilada a los que se añadieron 15 mL de una disolución saturada de Na(CH₃COO). Se añadió la disolución de Fe^{III}, de color rojo-sangre intenso, gota a gota durante seis horas, sobre la de WO₄²⁻, mientras se mantenía ésta a una temperatura de 68-70 °C durante toda la adición. La disolución amarillo-naranja resultante se puso a reflujo durante 12 horas, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró en papel la ligera turbidez permanente que apareció. A continuación se concentró la disolución hasta 200 mL calentando a ebullición, se dejó enfriar y se filtró en frío. Al filtrado se le añadieron, en este orden, 200 mL de éter y 400 mL de H₂SO₄ 12 N gota a gota mientras se agitaba vigorosamente. Una vez añadido todo el H₂SO₄ se puso la disolución en un embudo de decantación, se agitó vigorosamente y se dejó reposar unos minutos hasta que aparecieron tres fases claramente diferenciadas. Se recogió la fase inferior, de color amarillento, (de aproximadamente 30 mL) que contenía un complejo ácido éter-polianión. Las otras dos fases (éter sobrante y disolución acuosa) se despreciaron. Se añadieron 50 mL de agua destilada a la fase inferior que se recogió, y se calentó a ebullición hasta llegar a sequedad. En el precipitado que se obtuvo se encontraba una mezcla de dos polianiones con estructura de Keggin: [Fe^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻ y [(H₂)⁺²W₁₂O₄₀]⁶⁻, ambos en su forma ácida. El primero era más soluble que el segundo y pudieron separarse añadiendo una pequeña cantidad de agua caliente y filtrando. Con el filtrado se repitió de nuevo la operación anterior hasta que todo el precipitado que se obtenía al evaporar a sequedad era soluble, con lo que se tenía una disolución de H₅[Fe^{III}W₁₂O₄₀] (el proceso de purificación suponía la realización de unos 8-10 ciclos de disolución-filtración-concentración a sequedad): Los residuos insolubles amarillos

² Mair, I. A. *J. Chem. Soc.* 1950, 2364

obtenidos en toda la operación contenían en su mayor parte al ácido $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$, con algunas impurezas de Fe^{III} , responsables del color amarillo.

Una vez concluidos los ciclos de purificación, a la disolución de $H_5[Fe^{III}W_{12}O_{40}]$ se le añadió una disolución acuosa ligeramente acidificada con unas gotas de HNO_3 que contenía un exceso de TBABr. Esto permitió la precipitación cuantitativa del polianión como la sal $TBA_4H[Fe^{III}W_{12}O_{40}]$. El sólido amarillo pálido obtenido se filtró en embudo Büchner a vacío y se lavó con agua, etanol frío y éter. Una vez seco, el precipitado se recristalizó varias veces en acetonitrilo, con lo que se obtuvieron grandes cristales hexagonales de color amarillo pálido. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA^+ (ver **tabla 1.1**).

1.1.3- Sal de TBA^+ del anión $[Cu^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$

Se siguió de nuevo el procedimiento de Mair³ con ligeras modificaciones: se disolvieron 56.2 g (0.17 moles) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en 300 mL de agua y se añadieron lentamente 200 mL de HNO_3 1M. La disolución resultante se calentó a 68-70 °C y se mantuvo a esa temperatura mientras se añadía, gota a gota durante seis horas, una disolución de color azul preparada con 5.721 g (0.023 moles) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ disueltos en 300 mL de agua destilada. Tras la adición de la disolución de Cu^{II} se dejó enfriar la disolución resultante, se filtró en papel y se concentró hasta 200 mL manteniendo la temperatura a 60 °C (la temperatura no debe sobrepasar los 60 °C debido a la menor estabilidad térmica del polianión CuW_{12} frente a los restantes de esta serie). Una vez concentrada la disolución se le añadieron, mientras se agitaba vigorosamente, 200 mL de éter etílico y 400 mL de H_2SO_4 12 M, gota a gota y en este orden. Se trasvasó la disolución resultante a un embudo de decantación, se agitó fuertemente y se dejó reposar unos minutos hasta que se observó la aparición de tres fases. Se recogió la fase inferior, de color amarillo-verde y se despreciaron las restantes. En esta fase inferior se encontraba, al igual que en la síntesis anterior, el complejo ácido del polianión con éter. Tras seguir el mismo proceso de purificación y recristalización que en el caso anterior, se obtuvieron unos cristales similares a los anteriores de color verde-amarillo de la sal $TBA_4H_2[CuW_{12}O_{40}]$. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA^+ (ver **tabla 1.1**).

1.1.4- Sal de TBA^+ del anión $[(H_2)^{2+}W_{12}O_{40}]^{6-}$

Como ya ha sido mencionado, el ácido $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ puede obtenerse como subproducto mayoritario cuando se sintetizan los aniones de Keggin que contienen Fe^{III} y Cu^{II} en posición tetraédrica: FeW_{12} y CuW_{12} . Este sólido está ligeramente

³ Brown, H. D., Mair, J. A. *J. Chem. Soc.* 1962, 3946

impurificado por Fe^{III} o Cu^{II} y requiere, por ello, una purificación previa a la formación y precipitación de este anión como su sal de TBA^+ . Inicialmente se pusieron 15 g del ácido $\text{H}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ impuro en 100 mL de agua destilada y se añadieron lentamente, controlando el pH continuamente, una disolución concentrada de NaOH hasta que se disolvió la mayor parte del sólido amarillo (el pH es ese momento era de 7.5-8.0). Se filtró el residuo insoluble de color marrón claro (hidróxidos de Fe^{III} y Cu^{II} procedentes de las impurezas del ácido de partida) y a la disolución incolora resultante se le añadió 17 g de TBABr y HNO_3 concentrado gota a gota hasta que la precipitación de la sal $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ fue completa. Se filtró este sólido blanco en un embudo Büchner a vacío y se lavó con una pequeña cantidad de agua, etanol frío y éter. El precipitado se recrystalizó dos veces en acetonitrilo para obtener unos cristales grandes incoloros similares a los anteriores. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA^+ (ver **tabla 1.1**).

1.1.5- Sal de TBA^+ del anión $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Para la síntesis de esta sal se partió del ácido $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ya que es comercial. Se disolvieron 20 g (0.007 moles) de $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua y se eliminaron, filtrando en papel, las posibles impurezas insolubles que pudiera haber. Se añadieron 11 g (0.034 moles) de TBABr a esta disolución incolora para precipitar la sal $\text{TBA}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Se filtró este precipitado blanco en un embudo Büchner y se lavó con agua, etanol frío y éter. Cuando el sólido estuvo seco se recrystalizó varias veces en acetonitrilo para obtener unos cristales grandes incoloros similares a los anteriores. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA^+ (ver **tabla 1.1**).

1.1.6- Sal de TBA^+ del anión $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$

Se siguió el método descrito por Fournier et al.⁴: se disolvieron 100 g (0.3 moles) de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua y se añadieron 5 g (0.08 moles) de ácido bórico (H_3BO_3) y 60 mL de HCl 6 M, agitando vigorosamente en todo momento. La disolución se puso a reflujo durante toda una noche, se dejó enfriar y se filtró el sólido blanco que apareció (se trataba del paratungstato $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). El filtrado se acidificó con HCl 6 M hasta $\text{pH} = 2$ y se puso a ebullición durante media hora. Una vez enfriada la disolución, se añadieron 20 g de KCl sólido que produjeron la precipitación de la sal $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este precipitado se filtró en embudo Büchner y se lavó con etanol y éter. Se recrystalizó en 50 mL de agua a 60 °C, obteniéndose unas agujas incoloras transparentes de gran tamaño. Para obtener la sal de TBA^+ , se disolvió en la mínima cantidad de agua caliente la sal de potasio del polianión y se añadió suficiente

⁴Rocchiccioli Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 207

TBABr (en exceso) como para que la precipitación de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ fuese completa. El precipitado así obtenido se filtró en embudo Büchner y se lavó con agua, etanol frío y éter. Finalmente se recrystalizó en acetonitrilo varias veces para obtener unos cristales grandes blancos en forma de cubos. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA^+ (ver **tabla 1.1**).

1.1.7- Sal de TBA del anión $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$

Para sintetizar este anión previamente se preparó como precursor el polianión de Keggin monovacante en el que uno de los doce átomos de W y su O terminal han sido eliminados: $\alpha\text{-K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\approx 13\text{H}_2\text{O}$. La síntesis de este precursor se realizó siguiendo el método de Tézé y Hervé⁵: se disolvieron 182 g (0.552 moles) de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 11 g (0.039 moles) de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 300 mL de agua a 70 °C. Se añadieron lentamente 195 mL de HCl 4 M y se puso la disolución a ebullición durante una hora. Finalmente se precipitó la sal potásica del anión monovacante $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ mediante la adición de 75 g de KCl sólido. Se filtró el precipitado blanco obtenido en un embudo Büchner y se lavó con agua. Para la síntesis del anión $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ se disolvieron 37.43 g de la sal $\alpha\text{-K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\approx 13\text{H}_2\text{O}$, obtenida previamente, en 200 mL de agua a 90 °C. Una vez disuelta la sal precursora se añadieron 4.65 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se ajustó el pH a 4.7 mediante la adición de pequeñas porciones de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ sólido. A continuación se añadieron 18.7 g (0.06 moles) de TBABr a la disolución de color verde oscuro provocando la precipitación de un sólido de color verde que se filtró en embudo Büchner y se lavó con agua, etanol y éter. Cuando el sólido estuvo seco se recrystalizó en dimetilformamida, obteniéndose, al cabo de varias semanas, unos cristales con forma de cubos de color verde. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA^+ (ver **tabla 1.2**).

1.1.8- Sal de TBA^+ del anión $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$

Se siguió el método de M. Petit y R. Massart⁶: se prepararon 500 mL de una disolución tampón $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ con 20.5 g de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ y la cantidad necesaria de CH_3COOH hasta alcanzar un pH = 4.5. Se disolvieron 13.3 g (0.055 moles) de $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la disolución tampón previamente preparada y se añadió, gota a gota, otra disolución que contenía 2.411 g (0.005 moles) de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 10 mL de H_2O . La disolución de MoO_4^{2-} cambió de incolora a roja. Finalmente, se añadió un exceso de TBABr sólido para que la sal de TBA^+ del anión $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ precipitara totalmente. Se filtró en un embudo

⁵Tézé, A.; Hervé, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, *39*, 999

⁶Petit M., Massart, R. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1969**, *268*, 1860

Büchner este precipitado amarillo y se lavó con etanol y éter. Se recrystalizó en acetonitrilo para obtener unos cristales amarillos en forma de cubos. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA⁺ (ver **tabla 1.2**).

1.1.9- Sal de TBA⁺ del anión [PMo₁₁O₃₉Mn^{II}(H₂O)]⁵⁻

Se siguió una modificación del método de Fournier⁷: Se disolvieron 32.5 g (0.026 moles) de paramolibdato amónico, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 166 mL de agua, se enfrió esta disolución a 0 °C y se acidificó con 3 mL de ácido acético glacial (pH = 4.5-5.0). Se preparó una disolución con 83.4 mL de H₃PO₄ 0.2 M a los que se les añadió, en este orden, 33.4 mL de H₂SO₄ 0.5 M y 16.7 mL de MnSO₄·H₂O 1 M. Se añadió esta disolución rosa pálido sobre la de paramolibdato y seguidamente se precipitó el polianión [PMo₁₁O₃₉Mn^{II}(H₂O)]⁵⁻ mediante la adición de un exceso de TBABr. Ambas adiciones se realizaron rápidamente. Se filtró inmediatamente el precipitado de color marrón oscuro en un embudo Büchner y se lavó con una pequeña cantidad de agua fría. El precipitado se dejó secar al aire y cuando estuvo completamente seco se recrystalizó en dimetilformamida, obteniéndose unos cristales grandes de color marrón en forma de prisma hexagonal. El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia del anión y del catión TBA⁺ (ver **tabla 1.2**).

1.10- Sales de TBA⁺ de los aniones [PW₁₁O₃₉Z(H₂O)]⁵⁻ (Z = Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Zn^{II})

Todas estas sales se sintetizaron siguiendo el mismo método: A una disolución de Na₈H[PW₉O₃₄].19H₂O⁸ (3.6 mmol) en 100 mL de agua se le añadieron 2 mL de ácido acético glacial y un exceso de aproximadamente el doble del metal de transición en forma de CH₃COO⁻, NO₃⁻ ó SO₄²⁻ en forma sólida. El pH de estas disoluciones se ajustó a 5 mediante la adición de pequeñas cantidades de ácido acético glacial. Tras ello las disoluciones se pusieron a reflujo durante al menos dos horas y después se filtraron en caliente para eliminar cualquier producto insoluble. A los filtrados se les añadió TBABr sólido en exceso, provocando la precipitación de las sales de TBA⁺ de los aniones de Keggin monosustituidos correspondientes. Estos precipitados se filtraron, se lavaron con agua y se dejaron secar al aire. Después se recrystalizaron en acetonitrilo, obteniéndose cristales de gran tamaño de colores rojo-vino (Z = Co^{II}), verde-claro (Z = Ni^{II}), azul-claro (Z = Cu^{II}), marrón-claro (Z = Mn^{II}) y blanco (Z = Zn^{II}). El espectro I.R. de los cristales muestra la presencia de los aniones y del catión TBA⁺ (ver **tabla 1.2**).

⁷Fournier, M. *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **1971**, *273*, 1569

⁸Enke, R. G., Droop, M. W., Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886

Tabla 1.1. Asignaciones de las bandas IR de las sales de TBA⁺ de los polianiones de tipo XM₁₂.

	H ₂ W ₁₂	SiW ₁₂	FeW ₁₂	CoW ₁₂	BW ₁₂
v ₁ (H ₂ O)	3422	3448	3456	3450	3450
C-H st	2963	2961	2960	2961	2962
	2936	2938	2935	2937	2936
	2874	2873	2873	2873	2874
v ₂ (H ₂ O)	1623	1653	1625	1629	1666
-CH ₂ δ	1480	1480	1481	1479	1481
-CH ₃ δ _{as}	1465	1457			1458
-CH ₃ δ _{si}	1382	1382	1381	1381	1381
X-O ^a	974	1009			992
		919			
M=O ^d	941	965	951	936	949
M-O ^c -M	879	884	875	872	901
M-O ^b -M	811	801	777	761	823
X-O ^a	585	533	447	454	510
	446				425

Tabla 1.2. Asignaciones de las bandas IR de las sales de TBA⁺ de los polianiones de tipo XM₁₁Z.

	PW ₁₁ Ni	PW ₁₁ Zn	PMo ₁₁ Mn	PW ₁₁ Mn	PW ₁₁ Cu	PW ₁₁ Co	SiMo ₁₁ Fe	SiW ₁₁ Cr
v ₁ (H ₂ O)	3441	3524	3496	3466	3454	3450	3319	3457
C-H st	2962	2962	2962	2661	2961	2961	2962	2961
	2927	2927	2928	2930	2927	2927	2927	2928
	2873	2873	2873	2874	2873	2873	2873	2874
v ₂ (H ₂ O)	1647	1628	1626	1609	1667	1647	1609	1624
-CH ₂ δ	1481	1479	1480	1481	1480	1481	1479	1481
-CH ₃ δ _{si}	1382	1380	1380	1380	1381	1380	1381	1381
X-O ^a	1150	1151	1150	1150	1150	1150	899	913
	1110	1084	1105	1082	1098	1110		
	1061	1055	1061	1052	1065	1059		
			1039					
M=O ^d	954	953	939	951	951	954	940	958
M-O ^c -M	889	889	873	888	883	886	≈860	881
M-O ^b -M	823	831	830	811	834	823	800	793
			840		780			≈800
Z-O	723	729	729	726	699	720	699	678
v ₄ (X-O ^a)	600	593		594	597	594	534	529
Z-O	515	516	504	514	518	516	507	

O^a = oxígeno de un tetraedro; O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice; O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^d = oxígeno terminal.

1.2- SINTESIS DE LAS SALES RADICALES

Una vez descritas las síntesis de las sales precursoras de TBA⁺ de los polianiones de Keggin, tanto del tipo XM₁₂ como del tipo XM₁₁Z, procedemos a dar las condiciones síntesis de las sales radicales de estos aniones con el dador ET. Para la preparación de dichas sales radicales se siguió, en todos los casos, el método de síntesis electroquímica, consistente en la oxidación anódica, a intensidad constante, de una disolución del dador (ET) en presencia del anión. Este método se describe detalladamente en el anexo IV.

En la **tabla 1.3** se muestran las condiciones específicas (cantidades de dador y de anión, disolventes utilizados e intensidad de corriente) utilizadas en la síntesis de las sales radicales con los polianiones del tipo XM₁₂ y en la **tabla 1.4** se hallan las condiciones de síntesis de las sales radicales con polianiones del tipo XM₁₁Z.

Tabla 1.3.- Condiciones de síntesis de las sales α_1 (y α_2)-ET₈[XM₁₂]. El tiempo de cristalización está comprendido entre 6 y 10 días.

COMPUESTO	ET (mg)	TBA _n A ANODO (mg)	TBA _n A CATODO (mg)	Disolventes ANODO (mL)	Disolventes CATODO (mL)	I (μA)
α_1 -ET ₈ [Co ^{II} W ₁₂]	11	50	150	CH ₂ Cl ₂ :10 H ₂ O: 1	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5 H ₂ O: 1	1.2
α_1 -ET ₈ [Cu ^{II} W ₁₂]	9	40	130	CH ₂ Cl ₂ :10 H ₂ O: 1	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5 H ₂ O: 1	1.2
α_1 -ET ₈ [(2H ⁺)W ₁₂]	10	50	150	CH ₂ Cl ₂ :10 H ₂ O: 1	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5 H ₂ O: 1	1.2
α_1 -ET ₈ [Fe ^{III} W ₁₂]	12	107	85	CH ₂ Cl ₂ : 9 CH ₃ CN: 4	CH ₂ Cl ₂ : 7 CH ₃ CN: 3	1.2
α_1 -ET ₈ [Si ^{IV} W ₁₂]	14	130	100	CH ₂ Cl ₂ : 7 CH ₃ CN: 3	CH ₂ Cl ₂ : 7 CH ₃ CN: 3	1.2
α_2 -ET ₈ [Co ^{II} W ₁₂]	9	100	75	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_2 -ET ₈ [Cu ^{II} W ₁₂]	8	95	55	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_2 -ET ₈ [Fe ^{III} W ₁₂]	10	110	80	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_2 -ET ₈ [B ^{III} W ₁₂]	12	130	80	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_2 -ET ₈ [(2H ⁺)W ₁₂]	9	120	60	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	CH ₂ Cl ₂ : 5 CH ₃ CN: 5	0.6

α_1 y α_2 hacen referencia a las diferentes fases cristalinas obtenidas.
 Λ = Anión de Keggin.

Tabla 1.4. Condiciones de síntesis de las sales α_2 (y α_3)-ET₈[XM₁₁Z]. El tiempo de cristalización está comprendido entre 6 y 10 días.

COMPUESTO	ET (mg)	TBA _n A ANODO (mg)	TBA _n A CATODO (mg)	Disolventes ANODO (mL)	Disolventes CATODO (mL)	I (μA)
α_2 -ET ₈ [SiMo ₁₁ Fe ^{III}]	12	200	100	CH ₂ Cl ₂ :10 CH ₃ CN: 5 H ₂ O: 1	CH ₂ Cl ₂ :7 CH ₃ CN: 3 H ₂ O: 1	1.2
α_2 -ET ₈ [SiW ₁₁ Cr ^{III}]	11	92	68	CH ₂ Cl ₂ :8 CH ₃ CN: 2 H ₂ O: 1	CH ₂ Cl ₂ :8 CH ₃ CN: 2 H ₂ O: 1	1.2
α_2 -ET ₈ [PW ₁₁ Zn ^{II}]	14	184	123	TCE:8 CH ₃ CN: 2	TCE:8 CH ₃ CN: 2	0.6
α_2 -ET ₈ [PW ₁₁ Co ^{II}]	12	120	80	TCE:5 CH ₃ CN: 5	TCE:5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_2 -ET ₈ [PW ₁₁ Cu ^{II}]	10	140	100	TCE:8 CH ₃ CN: 2	TCE:8 CH ₃ CN: 2	0.6
α_2 -ET ₈ [PW ₁₁ Ni ^{II}]	9	115	70	CH ₂ Cl ₂ :7 CH ₃ CN: 7	CH ₂ Cl ₂ :5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_3 -ET ₈ [PW ₁₁ Mn ^{II}]	12	140	110	TCE:5 CH ₃ CN: 5	TCE:5 CH ₃ CN: 5	0.6
α_3 -ET _{8n} [PMo ₁₁ Mn ^{II}]	10	150	120	TCE:10 CH ₃ CN: 5	TCE:10 CH ₃ CN: 5	0.6

α_2 y α_3 hacen referencia a las diferentes fases cristalinas obtenidas. (TCE = 1,1,2-Tricloroetano, CHCl₂CH₂Cl). A = Anión de Keggin.

1.3- CRISTALOGRAFIA DE RAYOS X

Las medidas de difracción de rayos X de las sales radicales con los polianiones del tipo XM₁₂ y con el polianión PW₁₁Mn fueron realizadas en el Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Rennes en el marco de una colaboración con el Dr. L. Ouahab. El resto de sales radicales con polianiones del tipo XM₁₁Z, fueron medidas en el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental de la Universidad de Valencia.

Los parámetros de celda unidad de las sales radicales obtenidas se determinaron a partir de difracción sobre monocristales o mediante espectros de difracción de rayos X sobre polvo (ver tabla 1.5). Los datos de difracción de polvo fueron registrados en un difractómetro Rigaku equipado con una radiación Cu K α con $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$. Los patrones de difracción fueron indexados con referencia a las fases α_1 y α_2 . Los parámetros de celda unidad fueron refinados por métodos de mínimos cuadrados utilizando las posiciones de los picos (2θ). Las estructuras cristalinas fueron determinadas para dos sales con la estructura α_1 : α_1 -ET₈[CoW₁₂] y α_1 -ET₈[FeW₁₂]; tres sales con la estructura α_2 : α_2 -ET₈[CoW₁₂], α_2 -ET₈[BW₁₂] y α_2 -ET₈[PW₁₁Ni] y una sal con la estructura α_3 : α_3 -ET₈[PW₁₁Mn] (ver tabla 1.6). Los cristales, que eran

estables al aire, se pegaron sobre capilares de vidrio con la ayuda de una cola de secado rápido (Araldite®) y se montaron sobre un difractor Enraf-Nonius CAD4 equipado con monocromador de grafito. El examen preliminar y la toma de datos se realizaron con radiación de Mo K α . Los parámetros de la celda unidad y la matriz de orientación para la toma de datos fueron obtenidos por afinamiento por mínimos cuadrados, utilizando las posiciones de 25 reflexiones. Durante la toma de datos se midieron tres reflexiones estándar cada hora que no mostraron un descenso significativo de la intensidad. A los datos de intensidad se les aplicó correcciones de Lorentz, de polarización y de absorción semiempírica (método ψ -scan)⁹. Otros aspectos importantes se detallan en la **tabla 1.6**. Entre los tres grupos espaciales monoclinicos posibles¹⁰, $I2$, Im e $I2/m$, que se corresponden con las condiciones de extinción observadas, se eligió el último ya que es el más simétrico. Esta elección mostró ser la mejor ya que es la que proporcionaba una mejor resolución y el afinamiento de la estructura. Todos los cálculos se realizaron en un ordenador VAX 1100 utilizando el paquete de programas MolEN¹¹. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando MULTAN¹² y se desarrollaron con sucesivos afinamientos por mínimos cuadrados y mapas de diferencias de Fourier, lo que mostró todos los átomos de los dadores orgánicos, del polianión y de las moléculas de disolvente (salvo los átomos de H).

Un hecho destacable, observado en todas las estructuras resueltas de las fases α_1 y α_2 es que, aunque los polianiones de Keggin aislados no poseen en realidad un centro de simetría, ya que tienen un tetraedro en el centro del anión y su geometría global es, como ya se ha indicado, tetraédrica, dichos polianiones aparecen, en todas estas estructuras, como entidades centrosimétricas como resultado de un desorden debido a una rotación de 90° alrededor del eje C₂ del tetraedro central. Este tipo de desorden ya ha sido descrito por Pope y Evans¹³ en otras estructuras con polioxometalatos y provoca que el heteroátomo central del polianión se encuentre rodeado de ocho átomos de oxígeno con grados de ocupación de 1/2. Es decir, los polianiones de Keggin se encuentran desordenados aleatoriamente entre dos posiciones posibles en la estructura cristalina: las que resultan de girar el polianión según su eje C₂, de manera que cada átomo, a excepción de los que se encuentran sobre dicho eje, aparece en dos posiciones distintas. Este desorden hace que veamos al anión de Keggin como un átomo central rodeado de un cubo y éste de 12 pirámides de base cuadrada (Ver **figura 1.2**). Una consecuencia directa de este desorden es la imposibilidad de afinar los átomos de

⁹North, A. C. T.; Philips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Crystallogr., Sect A* **1968**, *24*, 351.

¹⁰International Tables for Crystallography, **1983**, *Vol A* (Space Group Symmetry). Hahn, T., Ed., D. Reidel Pub. Co.

¹¹MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands **1990**.

¹²Main, P.; German, G.; Woolfson, MULTAN-11/84, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. University of York, 1984.

¹³Evans, H. T.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 501.

oxígeno del anión con parámetros térmicos anisotrópicos. Sin embargo, los factores de confianza se encuentran en el intervalo normal encontrado para otras sales con polioxometalatos.

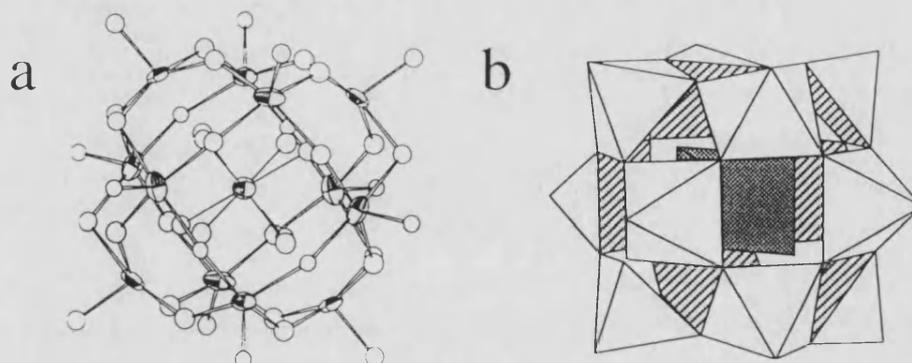


Figura 1.2. Estructuras del anión de Keggin desordenado: (a) Ortep, (b) Representación con poliedros.

Otro hecho destacable observado en la resolución de las estructuras de las sales de ET con los aniones de tipo XM_{11}Z y que también está relacionado con el desorden en el anión, es la existencia de dos posiciones equivalentes (situadas en los extremos opuestos del anión, a las que hemos denominado Z) en el anión de Keggin. Este desorden ha sido observado en las estructuras de las sales $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Ni}]$ y $\alpha_3\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Mn}]$ e implica que existan dos posibles posiciones donde pueden situarse los átomos de Ni y Mn, junto a átomos de W (todos con multiplicidad 0.5). Este desorden es siempre mayor en las sales de TBA^+ y de cationes alcalinos donde, dada la mayor simetría del cristal (cúbica), el metal Z se encuentra deslocalizado entre las doce posiciones posibles de los metales constituyentes (M).

Tabla 1.5. Parámetros de celda unidad para las series α_1 , α_2 y α_3 de las sales radicales $\text{ET}_8[\text{XM}_{12}]$ y $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$.

Fase-Fórmula	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
α_1 - $\text{ET}_8[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (c)	13.971(9)	43.117(7)	14.042(5)	107.25(3)	8078
α_1 - $\text{ET}_8[\text{Cu}^{\text{II}}\text{W}_{12}]\cdot(\text{solv})_n$ (b)	13.99(4)	43.32(3)	14.027(7)	106.81(13)	8137
α_1 - $\text{ET}_8[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (c)	13.96(1)	43.221(7)	14.049(3)	107.24(5)	8093
α_1 - $\text{ET}_8[(2\text{H}^+)\text{W}_{12}]\cdot(\text{solv})_n$ (a)	14.02(2)	43.0(1)	14.12(1)	107.18(9)	8130
α_1 - $\text{ET}_8[\text{Si}^{\text{IV}}\text{W}_{12}]\cdot(\text{solv})_n$ (d)	14.017(3)	43.259(6)	14.065(5)	107.26(2)	8144
α_2 - $\text{ET}_8[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}]\text{ACN}_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (c)	16.66(2)	43.42(2)	12.14(1)	111.78(9)	8151
α_2 - $\text{ET}_8[\text{Cu}^{\text{II}}\text{W}_{12}]\cdot(\text{solv})_n$ (b)	16.562(6)	43.41(3)	12.190(6)	111.77(4)	8139
α_2 - $\text{ET}_8[\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_{12}]\cdot(\text{solv})_n$ (b)	16.75(2)	43.27(3)	12.151(9)	111.49(6)	8192
α_2 - $\text{ET}_8[(2\text{H}^+)\text{W}_{12}]\cdot(\text{solv})_n$ (b)	16.711(7)	43.23(3)	12.15(1)	111.96(4)	8139
α_2 - $\text{ET}_8[\text{B}^{\text{III}}\text{W}_{12}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c)	16.50(1)	43.27(2)	12.125(3)	111.99(4)	8026
α_2 - $\text{ET}_8[\text{SiMo}_{11}\text{Fe}^{\text{III}}]\cdot(\text{solv})_n$ (b)	16.55(3)	43.261(7)	12.12(1)	111.2(1)	8093
α_2 - $\text{ET}_8[\text{SiW}_{11}\text{Cr}^{\text{III}}]\cdot(\text{solv})_n$ (b)	16.490(4)	43.195(5)	12.152(5)	111.31(2)	8064
α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}^{\text{II}}]\cdot(\text{solv})_n$ (e)					
α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Co}^{\text{II}}]\cdot(\text{solv})_n$ (e)					
α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Cu}^{\text{II}}]\cdot(\text{solv})_n$ (e)					
α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Ni}^{\text{II}}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c)	16.599(7)	43.373(8)	12.121(5)	111.78(5)	8103
α_3 - $\text{ET}_{8n}[\text{PW}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (c)	19.927(5)	43.384(7)	11.199(5)	123.06(3)	8114
α_3 - $\text{ET}_{8n}[\text{PMo}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}]_n\cdot(\text{solv})_n$ (b)	19.90(2)	43.20(2)	11.191(7)	123.32(6)	8041

(a) Parámetros de celda unidad determinados a partir de difractogramas de rayos X de polvo.

(b) Parámetros de celda unidad determinados a partir de datos de difracción de rayos X sobre monocristal.

(c) Compuestos cuya estructura se ha determinado a partir de datos de difracción de rayos X sobre monocristal.

(d) Parámetros de celda unidad que aparecen en la referencia ¹⁴.

(e) En estas sales tan sólo fue posible la realización de difractogramas de rayos X de polvo de tipo Guinier, debido a la pequeña cantidad de producto de que se disponía.

Estos difractogramas de polvo han permitido asignar estas sales a la fase α_2 .

¹⁴Davidson, A.; Boubekeur, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenon, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1373

Tabla 1.6. Datos cristalográficos para las sales α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀].5.5H₂O (I), α_1 -ET₈[FeW₁₂O₄₀].9H₂O (II) α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀].0.5CH₃CN.3H₂O (III), α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀].2H₂O (IV), α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)].2H₂O (V) y α_3 -ET₈[PW₁₁O₃₉Mn(H₂O)].2H₂O (VI).

Compuesto	(I)	(II)
Fórmula química	C ₈₀ S ₆₄ H ₇₅ CoW ₁₂ O _{45.5}	C ₈₀ S ₆₄ H ₈₂ FeW ₁₂ O ₄₉
a =	13.971(9) Å	13.955(10) Å
b =	43.117(7) Å	43.221(7) Å
c =	14.042(5) Å	14.049(3) Å
β =	107.25(3) °	107.24(4) °
V =	8078 Å ³	8093 Å ³
Z =	2	2
Peso molecular	6081.8	6141.7
Grupo espacial	I2/m (No. 5)	I2/m (No. 5)
T =	22 °C	22 °C
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å
ρ _{calcd} =	2.496 g.cm ⁻³	2.520 g.cm ⁻³
μ =	96.544 cm ⁻¹	96.270 cm ⁻¹
R ^a	0.068	0.060
R _w ^b	0.102	0.073
Compuesto	(III)	(IV)
Fórmula química	C ₈₁ S ₆₄ H _{71.5} N _{0.5} CoW ₁₂ O ₄₃	C ₈₀ H ₆₈ S ₆₂ BW ₁₄ O ₄₂
a =	16.66(2) Å	16.50(1) Å
b =	43.42(2) Å	43.27(2) Å
c =	12.14(1) Å	12.125(3) Å
β =	111.78(9) °	111.99(4) °
V =	8151 Å ³	8026 Å ³
Z =	2	2
Peso molecular	6057.2	5970.5
Grupo espacial	I2/m (No. 5)	I2/m (No. 5)
T =	22 °C	22 °C
λ =	0.71073 Å	0.71073 Å
ρ _{calcd} =	2.471 g.cm ⁻³	2.470 g.cm ⁻³
μ =	95.656 cm ⁻¹	96.150 cm ⁻¹
R ^a	0.061	0.065
R _w ^b	0.078	0.094
Compuesto	(V)	(VI)
Fórmula química	C ₈₀ H ₆₈ S ₆₄ PNiW ₁₁ O ₄₂	C ₈₀ H ₆₈ S ₆₄ PMnW ₁₁ O ₄₁
a =	16.599(7)	19.927(5)
b =	43.373(8)	43.384(7)
c =	12.121(5)	11.199(5)
β =	111.78(5)	123.06(3)
V =	8103 Å ³	8114 Å ³
Z =	2	2
Peso molecular	5865.54	5845.77
Grupo espacial	I2/m (No. 5)	I2/m (No. 5)
T =	22°C	22°C
λ =	0.71069 Å	λ = 0.71069 Å
ρ _{calcd} =	2.404 g.cm ⁻³	2.392 g.cm ⁻³
μ =	89.25 cm ⁻¹	88.71 cm ⁻¹
R ^a	0.062	0.046
R _w ^b	0.078	0.064

$$^a R = \sum [||F_o| - |F_c||] / \sum |F_o| \quad ^b R_w = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2 \}^{1/2} \quad w = 4|F_o|^2 / [\sigma^2(I) + (p|F_o|^2)^2]$$

1.4- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Se han realizado medidas de conductividad sobre monocristales de α_1 -ET₈[XM₁₂] (XM = CoW y SiW) y α_2 -ET₈[BW₁₂]. Estas medidas se han realizado en el Centre de Recherche Paul Pascal (CRNS) de Burdeos en colaboración con el Dr. P. Delhaès.

La dependencia de la conductividad con la temperatura se midió en el intervalo 10-300 K. Se midió la conductividad de los monocristales con la configuración de cuatro contactos en línea. Los contactos se hicieron con cables de oro de 50 μm de diámetro soldados a los monocristales con laca de plata (emulsión de plata metálica en butil-etil-cetona). Estos cables se conectan a una fuente de corriente continua y a un microvoltímetro. Las medidas se realizaron haciendo pasar una corriente de 1 μA .

1.5- MEDIDAS MAGNETICAS

Las medidas de susceptibilidad en función de la temperatura se llevaron a cabo entre 2 y 300 K aplicando un campo magnético de 0.1 T sobre muestras policristalinas con un susceptómetro-magnetómetro Quantum Design, equipado con un sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Estas medidas fueron realizadas en el Centre de Recherche Paul Pascal (CRNS) de Burdeos. Los datos de la susceptibilidad fueron corregidos con las contribuciones diamagnéticas de las moléculas de ET ($-201.6 \times 10^{-6} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ por molécula de ET, deducido a partir de las constantes de las tablas de Pascal) y con las contribuciones TIP (paramagnetismo independiente de la temperatura) y diamagnéticas de las unidades de Keggin. Estas contribuciones fueron calculadas a partir de las medidas de susceptibilidad de las sales de TBA⁺ de los aniones de Keggin correspondientes, siendo similares a las aplicadas en otras sales radicales de TTF con polianiones de Keggin)¹.

Los espectros de R.S.E. sobre monocristal fueron registrados en la banda X con un espectrómetro Varian E109 equipado con un criostato de helio. Los monocristales se montaron en varillas de cuarzo con ayuda de silicona y éstas se montan sobre un goniómetro con el fin de poder medir la posición exacta del monocristal respecto a la dirección del campo magnético. Los espectros de R.S.E. sobre muestras policristalinas se realizaron en nuestro Departamento con un espectrómetro BRUKER ER200. Las muestras se introducen en tubos de cuarzo suprasil. En ambos tipos de medidas el

¹ Ouahab, L.; Bencharif, M.; Mhanni, A.; Pelloquin, D.; Halet, J. F.; Peña, O.; Padiou, J.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Amicll, J.; Delhaes, P. *Chem. Mater.* 1992, 4, 666.

campo se midió utilizando un radical libre estable como marcador: difenilpicrilhidracil (DPPH, $g = 2.0036$).

1.6- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR), RAMAN Y UV-VIS

Los espectros IR de las sales radicales con polianiones de tipo XM_{12} se registraron en el intervalo $400-4700\text{ cm}^{-1}$ a diferentes temperaturas en pastillas prensadas de KBr con un interferómetro Nicolet MX-1 FT-IR y sobre monocristales a temperatura ambiente en el intervalo $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ con un espectrómetro Nicolet 740 FT-IR equipado con un microscopio Nicolet Nic-Plan en el Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristaline de Burdeos en colaboración con el profesor Desbat. Los demás espectros IR de las sales radicales con aniones del tipo $XM_{11}Z$ fueron registrados en un espectrofotómetro PERKIN ELMER modelo 882 en Valencia. Los espectros Raman se realizaron en Burdeos en colaboración con el Dr. C. Sourisseau y fueron registrados sobre monocristales a temperatura ambiente en el intervalo $1050-1650\text{ cm}^{-1}$ con un analizador óptico multicanal (OMARS 89, Dilor, France) equipado con un detector de fotodiodo y un láser cw Ar^+ ($\lambda_0 = 514.5\text{ nm}$). Los cristales fueron orientados con la ayuda de un microscopio (100x). Para la obtención de los espectros Raman se utilizó un láser de bajo poder incidente ($<10\text{ mW}$) para minimizar los efectos del calentamiento. Los espectros UV-vis fueron registrados a temperatura ambiente sobre pastillas prensadas de KBr en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 330 UV-vis en el intervalo $3820-25000\text{ cm}^{-1}$.

2- RESULTADOS Y DISCUSION

2.1- SINTESIS

El procedimiento para la síntesis de las sales radicales (descrito detalladamente en el anexo IV) consiste en la oxidación anódica a intensidad constante del dador orgánico en presencia de los polianiones correspondientes. Esta síntesis se realiza en una celda electroquímica que contiene al dador orgánico y al polianión inorgánico disueltos en un disolvente orgánico. Por lo tanto, como etapa previa ha sido necesario preparar sales de los polianiones solubles en disolventes orgánicos. Para ello se han obtenido las sales de tetrabutilamonio (TBA^+) de los polianiones con estructura de Keggin a partir de una reacción de metátesis de las sales sódicas o potásicas correspondientes. En la parte experimental se describe la preparación detallada de cada una de estas sales de TBA^+ , así como su caracterización a partir de espectroscopia de IR.

La oxidación del dador ET en presencia de los polianiones del tipo XM_{12} ($X = 2H^+$, Si^{IV} , B^{III} , Co^{II} , Cu^{II} y Fe^{III} ; $M = W$) o del tipo $XM_{11}Z$ ($X = Si^{IV}$ para $MZ = MoFe^{III}$, WCr^{III} ; $XM = P^VW$ para $Z = Zn^{II}$, Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} ; y $X = P^V$ para

MZ = MoMn^{II}) permite obtener 18 sales radicales de fórmula ET₈[XM₁₂] o ET₈[XM₁₁Z] que forman 3 fases cristalinas relacionadas denominadas α_1 , α_2 y α_3 (ver parte estructural). Un listado de estas sales que incluye los parámetros de celda unidad de las mismas se recoge en la **tabla 1.5**. A continuación se hacen algunos comentarios y reflexiones sobre la síntesis de estas sales radicales con el fin de tratar de encontrar correlaciones entre el tipo de polianión utilizado (naturaleza del heteroátomo, carga, etc) y la fase final obtenida.

2.1.1- Sales de ET con polianiones de Keggin del tipo XM₁₂

En la **tabla 1.3** (parte experimental) se exponen las condiciones específicas (cantidades de dador y de anión, disolventes utilizados e intensidad de corriente) utilizadas en la síntesis de las sales radicales con los polianiones del tipo XM₁₂. Conviene señalar que, aunque estas condiciones no son las únicas, son las que han permitido, en la mayoría de los casos, la obtención de monocristales de mejor calidad para la determinación estructural y su caracterización física.

Con los polianiones del tipo XM₁₂ hemos podido obtener dos fases cristalinas diferentes (α_1 y α_2) que presentan morfologías suficientemente distintas como para poder ser diferenciadas a simple vista. Además, hemos observado que es posible obtener, de manera selectiva, cualquiera de las dos fases variando las condiciones de síntesis. En general, para obtener la fase α_1 debemos utilizar como disolventes diclorometano (CH₂Cl₂) y acetonitrilo (CH₃CN) en una relación aproximada de 3:1, mientras que para obtener la fase α_2 esta relación debe de ser 1:1. Hemos encontrado que el valor de la intensidad de corriente aplicada en la electrocristalización no afecta a la obtención de una u otra fase, pero sí a la calidad de los cristales obtenidos. Así, se ha observado que, a igual intensidad de corriente, los cristales de la fase α_2 crecen mucho más rápidamente que los de la fase α_1 , por lo que, para obtener cristales de buena calidad de la fase α_2 , hemos aplicado una intensidad de corriente inferior (0.6 μ A) a la aplicada para la obtención de cristales de la fase α_1 (1.2 μ A), con el fin de favorecer un crecimiento cristalino más lento.

Sin embargo, no todos los polianiones de tipo XM₁₂ dan lugar a ambas fases. En concreto, el anión [Si^{IV}W₁₂O₄₀]⁴⁻ sólo da lugar a la fase α_1 , mientras que el anión [B^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻ sólo ha dado lugar a la fase α_2 . Los intentos de obtener una segunda fase para estos polianiones mediante la variación de las condiciones de síntesis que aparecen en la **tabla 1.3** no dieron lugar a un resultado positivo, obteniéndose siempre cristales de peor calidad de la fase ya conocida.

Generalmente los cristales de la fase α_1 tienen forma de plaquetas cuadradas muy delgadas de color marrón claro de dimensiones típicas $0.40 \times 0.30 \times 0.02 \text{ mm}^3$, mientras que los de la fase α_2 son plaquetas alargadas ligeramente más gruesas y de color marrón más oscuro, de dimensiones típicas $0.70 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$.

Por último, cabe destacar que para la obtención de todas estas sales es necesario utilizar disolventes orgánicos que contengan algo de agua. De hecho en todas las estructuras que se han resuelto de estas fases se han encontrado moléculas de agua de cristalización y en el resto ha podido detectarse por espectroscopia infrarroja. En la síntesis de las fases α_2 la cantidad de agua presente en los disolventes orgánicos comerciales o en la celda de electrocristalización es suficiente para la obtención de buenos cristales. Sin embargo, en la mayoría de las síntesis de los cristales de la fase α_1 fue necesaria la adición de pequeñas cantidades de agua en la celda electroquímica para la obtención de cristales de buena calidad. Este hecho es muy habitual en la inmensa mayoría de las sales de cualquier tipo de polianión, pero contrasta fuertemente con la ausencia total de agua requerida en un gran número de síntesis de sales radicales con dadores de la familia del TTF¹⁶, especialmente el ET.

2.1.2- Sales de ET con polianiones de Keggin del tipo XM_{11}Z

Con estos polianiones se han podido obtener dos fases cristalinas: la α_2 y la α_3 . Los intentos de obtener la fase α_1 con estos polianiones no han dado un resultado positivo. De hecho, cada polianión de Keggin monosustituido, de tipo XM_{11}Z , permite obtener únicamente una de las fases. La variación de las condiciones de síntesis sólo da como resultado productos mal cristalizados. Además, en general, la obtención de cristales de buena calidad con los aniones monosustituidos ha resultado más complicada que con los aniones de tipo XM_{12} y los cristales obtenidos son siempre de menor tamaño, lo que ha dificultado la resolución estructural y la realización de medidas físicas sobre monocristal (conductividad eléctrica y espectroscopia de R.S.E.).

Para obtener monocristales de estas sales se ha realizado una gran cantidad de pruebas, encontrándose finalmente como condiciones más adecuadas las que se exponen en la **tabla 1.4** (parte experimental).

En esta tabla pueden observarse notables diferencias en las condiciones empleadas para la síntesis de sales radicales cuando los polianiones contienen silicio o fósforo:

¹⁶Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kim, A. M.; Whangbo, M. H. "Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Properties and Theory" Gaines, R. N. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (USA), 1992

(i) Para los polianiones que contienen silicio, se ha seguido utilizando una mezcla de CH_2Cl_2 y CH_3CN como disolvente, mientras que para los polianiones que contienen fósforo, el CH_2Cl_2 no proporcionaba buenos resultados y fue reemplazado por $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$.

(ii) La intensidad de corriente en ambos casos también es diferente; se ha debido de utilizar en el caso de polianiones con fósforo una intensidad menor ($0.6 \mu\text{A}$), ya que a intensidades más altas los cristales crecían maclados.

(iii) Los cristales de sales radicales con polianiones con silicio requirieron la adición de agua para la aparición de cristales, mientras que las que contenían fósforo tuvieron suficiente agua con la que contienen de por sí los disolventes orgánicos comerciales y la celda de electrocristalización.

Finalmente cabe resaltar que todos los polianiones de Keggin monosustituidos con los que se han obtenido sales radicales poseen una carga de -5 . Se ha intentado la síntesis de sales radicales con otros polianiones del tipo XM_{11}Z con cargas diferentes, tales como $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ y $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ sin ningún resultado positivo.

2.2- ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LAS SALES RADICALES

En total se han sintetizado 18 sales radicales de fórmula $\text{ET}_8[\text{XM}_{12}]$ o $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$ que pertenecen a tres fases cristalinas diferentes denominadas α_1 , α_2 y α_3 .

La fase α_1 ha sido encontrada en cinco sales, todas ellas con polianiones de tipo XM_{12} . Como se observa en la **tabla 1.5**, esta fase ha sido obtenida con polianiones diamagnéticos ($X = 2(\text{H}^+)$ y Si^{IV}) y paramagnéticos ($X = \text{Co}^{\text{II}}$, Fe^{III} y Cu^{II}). De estas 5 sales la difracción de rayos X sobre monocristal ha permitido obtener la estructura en dos casos, concretamente en las sales $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}]$ y $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{FeW}_{12}]$.

Como puede verse en las **tabla 1.5**, la fase α_2 ha sido encontrada en 11 sales, tanto con polianiones del tipo XM_{12} (en 5 sales) como con los del tipo XM_{11}Z (en 6 sales). Con polianiones del tipo XM_{12} la fase α_2 se ha encontrado tanto con polianiones diamagnéticos ($X = 2(\text{H}^+)$ y B^{III}) como con paramagnéticos ($X = \text{Fe}^{\text{III}}$, Cu^{II} y Co^{II}). En las sales $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$ también encontramos polianiones paramagnéticos ($X = \text{Si}^{\text{IV}}$, $Z = \text{Fe}^{\text{III}}$ y Cr^{III} ; $X = \text{P}^{\text{V}}$, $Z = \text{Mn}^{\text{II}}$, Co^{II} y Ni^{II}) y diamagnéticos ($X = \text{P}^{\text{V}}$, $Z = \text{Zn}^{\text{II}}$). La estructura de esta segunda fase se ha resuelto por difracción de rayos X sobre monocristal en tres casos, concretamente en las sales $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}]$, $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Ni}]$.

Finalmente, como se observa en la **tabla 1.5**, la fase α_3 ha sido encontrada únicamente en dos sales, ambas con aniones monosustituidos y $Z = \text{Mn}^{\text{II}}$, concretamente en las sales $\alpha_3\text{-ET}_8[\text{PMo}_{11}\text{Mn}]$ y $\alpha_3\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Mn}]$. Para esta última sal la estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X sobre monocristal¹⁷.

Las tres fases presentan la misma estequiometría (8:1) y sus estructuras poseen numerosas similitudes aunque también presentan diferencias destacables. La estructura de la fase α_1 es muy similar a la descrita por Davidson et al¹⁸ para la sal $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ en el año 1989. Sin embargo, esta estructura se resolvió en el grupo espacial no centrosimétrico $I2$; además, la sal no contenía moléculas de disolvente. Posteriormente, en el año 1995, C. Bellitto et al.¹⁹ resolvieron la estructura de la sal $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ pero también supusieron un grupo no centrosimétrico. Con anterioridad, nosotros publicamos²⁰ la caracterización estructural de las sales $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y encontramos que ambas estructuras deben ser resueltas en un grupo centrosimétrico, concretamente en el $I2/m$ (o $C2/m$) en lugar del grupo no centrosimétrico $I2$ supuesto inicialmente por Davidson.

Las seis estructuras de las sales $\text{ET}_8[\text{Keggin}]$ que hemos resuelto hasta ahora pertenecen a grupos centrosimétricos, por lo que tenemos serias dudas sobre la asimetría de las estructuras anteriormente comentadas.

La estructura de las tres fases consiste en capas de moléculas orgánicas y de aniones de Keggin que se alternan en la dirección del eje b (ver **figura 1.3**).

En las tres fases los dadores orgánicos se apilan formando dos tipos de cadenas diferentes que se van alternando en la dirección $[10\bar{1}]$ y son paralelas a la dirección $[101]$ (ver **figura 1.4**).

¹⁷Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, *34*, 1460.

¹⁸Davidson, A.; Boubekeur, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

¹⁹Bellitto, C.; Bonamico, M.; Fares, V.; Federici, F.; Righini, G.; Kurmoo, M.; Day, P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1475.

²⁰Gómez-García, C. J.; Ouahab, L.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 223.

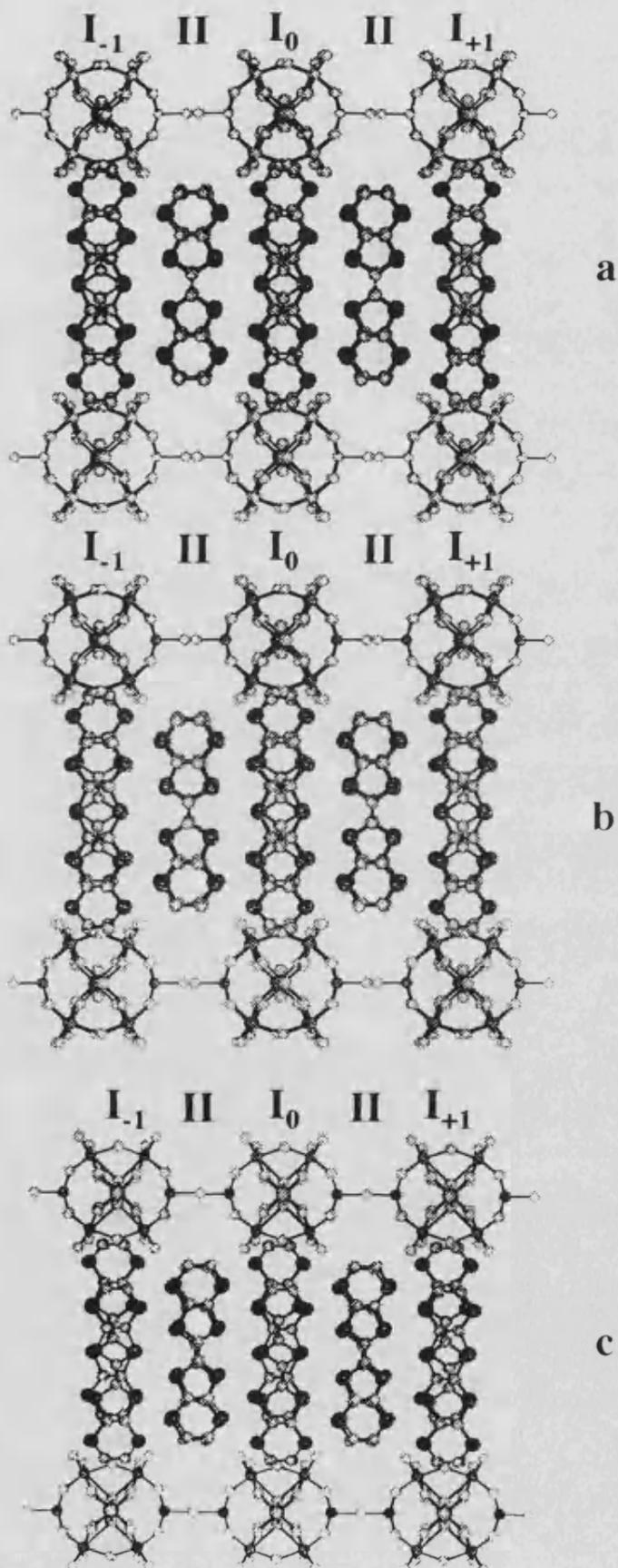


Figura 1.3. Vista de las capas alternadas orgánicas e inorgánicas en las estructuras (a): α_1 -ET₈[CoW₁₂], (b): α_2 -ET₈[PW₁₁Ni] y (c): α_3 -ET₈[PW₁₁Mn].

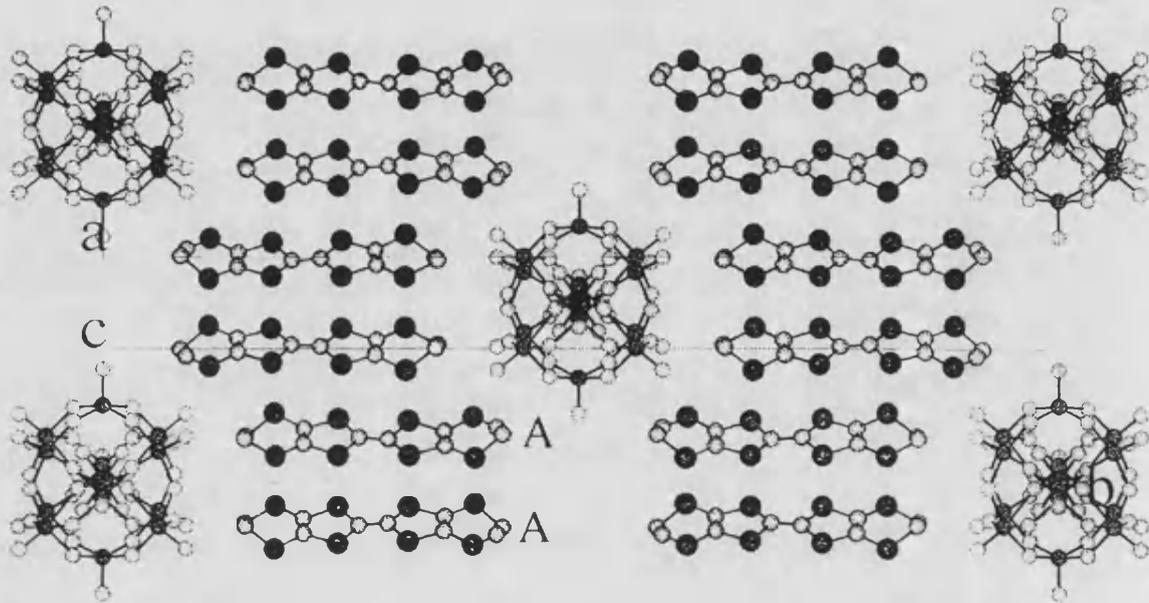
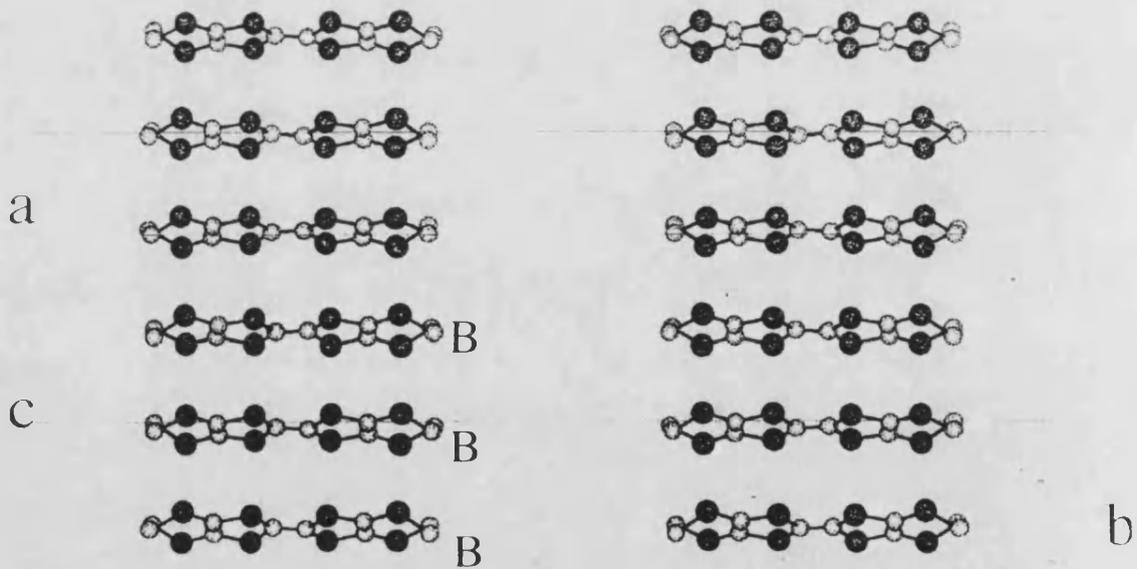
a**b**

Figura 1.4. (a) Vista de la cadena orgánica dimerizada (I) y (b) de la cadena orgánica eclipsada (II) en las fases α_2 . La cadena eclipsada en las fases α_1 y α_3 está formada por moléculas de tipo B y C alternadas, mientras que la dimerizada está formada únicamente por moléculas de tipo A en todas las fases.

Una de las cadenas (que hemos llamado I) está formada por dímeros de moléculas de ET que se encuentran desplazados uno respecto del otro en la dirección del eje longitudinal de la molécula aproximadamente 3.1 Å, de tal manera que hay 6 átomos de S eclipsados entre dímeros diferentes. El resultado es una cadena de dímeros en zigzag. La otra cadena (que hemos llamado II en la **figura 1.3**) está formada por moléculas de ET que se encuentran eclipsadas. En ambos tipos de cadenas las moléculas de ET forman un ángulo de aprox. 23° con respecto al eje de la cadena, de manera que el ángulo diédrico entre los planos de las moléculas de ET de diferentes cadenas es de unos 46°, conformando así lo que se denomina una fase α^{21} .

En las tres fases los aniones de Keggin se disponen en planos situados entre las capas orgánicas, concretamente en los huecos que dejan las cadenas dimerizadas (ver **figura 1.4a**), de manera que cabría pensar que la disposición de los aniones inorgánicos viene determinada por el empaquetamiento de las moléculas de ET, si bien la distorsión de las cadenas parece ser un efecto inducido por el polianión, sugiriendo que estas estructuras son el resultado de la tendencia a formar capas de las moléculas orgánicas y de los polioxometalatos a formar estructuras compactas.

En cuanto a las distancias entre moléculas de ET, podemos comprobar que, al igual que en la mayoría de sales radicales bidimensionales de ET, las distancias entre moléculas de diferentes cadenas son más cortas que las distancias dentro de las cadenas²¹. Estas distancias se encuentran resumidas en la **tabla 1.7**.

Tabla 1.7. Distancias (Å) más cortas dentro de la subred orgánica y entre ambas subredes en las fases α_1 , α_2 y α_3 .

Sal	intercadenas S-S	intracadenas (S-S)		orgánica-inorgánica		
		cadena I	cadena II	S-O	C-O	
α_1 -ET ₈ CoW ₁₂	3.46	3.86 ^a	3.98 ^b	4.04	3.05	3.08
α_1 -ET ₈ FeW ₁₂	3.46	3.86 ^a	4.00 ^b	4.01	3.12	3.04
α_2 -ET ₈ CoW ₁₂	3.46	3.84 ^a	3.92 ^b	4.03	3.22	3.09
α_2 -ET ₈ BW ₁₂	3.41	3.79 ^a	3.89 ^b	3.98	3.15	3.13
α_2 -ET ₈ PW ₁₁ Ni	3.41	3.84 ^a	3.90 ^b	4.01	3.17	3.08
α_3 -ET ₈ PW ₁₁ Mn	3.41	3.79 ^a	3.90 ^b	4.02	3.01	2.98

^a intradímeros, ^b interdímeros

²¹Williams, J. M., Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kim, A. M.; Whangbo, M. H. "Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Properties and Theory" Giamberini, R. N. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (USA), 1992

Otra característica importante de estas estructuras es la presencia de contactos cortos entre las capas orgánicas e inorgánicas. Se observan dos tipos de interacciones entre las capas: la primera tiene lugar entre los átomos de S de las cadenas eclipsadas y algunos oxígenos terminales de los polioxoaniones y la segunda mediante puentes de hidrógeno entre algunos oxígenos de los aniones y los grupos etilénicos de las moléculas de ET (ver **tabla 1.7**).

Existe un último tipo de distancias a considerar: las distancias intramoleculares y, mas concretamente, las del núcleo fulvalénico central, ya que estas distancias son muy sensibles al grado de ionicidad de la molécula orgánica. Esta dependencia de la longitud de los enlaces C=C y C-S con la carga de la molécula orgánica ha permitido a varios autores establecer relaciones más o menos simples para tratar de determinar el grado de ionicidad a partir de las distancias antes mencionadas. Uno de los primeros intentos consideraba únicamente la distancia C=C del doble enlace central, ya que es la distancia más sensible a la carga de la molécula orgánica²². Posteriormente estas correlaciones se han hecho más precisas al considerar, además de la distancia del enlace C=C central, las de los cuatro enlaces de estos átomos centrales de C con los átomos de S del núcleo fulvalénico.²³ Muy recientemente D. Chasseau et al. han realizado un estudio más completo en el que se consideran las distancias de todos los enlaces del anillo fulvalénico.²⁴ Utilizando las fórmulas que aparecen en estos estudios nos ha sido posible estimar (aunque con poca certeza debido a las grandes desviaciones estándar de estas distancias) que las moléculas de ET que forman las cadenas eclipsadas están prácticamente ionizadas mientras que las moléculas de ET que forman las cadenas dimerizadas son casi neutras en las tres fases. Esta estimación será confirmada mediante medidas de IR y Raman.

A pesar de las similitudes anteriores, también pueden encontrarse diferencias muy notables entre las tres fases, que exponemos a continuación:

(i) Las capas orgánicas en las fases α_1 y α_3 están formadas por tres moléculas de ET cristalográficamente independientes, que hemos llamado A, B y C (se pueden distinguir cuatro moléculas de tipo A, dos de tipo B y dos de tipo C por cada anión). Por el contrario, en la fase α_2 hay solamente dos moléculas de ET cristalográficamente diferentes, que hemos llamado A y B (hay cuatro moléculas de cada tipo por anión). En las fases α_1 y α_3 , las cadenas eclipsadas (II) están formadas por moléculas de ET de tipo B y de tipo C que se van alternando, mientras que en la fase α_2 , las moléculas de

²² Tesis Doctoral de Maceno, G., Universidad de Burdeos, 1988

²³ Umland, T. C., Allie, S., Kuhlmann, T., Coppens, P. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 6456

²⁴ Guionneau, P., Kepert, C. J., Bravic, G., Chasseau, D., Truter, M. R., Kurmoo, M., Day, P. *Synth. Metals* (en prensa)

ET de las cadenas eclipsadas son todas de tipo B. Las cadenas dimerizadas están formadas siempre por moléculas de tipo A (ver **figura 1.4**).

(ii) La segunda diferencia estructural la encontramos en la situación relativa de las cadenas en las capas orgánicas. Si consideramos la cadena central dimerizada (apilamiento I_0 en la **figura 1.5a**) como referencia, entonces las fases α_2 y α_3 pueden obtenerse a partir de la α_1 mediante un desplazamiento de las dos cadenas dimerizadas vecinas en direcciones opuestas (el apilamiento I_{+1} hacia arriba y el I_{-1} hacia abajo) según el eje del apilamiento. Si se desplazan las cadenas una distancia igual a la que separa dos moléculas de ET en estas cadenas (aproximadamente 4 Å), obtenemos la subred orgánica de la fase α_2 , mientras que si el desplazamiento es el doble de esta distancia, entonces encontramos la de la fase α_3 . En estas transformaciones, los apilamientos de tipo II permanecen fijos.

(iii) La tercera diferencia es la consecuencia lógica sobre la capa inorgánica de los desplazamientos que sufren las cadenas de la subred orgánica. En efecto, los desplazamientos de las cadenas orgánicas cuando pasamos de una fase a otra vienen acompañados de desplazamientos similares de los aniones inorgánicos. Como ya se ha mencionado y puede verse en la **figura 1.4**, los polianiones se sitúan en los huecos que dejan dos cadenas dimerizadas equivalentes de capas contiguas, con lo que si las cadenas dimerizadas se desplazan, los polianiones han de hacer lo mismo para continuar ocupando esos huecos (ver **figura 1.5b**). Como las posiciones de los aniones determinan los vértices de la celda unidad en estas estructuras, esto provoca los cambios en el ángulo β y en los parámetros a y c , mientras que el parámetro b no cambia ya que la anchura de las capas sigue siendo la misma en los tres casos.

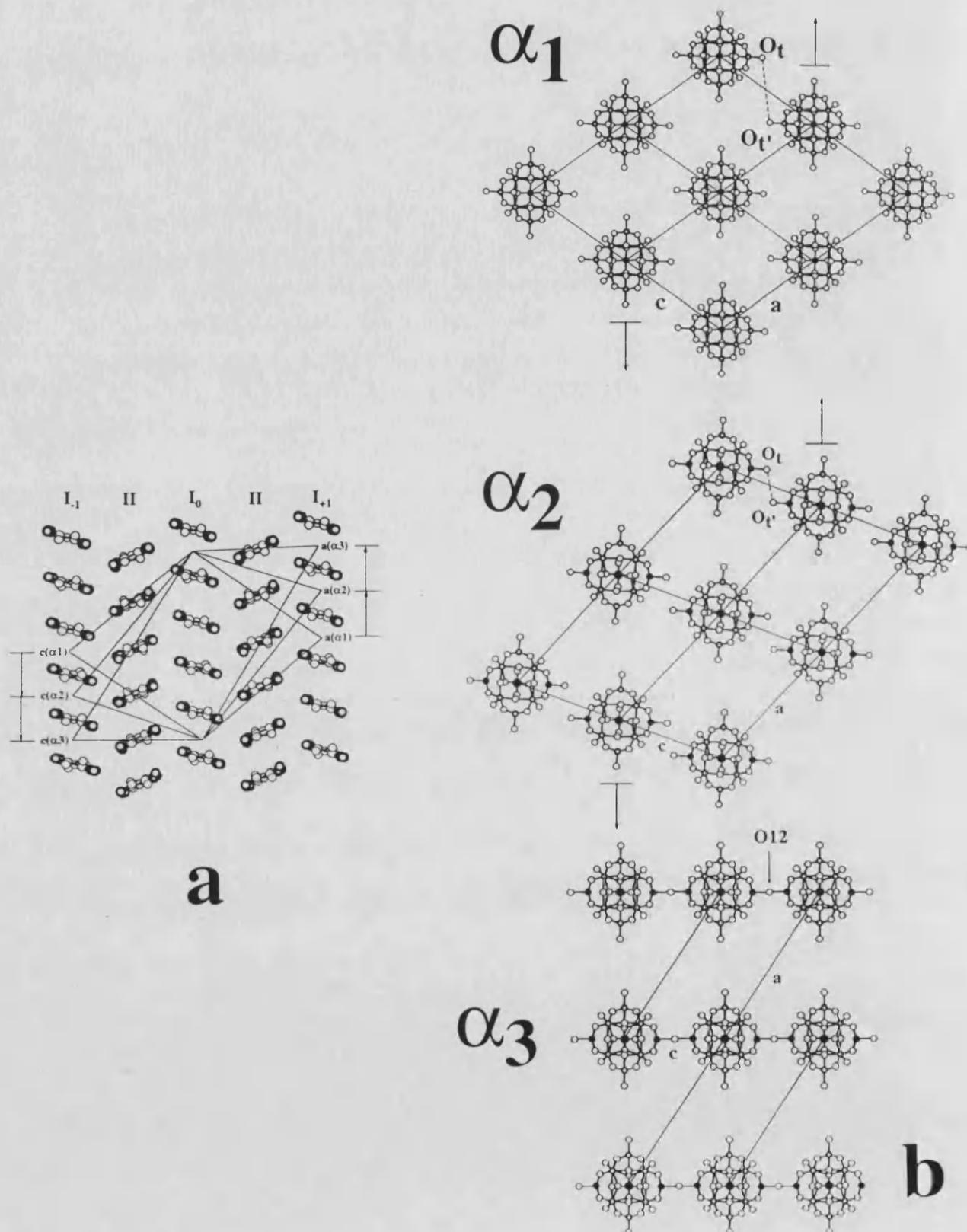


Figura 1.5. Proyección en el plano ac donde se muestra la relación entre las tres fases α : (a) capas orgánicas y (b) capas inorgánicas. Obsérvese el acortamiento de las distancias de los oxígenos terminales al pasar de la fase α_1 a la α_2 y de ésta a la α_3 .

Los desplazamientos de los polianiones en la subred inorgánica provocan que la distancia entre oxígenos terminales pertenecientes a aniones de Keggin vecinos se acorte (ver la **figura 1.5b**), de tal forma que la distancia O_1-O_1' disminuye de 7.95 Å en la fase α_1 a 3.70 Å en la fase α_2 , y llega a ser 0 Å en la fase α_3 , es decir, en esta última fase los aniones de Keggin vecinos se han unido compartiendo un átomo de oxígeno. Esta es la diferencia más llamativa de la fase α_3 respecto a las otras dos fases. Los polianiones ya no se encuentran como entidades discretas sino que se han conectado y forman cadenas paralelas al eje c . En la sal de la fase α_3 derivada del anión $PW_{11}Mn$, el puente oxo conecta dos posiciones opuestas (que hemos denominado Z) de dos aniones de Keggin contiguos. Estas posiciones están ocupadas por iones Mn^{2+} y por W^{6+} con multiplicidad 0.5. El hecho de haber podido localizar el átomo de Mn entre dos posiciones de las doce posibles que posee el polianión es, desde el punto de vista estructural, muy poco común, ya que en la mayoría de sales cristalinas de aniones de Keggin monosustituídos $XM_{11}Z$, la posición del heteroátomo Z está totalmente desordenada entre las doce posiciones del heteropolianión, como consecuencia de que el anión generalmente está situado en una posición especial de alta simetría (por ejemplo $\bar{4}3m$)²⁵. Incluso cuando el anión se sitúa en una posición general, el desorden múltiple sigue estando presente²⁶. En nuestro caso la baja simetría cristalina impuesta por la subred orgánica ha permitido que el átomo de Mn haya podido localizarse entre dos posiciones; además, ha sido posible determinar las distorsiones en el anión de Keggin. Así, el anión se presenta más alargado según el eje c , que es en el que se encuentran los átomos de Mn y W con multiplicidad 0.5. La magnitud de la distorsión se observa en las distancias P-M, que aumentan desde 3.54-3.57 Å (para P-W) hasta 3.63 Å (para P-Z, siendo Z en este caso el átomo de Mn/W situado en el eje de la cadena).

Posteriormente a la publicación de la estructura de la sal $\alpha_3-ET_8[PW_{11}Mn]$ ²⁷, se ha publicado otra estructura en la que aniones de Keggin $[XW_{11}Co]^{5-}$ ($X = P$ o As), forman también cadenas lineales a través de puentes $Co-O-W$ ²⁸. También en este caso los átomos de Co se encuentran desordenados entre las dos posiciones opuestas del anión que se enlazan al oxígeno puente, sin embargo en este caso el átomo de Co tiene una ocupación del 39% en una de las posiciones y del 61% en la otra, siendo diferentes también las longitudes de enlace desde ambas posiciones al oxígeno terminal (2.00 Å a la posición del 61% y 1.84 Å a la posición del 39%), mientras que en nuestro caso

²⁵L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. J. Fang and L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 2329.

²⁶V. S. Sergienko and M. A. Porai-Koshuts, *Zh. Neorg. Khim.*, 1985, **30**, 2282; *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **1985**, *30*, 1297.

²⁷Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, *34*, 1460.

²⁸H. T. Evans, jun., T. J. R. Weakly and G. B. Limeron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2531.

ambas son idénticas (1.969(2) Å). Además, en el caso de las cadenas con $[XW_{11}Co]^{5-}$, los aniones no muestran la distorsión que observamos con el anión $[PW_{11}Mn]^{5-}$. Esto puede deberse a que en la sal α_3 - $ET_8[PW_{11}Mn]$ los cationes ET forman un empaquetamiento muy rígido con fuertes interacciones π , lo que en cierta medida debe afectar al empaquetamiento de los polianiones que ocupan el hueco dejado por los dímeros de ET de diferentes capas orgánicas, imponiendo sobre éstos un empaquetamiento más rígido que el observado en el caso del polianión de Co donde los cationes $[Et_3HN]^+$ presentes no tienen tendencia a apilarse y pueden incluso adoptar conformaciones diferentes debido a la movilidad de los grupos etilo, lo que permite que los polianiones se puedan acercar para formar las cadenas poliméricas. De hecho, en la estructura con el polianión de Co, los grupos etilo de los cationes se encuentran totalmente desordenados y no han podido ser localizados.

Desde el punto de vista químico, para que se hayan podido formar estas cadenas de aniones de Keggin, un oxígeno terminal de un polianión ha tenido que desplazar a la molécula de H_2O que coordinaba a un ion Mn^{2+} de otra unidad de Keggin vecina. Por lo tanto, es de esperar que, aunque cristalográficamente el ion Mn^{2+} se encuentre desordenado en dos posiciones opuestas y equivalentes del anión de Keggin, las cadenas presenten un ordenamiento de los iones Mn^{2+} de manera que el oxígeno puente se encuentre uniendo un W^{VI} con el ion Mn^{2+} . Esta suposición se ve confirmada por las propiedades magnéticas de la sal radical que, como veremos después, indican que los iones Mn^{2+} están aislados magnéticamente, lo que elimina la posibilidad de la presencia de pares Mn-O-Mn y por consiguiente, de un desorden estructural sobre las dos posiciones equivalentes de coordinación.

Otro hecho destacable de las sales radicales que contienen a los iones $XM_{11}Z$ es que únicamente los derivados con $Z = Mn^{II}$ forman las cadenas de polianiones de Keggin. El resto presenta la estructura de la fase α_2 en la que los polioxometalatos de Keggin se encuentran como unidades aisladas. Esta diferencia podría estar relacionada con el mayor radio iónico del Mn^{2+} en comparación con los otros iones utilizados (Ni^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} , Fe^{III} y Cr^{III}), lo que permite que el puente Mn-O-W (o Mn-O-Mo) se forme con una menor distorsión del anión de Keggin y de los parámetros de la celda unidad (el parámetro c se reduce en casi 1 Å cuando se pasa de la fase α_2 a la α_3).

Pero quizá el resultado más sorprendente de las sales del tipo $ET_8[XM_{11}Z]$ que cristalizan en la fase α_2 sea el hecho de que el ion metálico 3d esté ordenado de la misma manera que para la sal de Mn^{II} a pesar de que ahora los clusters de Keggin sean independientes. Este resultado ha sido encontrado al resolver la estructura de la sal α_2 - $ET_8[PW_{11}O_{19}Ni^{III}(H_2O)] \cdot 2H_2O$. En dicha estructura se observa que los átomos de Ni se encuentran localizados con multiplicidad 0.5 sobre dos posiciones opuestas del

anión de Keggin. Esto se puede explicar teniendo en cuenta las características particulares de esta estructura. Respecto a la capa inorgánica (plano ac), la fase α_2 es una fase intermedia entre la fase α_1 (perfectamente bidimensional) y la fase α_3 (monodimensional), (ver **figura 1.6**). La dimensionalidad de cada fase puede comprobarse por las distancias oxígeno-oxígeno más próximas entre los polioxoaniones que forman la capa. Así, mientras que para la fase α_1 esta distancia es parecida en ambas direcciones (alrededor de 6 Å), y en la fase α_3 se observa una estructura monodimensional que se extiende a lo largo del eje c , la fase α_2 presenta distancias muy diferentes en una dirección y en otra (3.7 Å y 6.2 Å, respectivamente), lo que confiere a la subred inorgánica un marcado carácter monodimensional. El hecho de que el metal en la superficie complete su coordinación con una molécula de agua es lo que hace especial su posición, y precisamente esta molécula de agua es la que ocupa en el cristal el lugar correspondiente a la distancia mínima oxígeno-oxígeno entre clusters. Sin embargo, la distancia oxígeno-oxígeno es la misma que en otras fases α_2 con polioxoaniones no sustituidos en la superficie, una distancia además suficientemente larga como para descartar la posibilidad de puente de hidrógeno entre clusters (sí que existen puentes de hidrógeno entre los oxígenos terminales y las moléculas de agua de cristalización independientes). Por lo tanto, la única forma de entender esta disposición de los polianiones es teniendo en cuenta que las interacciones electrostáticas son más favorables para la interacción intermolecular agua-oxígeno terminal, que para la interacción directa entre dos grupos oxo, ambos con densidad de carga negativa.

La formación de enlaces covalentes entre unidades de Keggin (a través de un átomo de oxígeno puente) no es por tanto necesaria para que los iones 3d estén ordenados en posiciones concretas de la estructura de Keggin sustituida.

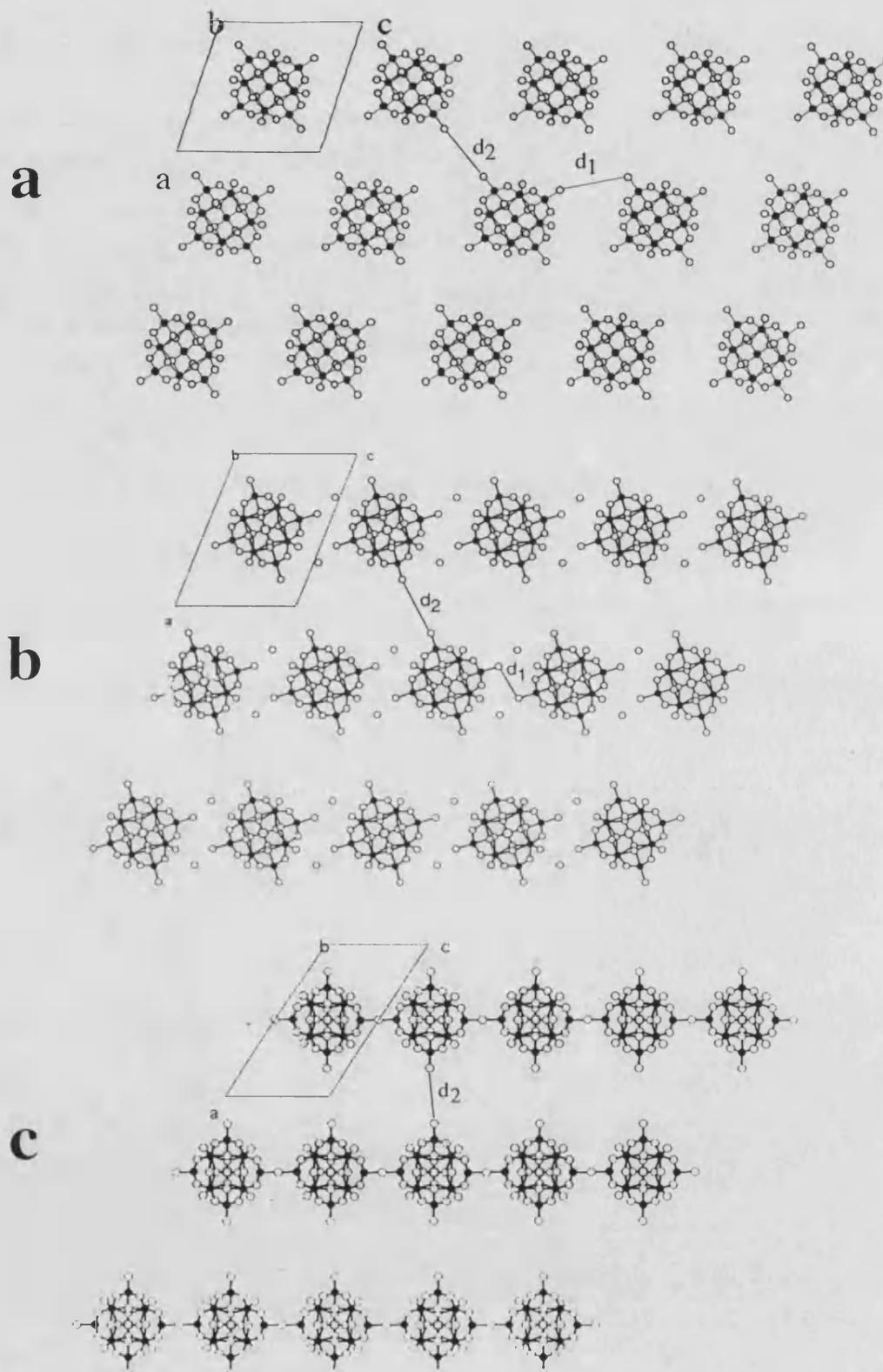


Figura 1.6. Estructuras de la capa inorgánica en las tres fases α comparando su dimensionalidad: (a) fase α_1 : $d_1 = 6.0 \text{ \AA}$, $d_2 = 6.0 \text{ \AA}$; (b) fase α_2 : $d_1 = 3.7 \text{ \AA}$, $d_2 = 6.2 \text{ \AA}$ y (c) fase α_3 : $d_1 = 0$, $d_2 = 6.1 \text{ \AA}$.

2.3- PROPIEDADES ELECTRICAS

Solamente ha sido posible medir la conductividad eléctrica en función de la temperatura en tres sales radicales ya que este tipo de medidas requiere un tamaño de monocristal suficiente que permita pegar cuatro cables sobre la superficie del monocristal. Además, las variaciones térmicas provocan fracturas en los cristales, con lo que las muestras frágiles no pueden ser medidas fácilmente. Las tres sales estudiadas han sido α_1 -ET₈[XW₁₂] (X = Co y Si) y α_2 -ET₈[BW₁₂].

En la **figura 1.7** se representa la variación de la conductividad con la temperatura de las tres sales. Se observa que en todos los casos hay una disminución de la conductividad cuando la temperatura desciende. Este comportamiento es típico de los materiales semiconductores. Las conductividades de estas sales a temperatura ambiente son 0.15, 0.07, 0.03 S.cm⁻¹ y sus energías de activación 94, 119 y 159 meV para X = Si, Co y B, respectivamente (ver **figura 1.8**).

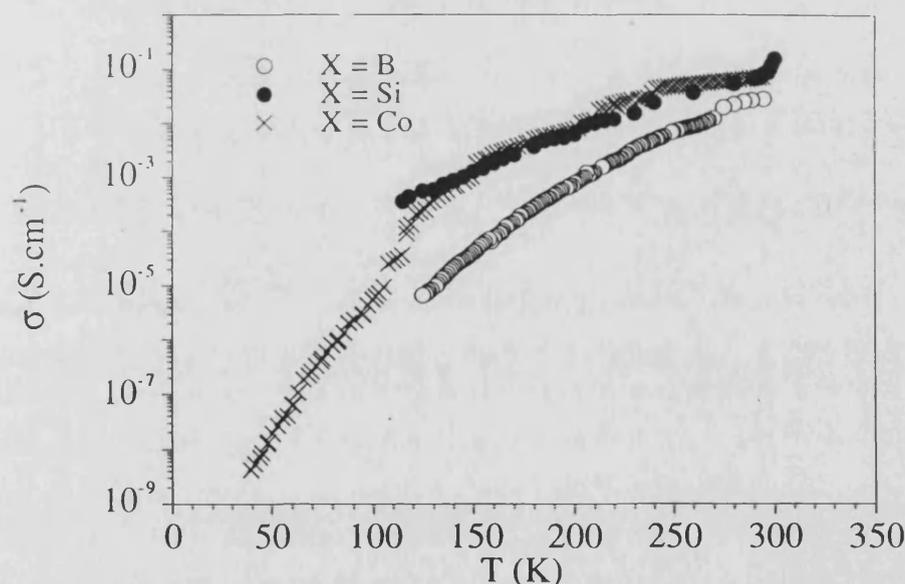


Figura 1.7. Variación de la conductividad con la temperatura para las sales α_1 -ET₈[XW₁₂] (X = Co y Si) y α_2 -ET₈[BW₁₂].

En el caso de los monocristales que contienen Si^{IV}, su tamaño ha permitido medir la conductividad en direcciones diferentes dentro de la cara mejor desarrollada del cristal (el plano *ac*), que es el plano de las moléculas orgánicas. Los resultados muestran que en este plano la anisotropía es baja (aproximadamente 3:1), lo que indica el carácter electrónico bidimensional de este tipo de estructuras. Esta anisotropía es del mismo

orden que la encontrada en otras sales radicales de ET²⁹. Como las capas orgánicas de las tres fases α que se describen en este capítulo son muy similares, debemos esperar que el resto de sales radicales presenten comportamientos eléctricos muy parecidos.

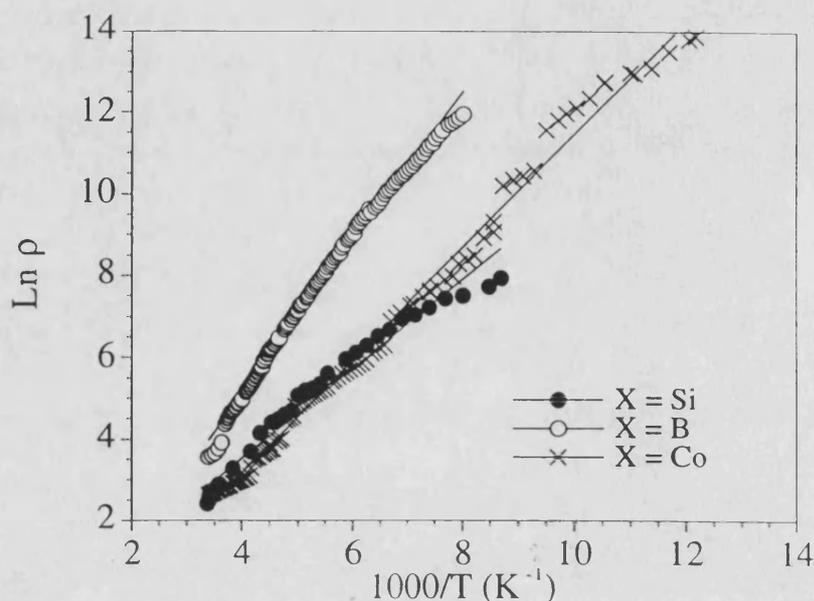


Figura 1.8. Variación del $\text{Ln } \rho$ (ρ es la resistividad en $\Omega \cdot \text{cm}$) frente a $1000/T$ para las sales $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{XW}_{12}]$ ($X = \text{Co}$ y Si) y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}]$.

La semiconductividad encontrada en todas estas sales se ha podido correlacionar con su estructura de bandas. Así, el cálculo de bandas (realizado por L. Ducasse³⁰) muestra que las estructuras de bandas de las sales $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}]$ son diferentes. El llenado de las bandas indica un carácter semiconductor para la sal $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}]$ (donde aparece una separación entre la banda de valencia y la de conducción de unos 200 meV). Sin embargo, para la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}]$ el llenado de las bandas predice un comportamiento metálico. La discrepancia entre el cálculo de bandas y las medidas de conductividad está seguramente relacionado con la existencia de diferentes moléculas de ET con geometrías diferentes que deben tener energías y cargas distintas y al hecho de que las moléculas de ET se encuentran muy cerca de aniones altamente cargados que deben inducir una localización electrónica en las moléculas orgánicas. Estos efectos no son tenidos en cuenta en el cálculo de estructura de bandas.

²⁹Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geisler, U.; Wang, H. H.; Kim, A. M.; Whangbo, M. H. "Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory" Grimes, R. N. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (USA), 1992.

³⁰Gómez-García, C.J.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Le Magueres, P.; Ouahab, I.; Ducasse, L.; Sourisseau, C. and Delhaes, P. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 4139.

2.4- PROPIEDADES OPTICAS

Se han realizado medidas de espectroscopia IR para todas las sales de ET con aniones de Keggin. También se han registrado espectros UV-visible y Raman en algunas de las sales de fórmula $ET_8[XW_{12}]$.

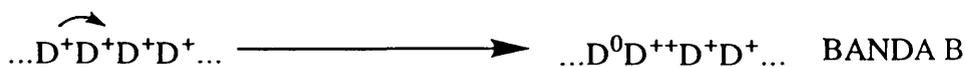
2.4.2- Espectroscopia UV-visible

En el anexo V se muestran los espectros UV-visible de algunas sales de fórmula $ET_8[XW_{12}]$. En todos ellos se observa la presencia de dos bandas anchas de transferencia de carga típicas de estos tipos de sales radicales. La banda de más baja energía es la llamada banda A, que aparece alrededor de 4000 cm^{-1} y corresponde a una transferencia electrónica entre dos moléculas de ET vecinas, una cargada y otra neutra. Su presencia indica la existencia de un estado de valencia mixta en las moléculas orgánicas³¹.



La energía a la cual aparece la banda A puede darnos una idea del comportamiento conductor de las sales ya que, generalmente, cuanto menor es la energía de dicha banda, mayor es la conductividad eléctrica de la sal radical. En nuestro caso la energía de la banda está de acuerdo con el comportamiento semiconductor observado.

La otra banda que aparece es la denominada banda B, que aparece entre 10000 y 12000 cm^{-1} y posee una intensidad de aproximadamente el doble de la banda A. La banda B corresponde a la transferencia de carga entre moléculas del dador totalmente ionizadas³². La aparición de la banda B es indicativa por tanto, de la presencia de moléculas de ET totalmente ionizadas.



2.4.2- Espectroscopia IR y Raman

Asumiendo que todas las moléculas de ET son prácticamente planas y tienen aproximadamente una simetría D_{2h} y que los dímeros de ET mantienen la simetría D_{2h} a pesar de la distorsión de las moléculas individuales, vamos a centrar nuestra atención en los modos de vibración de "alargamiento-acortamiento" de los dos tipos de dobles enlaces de la molécula de ET. Concretamente, examinaremos los modos ν_2 (de

³¹Torrance, J. A.; Scott, B. A.; Welber, F. B. *Phys. Rev B* **1979**, *19*, 730.

³²Delhaes, P.; Garrigou-Lagrange, C. *Phase Transitions*, **1988**, *13*, 87

simetría a_g), proveniente del enlace doble C=C central y ν_3 (de simetría a_g) y ν_{27} (de simetría b_{1u}) provenientes del enlace doble C=C del anillo, ya que son los más sensibles a la carga de la molécula orgánica y, por lo tanto, nos dan información directa sobre su grado de ionicidad, ρ . Si consideramos la aproximación del dímero aislado, podemos esperar dos vibraciones $\nu(C=C)$ activas en Raman: $2a_g$ (y solamente una activa en IR: $1b_{1u}$). En el estado cristalino, debido a la simetría de la posición de la molécula en el cristal y a los efectos de correlación, debe haber seis vibraciones activas en Raman y otras seis activas en IR para las moléculas de ET en posición general (es decir, para las moléculas de tipo A de las tres fases, y para las de tipo B de la fase α_2), cuatro vibraciones activas en Raman y sólo dos en IR, para las moléculas que estén en un centro de inversión (es decir, para las moléculas de tipo B en las fases α_1 y α_3) y tres vibraciones activas en Raman y otras tres en IR para las moléculas que posean un eje C_2 (moléculas de tipo C en las fases α_1 y α_3). Por lo tanto, a partir de las consideraciones de simetría para los modos ν_2 , ν_3 y ν_{27} podemos deducir la existencia de 13 vibraciones activas en Raman y 11 activas en IR para las fases α_1 y α_3 , mientras que para las fases α_2 , hay 12 vibraciones activas en Raman y otras 12 en IR. Todos estos modos se hallan resumidos en la **tabla 1.8**.

Los espectros IR de estas sales son muy similares entre sí y confirman la presencia del mismo tipo de apilamientos en todas las sales. Únicamente aparecen pequeñas diferencias en la región de 1000 a 400 cm^{-1} , que es donde aparecen las bandas debidas a los polianiones.

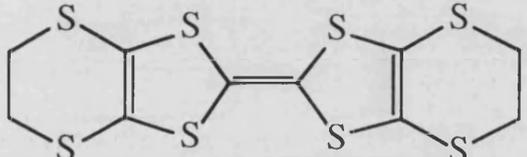
También aparece en todos los espectros la banda A (muy ancha e intensa) centrada entre 3500 y 4200 cm^{-1} (en el anexo V se muestran los espectros IR de todas las sales). Los números de onda de las principales bandas de las moléculas de ET y de los aniones, junto con sus asignaciones³³, se encuentran en las **tablas 1.9** y **1.10**. En general, las bandas de las moléculas de ET son muy similares a las que se han encontrado en otras sales con cationes radicales ET^+ completamente ionizados³⁴, corroborando la presencia de moléculas de ET casi completamente cargadas. Sin embargo, la presencia de otras moléculas de ET casi neutras no puede inferirse de los espectros IR, ya que estas moléculas de ET darían lugar a bandas muy débiles para los modos de vibración que dan información de los grados de ionicidad (ν_2 , ν_3 y ν_{27}) y podrían quedar enmascaradas por otras bandas. Los espectros IR en función de la temperatura de las sales α_1 - $ET_8[CoW_{12}]$ y α_2 - $ET_8[BW_{12}]$ estudiados hasta 12 K , no muestran nuevas bandas ni tampoco variaciones importantes en las posiciones de las bandas, por lo que no aportan información adicional. También se han registrado

³³ Swietlik, R.; Garrigou-Lagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaes, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 857.

³⁴ Kozlov, M. E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. *Spectrochim. Acta* **1989**, *45A*, 437.

espectros IR de algunas sales sobre monocristal a temperatura ambiente en la región 1000-1500 cm^{-1} , pero tampoco aquí se observan diferencias significativas con los espectros realizados en pastillas de KBr.

Tabla 1.8. Correlación de los modos de "alargamiento-acortamiento" $\nu(\text{C}=\text{C})$ en las fases α_1 , α_2 y α_3 con el sistema de ejes elegido (a) y su relación con la celda unidad en el plano ac (b).

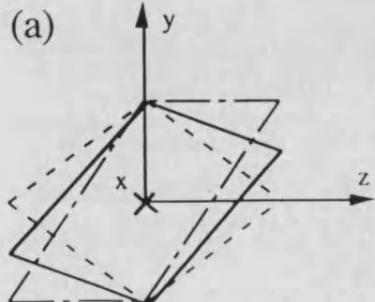


monoclónico
grupo espacial $I2/m$

factor de grupo

molécula	ET dímero		simetría de sitio	
	modos	D_{2h}	C_1	C_{2h}
A (α_1) A,B (α_2)	$\nu_2 \nu_3$ (R) ν_{27} (IR)	$2a_g$ $1b_{1u}$	$3a$	$3a_g$ (R)
				$3b_g$ (R)
B (α_1)	$\nu_2 \nu_3$ (R) ν_{27} (IR)	$2a_g$ $1b_{1u}$	$2a_g$ $1a_u$	$3a_u$ (IR)
				$3b_u$ (IR)
C (α_1)	$\nu_2 \nu_3$ (R) ν_{27} (IR)	$2a_g$ $1b_{1u}$	$2a$ $1b$	$2a_g$ (R)
				$2a_u$ (IR)
				$1b_g$ (R)
				$1b_u$ (IR)

(a)



(b)

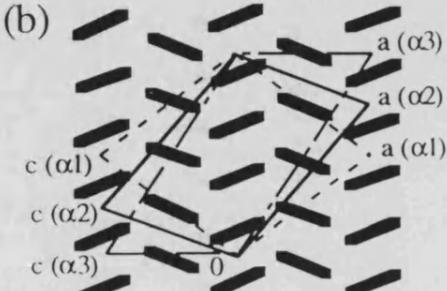


Tabla 1.9. Números de onda (cm^{-1}) de las bandas IR y sus asignaciones en las series α_1 y α_2 - $\text{ET}_8[\text{XM}_{12}]$. Los valores entre paréntesis son valores tomados a $T = 12 \text{ K}$.

Fase	α_1					α_2			
	CoW ₁₂	CuW ₁₂	H ₂ W ₁₂	FeW ₁₂	SiW ₁₂	CoW ₁₂	CuW ₁₂	H ₂ W ₁₂	BW ₁₂
A	3850(3850)	3950	4050	3900	4000	3850	4250	3800	3450(3450)
$\nu(\text{CH}_2)$	2964(2962)	2963	2963	2965	2968	2966	2963	2964	2968(2967)
$\nu(\text{CH}_2)$	2926(2916)	2927	2928	2924	2925	2923	2926	2919	2926(2913)
$\nu(\text{CH}_2)$	2873(2846)	2871	2870	2873					
ν_{27}	1447(1451)	1449	1451	1451	1447	1447	1449	1450	1447(1450)
$\nu_2 + \delta\text{CH}_2$	1407(1409)	1407	1409	1409	1406	1406	1405	1405	1406(1410)
				1385				1384	1381(1379)
ν_3	1345(1346)	1344	1346	1344	1346	1344	1344	1346	1345(1346)
ν_{29}	1282(1282)	1282	1283	1282	1284	1282	1283	1284	1284(1284)
ν_{46}	1261(1263)	1260	1262	1260	1261	1262	1260	1262	1261(1261)
ν_{67}	1171(1171)	1170	1170	1172	1173	1169	1170	1170	1172(1171)
ν_{38}	1129(1131)	1128	1129	1126	1128	1128	1128		1128(1131)
ν_{47}	1122(1120)	1123	1121	1122	1122	1122	1121	1121	1123(1121)
	1048(1029)			1041	1047			1048	
ν_{30}	1016(1018)	1016	1015	1019	1015	1014	1016	1018	995(995)
H-O ^a			954					956	
M=O ^d	941(942)	943	945	951	967	939	941	947	951(954)
Si-O ^a					917				
M-O ^c -M	870(869)	873	881	873	881	868	870	877	898(898)
									821(819)
M-O ^b -M	757(754)	759	786	773	796	754	757	777	775(773)
ν_{33}	689(691)	682	681	723	679	691	685	682	682(683)
ν_{51}	643(643)	643	644	645	646	642	644	642	643(644)
$\delta(\text{O}^a\text{-Si-O}^a)$					533				530(532)
ν_9	474(476)	474	475	466	475	471	471	472	474(476)
$\delta(\text{O}^a\text{-X-O}^a)$	452(455)	440	421	452	386	452	443	421	389(390)
			403					403	
ν_{35}	394(395)	398	378	394		393	393	378	

O^a = oxígeno de un tetraedro; O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice;
O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^d = oxígeno terminal.

Tabla 1.10. Números de onda (cm^{-1}) de las bandas IR y sus asignaciones en las series α_2 y α_3 - $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$.

Fase	α_2						α_3	
	SiMo ₁₁ Fe	SiW ₁₁ Cr	PW ₁₁ Zn	PW ₁₁ Co	PW ₁₁ Cu	PW ₁₁ Ni	PW ₁₁ Mn	PMo ₁₁ Mn
A	3900	3850	3800	3950	3950	3900	3800	3900
$\nu(\text{CH}_2)$	2965	2965	2967	2966	2965	2968	2966	2966
$\nu(\text{CH}_2)$	2930	2928	2918	2923	2928	2926	2929	2926
$\nu(\text{CH}_2)$	2876	2876		2874		2872	2871	2872
ν_{27}	1450	1446	1450	1448				1446
$\nu_2 + \delta\text{CH}_2$	1405	1403	1403	1405	1404 1385	1404	1401 1386	1403 1385
ν_3	1345	1343	1349	1348	1340	1340	1349	1339
ν_{29}	1282	1282	1281	1282	1289	1284	1284	1281
ν_{46}	1261	1258	1259	1261	1262		1258	1255
ν_{67}	1167	1168	1172	1169	1174	1169	1169	1166
ν_{38}		1132	1128	1130	1130	1128		1137
ν_{47}	1122 1050	1126	1123	1123	1124	1122	1124 1045	1125 1038
ν_{30}	1012	1005	1014	1013	1012		1014	1003
M=O ^d	942	959	959	959	963	959	958	939
X-O ^a	898	914	1150 1088 1057	1057	1101 1059	1140 1058	1161 1080 1055	1159 1076 1053
M-O ^c -M	≈860	871	879	883	880	879	881 820	865
M-O ^b -M	789	790	810 776	815	810 781 740	815	778	807 778
Z-O	675			720	699	710	706	711
ν_{33}			689					
ν_{51}	640	640	642	643	643	642	642	643
$\nu_4(\text{Si-O}^a)$	539	522						
$\nu_4(\text{P-O}^a)$			598	594	598	598	598	
Z-O	520		515	512	521	512	519	
ν_9		469	473		475		473	475

O^a = oxígeno de un tetraedro; O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice;
O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^d = oxígeno terminal.

Como ya se ha mencionado, las únicas diferencias significativas en los espectros IR de una sal a otra, aparecen en la región que va desde 1000 a 400 cm^{-1} , donde encontramos las bandas correspondientes a los polianiones.

Los estudios detallados de los espectros IR de los aniones de tipo $[\text{X}^{n+}\text{W}_{12}]^{(8-n)-}$ fueron realizados en 1976 por C. Rocchiccioli-Deltcheff et al³⁵ y permitieron encontrar una relación entre la carga de estos aniones de Keggin y la frecuencia a la que aparece la banda debida a la vibración del enlace W-O (oxígeno terminal). Este estudio muestra que la frecuencia disminuye al aumentar la carga del anión, aunque no de forma lineal. Así, como se observa en la **tabla 9**, para las sales $\text{ET}_8[\text{X}^{n+}\text{W}_{12}]$ con $\text{X} = 2(\text{H}^+)$, Co^{II} y Cu^{II} (que tienen una carga aniónica de -6), la mencionada banda aparece entre 939 y 947 cm^{-1} , mientras que para $\text{X} = \text{B}^{\text{III}}$ y Fe^{III} (con carga aniónica de -5), esta banda aparece a 951 cm^{-1} y, para $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}$ (con carga aniónica de -4), la banda aparece a 967 cm^{-1} . Aunque para los aniones de tipo $[\text{XW}_{11}\text{Z}]^m-$ no se conoce un estudio similar, también se observa que en los espectros IR de las sales $\text{ET}_8[\text{XW}_{11}\text{Z}]$, la banda W-O (oxígeno terminal) aparece entre 954 y 961 cm^{-1} , en concordancia con la carga -5 de los aniones utilizados (ver **tabla 1.10**). Esta observación nos permite confirmar que estas sales presentan los aniones de cargas más elevadas (hasta -6) utilizados hasta el momento en sales radicales. Como era de esperar también se observan diferencias en las bandas asociadas a los enlaces X-O al variar el heteroátomo X (ver la **tabla 1.9**).

Para tener un mejor conocimiento de la distribución electrónica en la subred orgánica se han realizado medidas de espectroscopia Raman sobre monocristales de algunas de las sales de fórmula $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$, en concreto para aquellas en que $\text{X} = \text{Cu}^{\text{II}}$ y Si^{IV} de la fase α_1 y para $\text{X} = \text{Co}^{\text{II}}$, $2(\text{H}^+)$ y B^{III} de la fase α_2 .

Aunque las señales que aparecen en Raman son anchas y en algunos casos aparecen sólo como hombros, han llegado a observarse hasta 12 bandas para las diferentes orientaciones de los monocristales. Estas 12 bandas se hallan, dentro del error experimental, en las mismas posiciones para todas las sales, indicando que la distribución electrónica en la subred orgánica debe ser muy similar en todos los casos. En el **figura 1.9** se muestra como ejemplo los espectros Raman de la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}]$ en diferentes orientaciones y en el anexo V se muestran los espectros Raman del resto de las sales radicales.

³⁵Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., Franck, R. *Spectrochim Acta* **1976**, 32A, 581

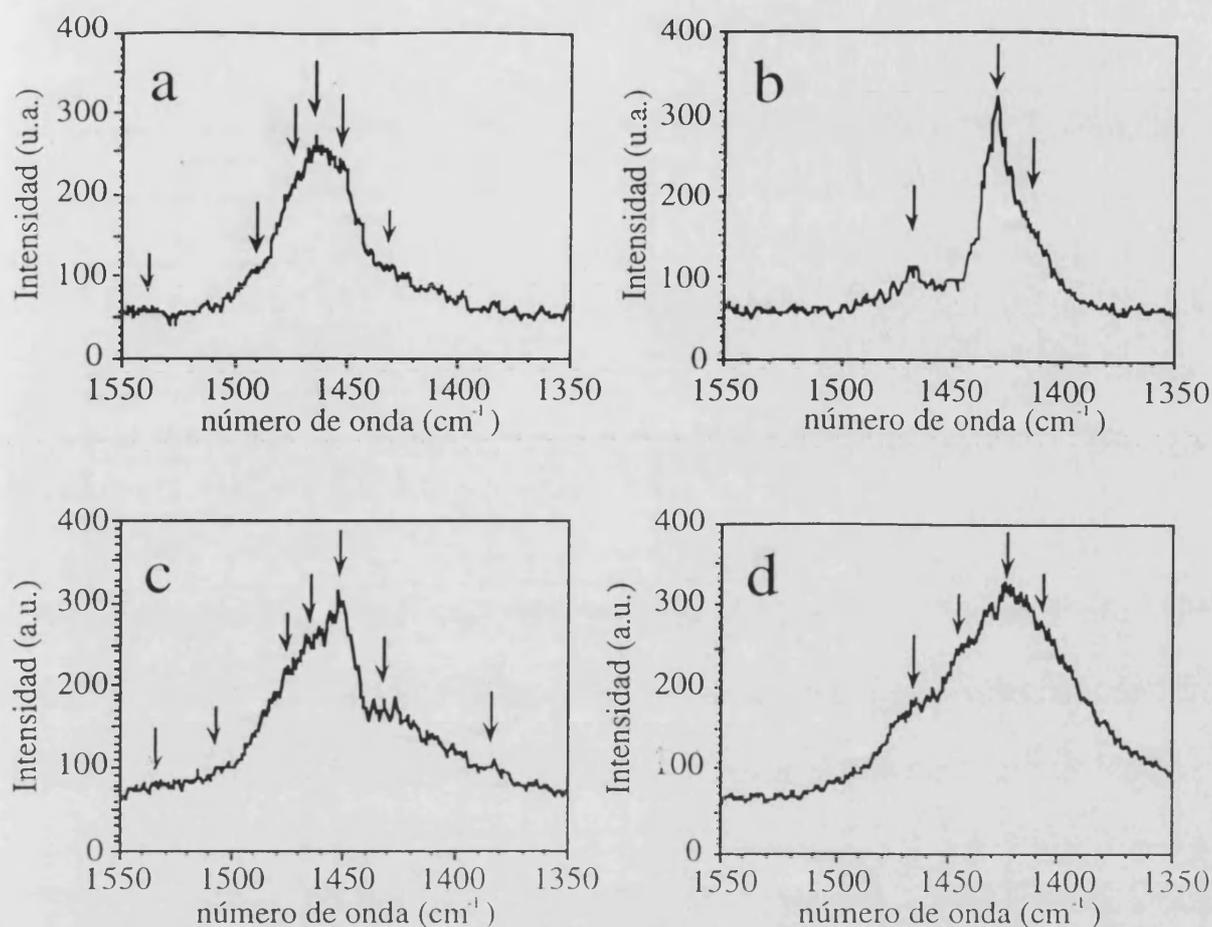


Figura 1.9. Espectros Raman de la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}]$ cuando el vector polarización está en el plano ac (a y b), perpendicular al eje b (c), y paralelo al eje b (d). Las posiciones de las bandas se han indicado con flechas.

Como ya observaron Sugai et al³⁶, las bandas pueden agruparse en lo que se denominan dobletes de Davydov, que se encuentran desdoblados en, aproximadamente, 20 cm^{-1} . En nuestro caso, podemos también agrupar las doce bandas encontradas en seis dobletes de Davydov, tal y como se muestra en la **tabla 1.11**.

³⁶Sugai, S., Mori, H., Yanocho, H., Saito, G. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14374

Tabla 1.11. Números de onda (cm^{-1}) y asignaciones de los modos Raman, así como grados de ionicidad interpolados para las series α_1 - y α_2 - $\text{ET}_8[\text{XM}_{12}]$.

Número de Onda	Valor medio	Modo (ρ) ^a	Modo (ρ) ^b
1540 1508	1524	ν_2 (0.27)	ν_2 (0.17)
1489 1475	1482	ν_3 (0.17)	ν_3 (0.29)
1465 1453	1459	ν_2 (0.94)	ν_2 (0.93)
1445 1431	1438	ν_3 (0.87)	ν_3 (0.79)
1421 1413	1417	ν_{27} (0.21)	—
1404 1390	1397	ν_{27} (0.93)	—

^a De las ecuaciones: $\nu_2 = 1550 - 97 \cdot \rho$; $\nu_3 = 1493 - 63 \cdot \rho$ y $\nu_{27} = 1423 - 28 \cdot \rho$ de la referencia 37.

^b De las ecuaciones: $\nu_2 = 1539 - 86 \cdot \rho$ y $\nu_3 = 1508 - 88.4 \cdot \rho$ de la referencia 38.

Si consideramos que en esta región solamente aparecen los modos ν_2 , ν_3 y ν_{27} , entonces debe haber dos picos por cada modo, es decir deben observarse un máximo de tres dobletes si todas las moléculas de ET se comportan de la misma manera. Sin embargo aparecen seis dobletes, en concordancia con la idea de que hay dos tipos de moléculas de ET con diferente carga. Además, a partir de las relaciones lineales encontradas en otras sales de ET^{39} entre los números de onda de los modos ν_2 , ν_3 y ν_{27} y el grado de ionicidad ρ , podemos estimar ρ para las moléculas de ET. Así, si asignamos los dobletes centrados a 1524 y 1459 cm^{-1} al modo ν_2 , los centrados a 1482 y 1438 cm^{-1} al modo ν_3 y los centrados a 1417 y 1397 cm^{-1} al modo ν_{27} ⁴⁰, podemos estimar por interpolación valores de ρ de aproximadamente 0.8-0.9 y 0.2 para los dos tipos de moléculas de ET (ver **figura 1.10**). Esta estimación se muestra en la **tabla 1.11**. La carga total calculada para las moléculas de ET por cada anión es aproximadamente de +4 en todos los casos.

³⁷ Swietlik, R.; Garrigou-Lagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaes, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 857.

³⁸ Hau Wang, H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1893.

³⁹(a) Swietlik, R.; Garrigou-Lagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaes, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 857. (b) Hau Wang, H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1893.

⁴⁰ Los modos ν_{27} se asignan por eliminación y teniendo en cuenta que este modo debe dar lugar a bandas menos intensas comparadas con las de los otros modos

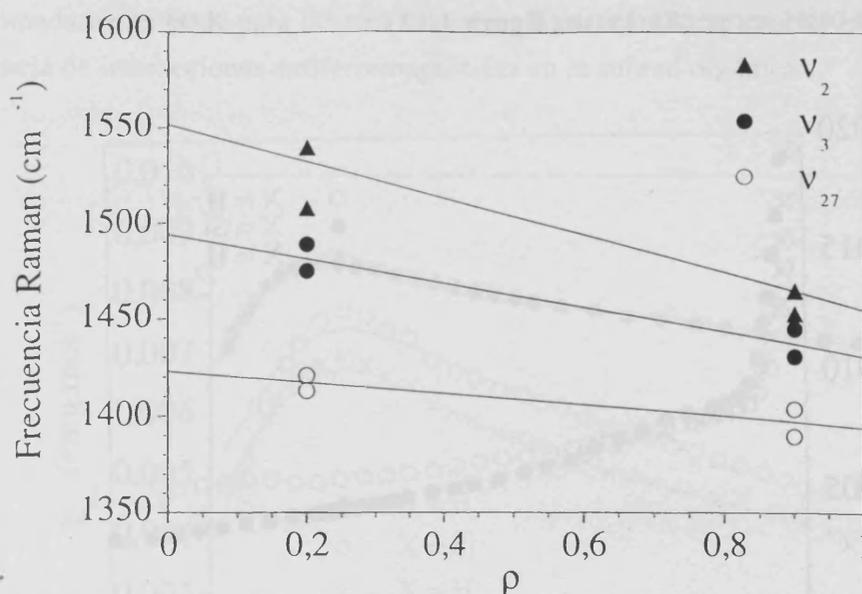


Figura 1.10. Correlación de los números de onda de los modos Raman ν_2 (triángulos negros), ν_3 (círculos negros) y ν_{27} (círculos blancos) con el grado de oxidación de varias sales de ET. Las líneas continuas son los ajustes por mínimos cuadrados a partir de la referencia 41.

2.5- PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS SALES α_1 - y α_2 -ET₈[XM₁₂]

Examinaremos primero las propiedades magnéticas de las sales radicales ET₈[XW₁₂] (X = 2(H⁺), B^{III} y Si^{VI}) ya que los polianiones son diamagnéticos, por lo que su comportamiento magnético nos permitirá determinar la contribución de la subred orgánica. Después presentaremos las propiedades magnéticas de las sales que contienen polianiones magnéticos [XW₁₂] (X = Co^{II}, Fe^{III}, Cu^{II}), con el fin de examinar la contribución de la parte aniónica y las posibles interacciones magnéticas entre las dos subredes de spin.

2.5.1.- Sales ET₈[XM₁₂] (X = 2H⁺, B^{III}, Si^{IV})

En estas sales la susceptibilidad magnética muestra un 'hombro' a aproximadamente 60 K y una "cola" paramagnética de tipo Curie a temperaturas más bajas (ver **figura 1.11**); el producto $\chi_m T$ frente a T desciende de manera continua al disminuir la temperatura desde 1.5 emu.K.mol⁻¹ a temperatura ambiente para X = 2(H⁺)

⁴¹(a) Swietlik, R.; Garrigou-Lagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaes, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 857. (b)Hau Wang, H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, A. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1994**, 1893

y Si^{IV} , y $2.0 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ para la sal de B^{III} , hasta valores comprendidos entre 0.1 y $0.2 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a bajas temperaturas (ver **figura 1.12**).

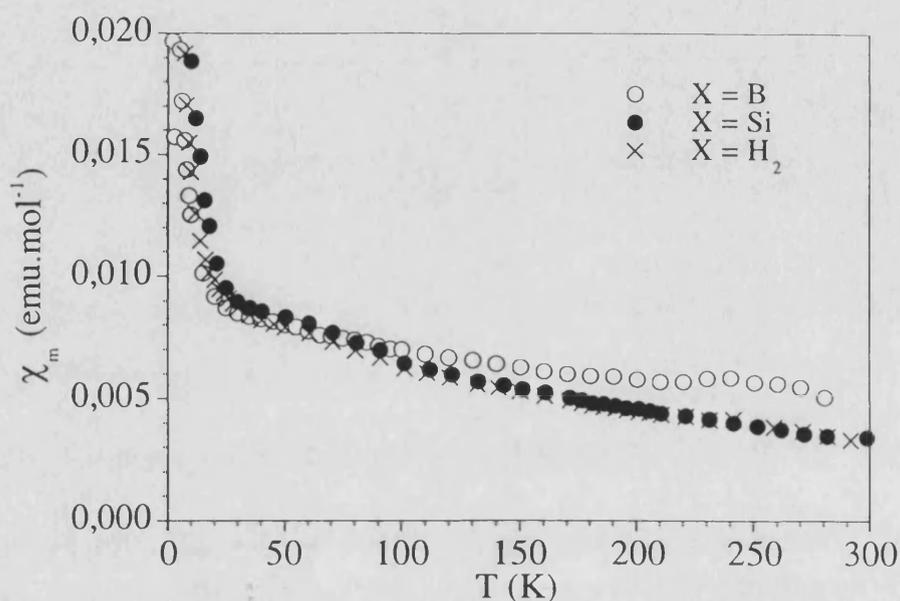


Figura 1.11. Variación de la susceptibilidad molar, χ_m , en función de la temperatura para las sales $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$

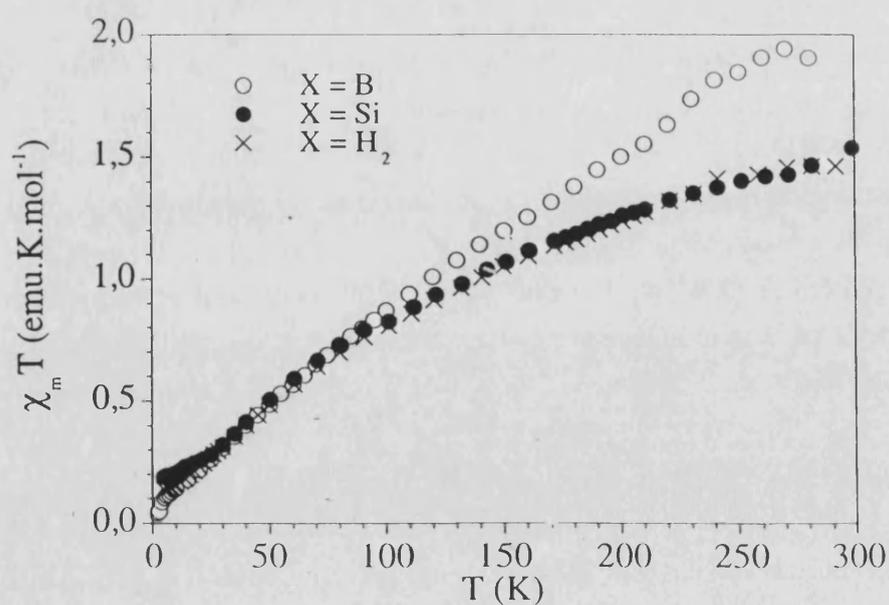


Figura 1.12. Variación del producto de la susceptibilidad molar por la temperatura, $\chi_m T$, en función de la temperatura para las sales $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$.

Para analizar estos datos, podemos sustraer de los valores de χ_m la contribución paramagnética, que estimamos mediante la representación de $1/\chi_m$ frente a T a bajas

temperaturas. La curva así corregida de la susceptibilidad (χ_{cor}) presenta un máximo a aproximadamente 60 K para las tres sales (ver **figura 1.13**), lo cual es indicativo de la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la subred orgánica.

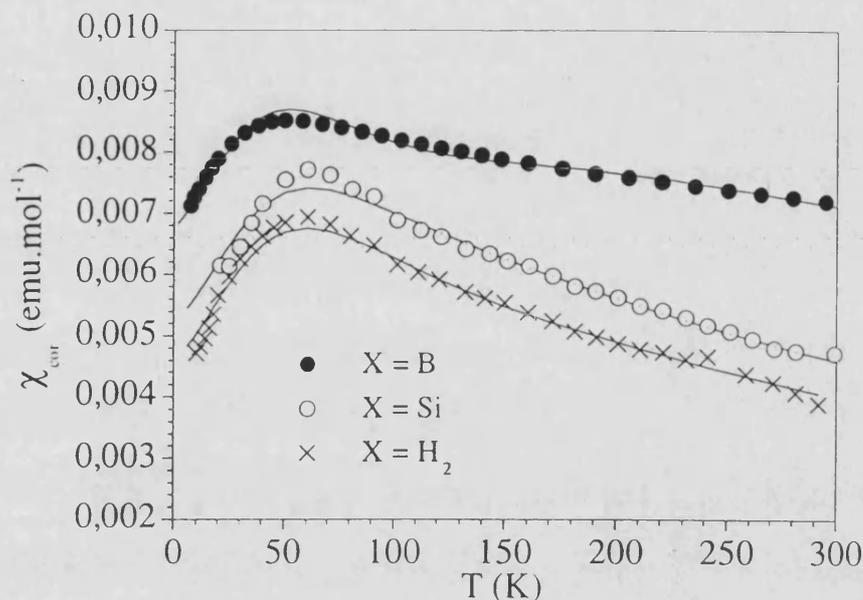


Figura 1.13. Variación de la susceptibilidad molar corregida, χ_{cor} , en función de la temperatura para las sales $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$. Las líneas continuas corresponden a los mejores ajustes según el modelo descrito en el texto.

Teniendo en cuenta que en estas estructuras las capas orgánicas están formadas por dos tipos de cadenas diferentes, podemos explicar este comportamiento magnético si consideramos que una de las cadenas contiene spines localizados fuertemente acoplados antiferromagnéticamente, mientras que la otra cadena se encontraría en un estado de valencia mixta con electrones deslocalizados. Como hemos visto anteriormente que la cadena eclipsada está compuesta por moléculas de ET casi completamente ionizadas, ésta sería la cadena de spines localizados, mientras que la cadena dimerizada (formada por moléculas de ET casi neutras) sería la cadena de valencia mixta.

Conforme a este modelo, podemos ajustar la susceptibilidad magnética corregida (χ_{cor}) mediante la ecuación 1, donde el primer término es la ecuación desarrollada por Hall y Hattfield⁴² para una cadena regular antiferromagnética a partir de los resultados numéricos de Bonner y Fisher⁴³, y el segundo término representa una contribución

⁴²Brown, D. B.; Donner, J. A.; Hall, J. W.; Wilson, S. B.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2635.

⁴³(a) Bonner, J. C.; Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A640. (b) Eggert, S.; Affleck, I.; Takahashi, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 332.

magnética proveniente de la cadena dimerizada. J_1 y J_2 son los parámetros de canje para la cadena y el dímero respectivamente, n_1 y n_2 son el número de spines en cada sistema, μ_B , N_A y k son el magnetón de Bohr, el número de Avogadro y la constante de Boltzmann; g es el factor de Landé de los radicales ET^+ y ha sido fijado a 2 en el ajuste.

$$\chi_{\text{cor}} = \frac{\mu_B^2 N_A g^2 n_1}{kT} \frac{0.25 + 0.14995 \left(\frac{J_1}{kT}\right) + 0.30094 \left(\frac{J_1}{kT}\right)^2}{1 + 1.9862 \left(\frac{J_1}{kT}\right) + 0.68854 \left(\frac{J_1}{kT}\right)^2 + 6.0626 \left(\frac{J_1}{kT}\right)^3} + \frac{\mu_B^2 N_A g^2 n_2}{kT} \frac{1}{3 + \exp\left(\frac{J_2}{kT}\right)}$$

(1)

Este modelo concuerda bien con las susceptibilidades experimentales corregidas, para valores de J_1 de aproximadamente -60 cm^{-1} (el Hamiltoniano de canje es $-J_1 \sum s_i s_j$), que da lugar al máximo en χ_{cor} , y una separación singlete-triplete, J_2 , de aproximadamente -300 cm^{-1} (líneas continuas en la **figura 1.13**).

En la **tabla 1.12** se muestran los valores obtenidos de las correcciones de tipo Curie y de los parámetros J_1 , J_2 , n_1 y n_2 . Los valores obtenidos para n_1 y n_2 (el número de spines en la cadena eclipsada y dimerizada respectivamente) indican que en la cadena eclipsada (de spines localizados) cada molécula de ET (tipos B y C) tiene un grado de ionicidad de aproximadamente 0.7, mientras que las moléculas de ET de las cadenas dimerizadas (de tipo A) soportan una carga de 0.2 aproximadamente (0.5 en la sal con B^{III}), lo cual está de acuerdo con los resultados de los estudios de espectroscopia Raman. Esto nos indica que el número de spines desapareados es 4 en las sales radicales con $2(\text{H}^+)$ y Si^{IV} (a pesar de la diferente carga de los aniones: -6 y -4 respectivamente), mientras que en el derivado de B^{III} el número de spines es 5.

Tabla 1.12. Parámetros magnéticos para las sales diamagnéticas α_1 y α_2 - $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]^*$.

Fase-Anión	C	n_{para}	n_1	n_2	$J_1 (\text{cm}^{-1})$	$J_2 (\text{cm}^{-1})$	n_{tot}	ρ_{cadena}	$\rho_{\text{dímero}}$
α_1 - SiW_{12}	0.130	0.35	2.86	0.79	-64	-311	4	0.72	0.20
α_2 - H_2W_{12}	0.105	0.28	2.82	0.90	-64	-356	4	0.71	0.23
α_2 - BW_{12}	0.037	0.10	2.80	2.20	-56	-313	5	0.70	0.55

* n_1 y n_2 son el número de electrones por fórmula en la cadena regular y en la eclipsada, respectivamente. n_{para} es el número de electrones que contribuyen a la "cola" paramagnética. n_{tot} es el número total de electrones desapareados por fórmula.

Según la descripción anterior, la cola paramagnética debe provenir de los spines situados en la cadena de valencia mixta que, al disminuir la temperatura, pasarían de estar deslocalizados y correlacionados a estar localizados y aislados, lo que produciría una contribución paramagnética de tipo Curie a bajas T .

La caracterización magnética anterior se ha complementado con medidas de R.S.E. sobre monocristal en las sales α_1 -ET₈[SiW₁₂] y α_2 -ET₈[BW₁₂] con el fin de obtener información sobre la anisotropía y dimensionalidad de spin en estas dos fases.

Los espectros de ambas sales muestran una única señal Lorentziana. La variación de la anchura de línea (ΔH) y del factor g con la orientación se ha medido tomando como ejes de rotación a^* (rotación ω), b (rotación ϕ) y c^* (rotación ψ). Los ejes a^* y c^* están incluidos en el plano cristalográfico ac (que es paralelo a la cara más desarrollada del cristal) y son perpendiculares entre sí y con el eje b (ver **figura 1.14**).

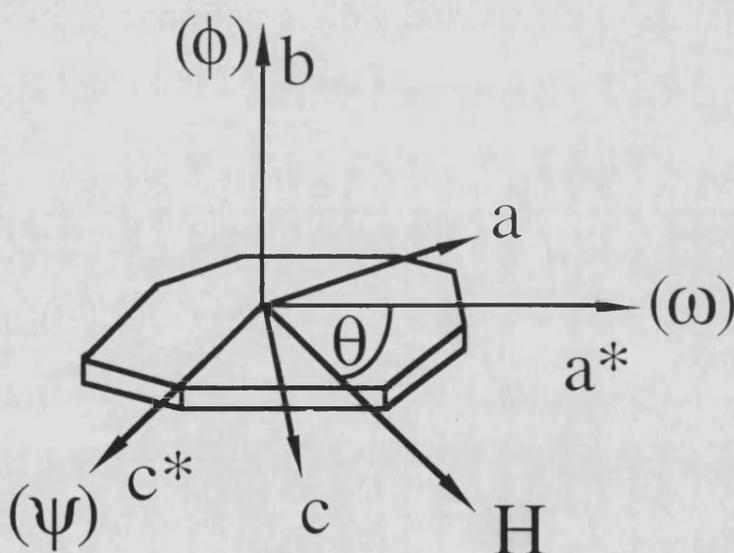


Figura 1.14. Morfología típica de los cristales y orientaciones cristalininas utilizadas en los experimentos de rotación de R.S.E.

En estas sales, la variación angular de ΔH y g para las rotaciones ω y ψ es muy parecida: ambos parámetros muestran un máximo para $\theta = 90^\circ$, que es la orientación en la cual el campo magnético externo, H_0 , es paralelo al eje b y, por lo tanto, al doble enlace $C=C$ central de las moléculas de ET. Las dependencias angulares de ΔH y g para las tres rotaciones en las sales con Si y B se muestran en las **figuras 1.15** y **1.16**.

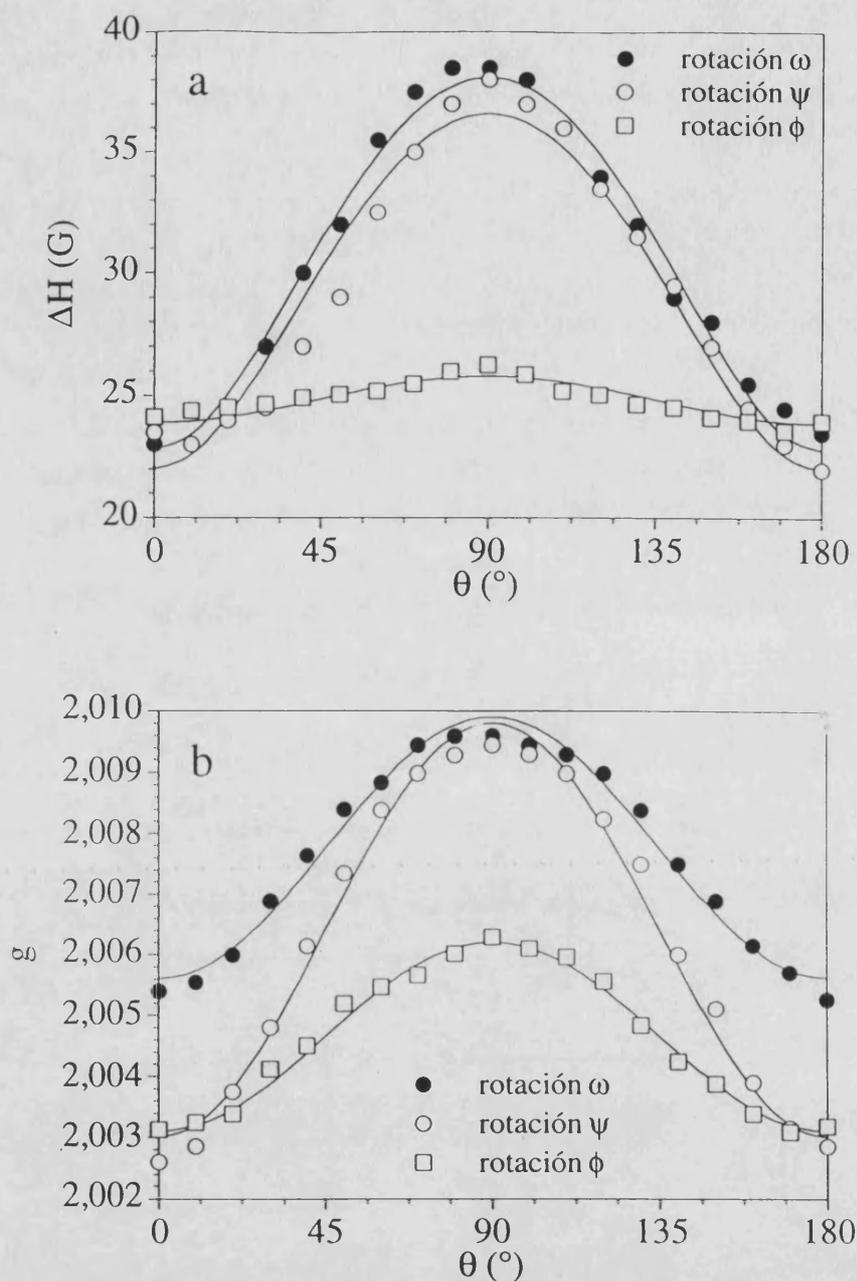


Figura 1.15. Dependencia angular de (a) la anchura de línea (ΔH) y (b) el factor g a temperatura ambiente para la sal $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{SiW}_{12}]$ para las rotaciones ω , ψ y ϕ . Las líneas continuas son los mejores ajustes obtenidos con las ecuaciones indicadas en el texto.

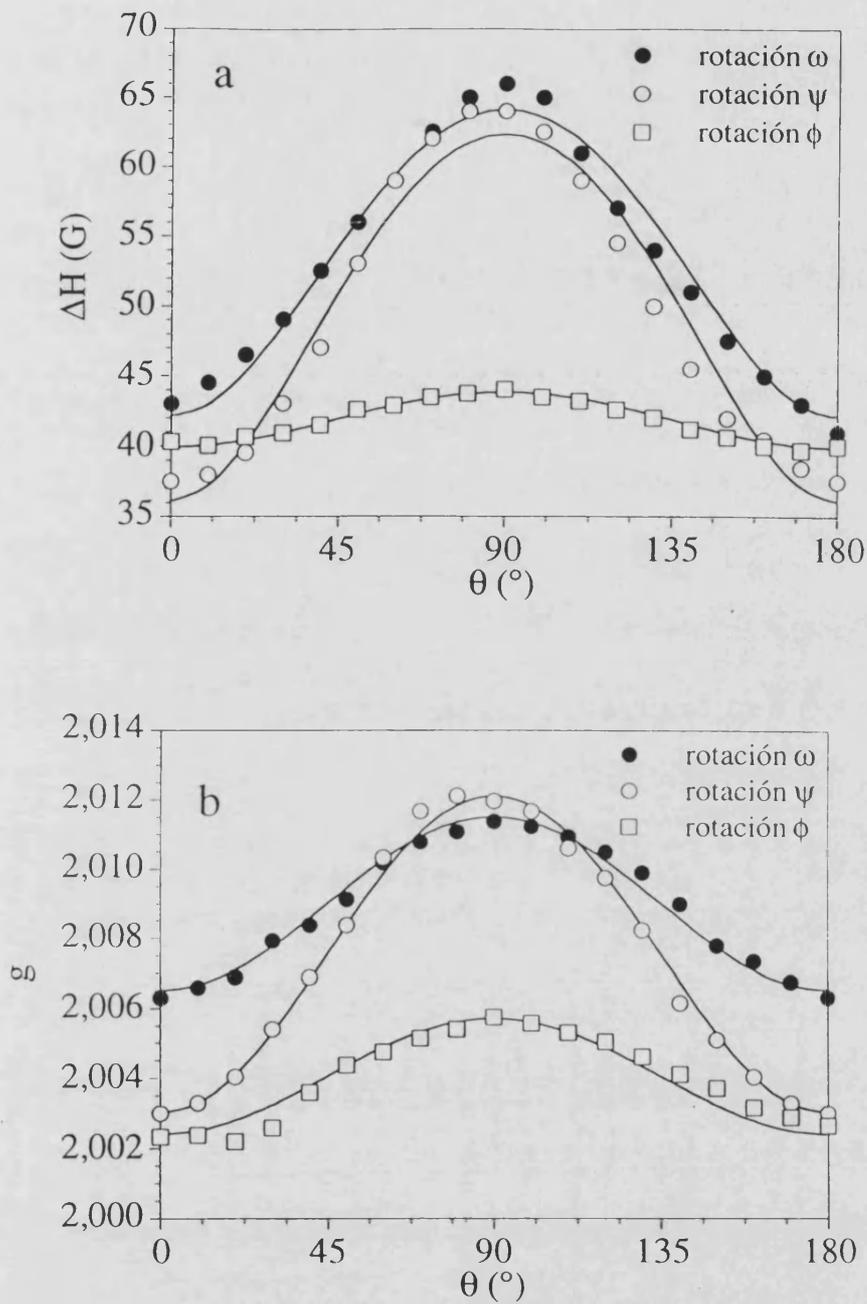


Figura 1.16. Dependencia angular de (a) la anchura de línea (ΔH) y (b) el factor g a temperatura ambiente para la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}]$ para las rotaciones ω , ψ y ϕ . Las líneas continuas son los mejores ajustes obtenidos con las ecuaciones indicadas en el texto.

Podemos ver en las **figuras 1.15 y 1.16**, que no hay gran diferencia entre ambas sales, a pesar de pertenecer a fases diferentes. Si suponemos que las capas de ET tienen simetría axial, podemos ajustar el comportamiento de ΔH y de g con las ecuaciones clásicas⁴⁴:

$$g_{\text{obs}}^2 = g_{\parallel}^2 \sin^2\theta + g_{\perp}^2 \cos^2\theta \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{obs}}^2 = \Delta H_{\parallel}^2 \sin^2\theta + \Delta H_{\perp}^2 \cos^2\theta \quad (3)$$

Los valores encontrados de ΔH y g para los tres ejes de rotación están recopilados en la **tabla 1.13**. Los polianiones $[\text{SiW}_{12}]^{4-}$ y $[\text{BW}_{12}]^{5-}$ son diamagnéticos y por lo tanto, las señales son únicamente debidas a la presencia de los spines localizados en las moléculas de ET. Los valores de g , característicos de las moléculas, son muy parecidos en ambas sales y similares también a los valores encontrados en otras fases α . Sin embargo para la sal de B^{III} la anchura de línea es mayor que para la sal de Si^{IV} (los valores varían entre 36 y 63 G para la sal de B^{III} , y entre 22 y 38 G para la sal de Si^{IV}). Esto sugiere que la dimensionalidad electrónica del primer compuesto es mayor, ya que las velocidades de relajación aumentan con la dimensionalidad efectiva⁴⁵, lo que provoca valores de ΔH mayores.

Tabla 1.13. Parámetros de R.S.E. a temperatura ambiente para los monocristales de los compuestos $\alpha_1\text{-ET}_8[\text{SiW}_{12}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}]$ (valor g y anchura de la señal, ΔH , en Gauss), obtenidos a partir del ajuste de ΔH y g de las ecuaciones 2 y 3 del texto (los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar en el último dígito).

Fase-Anión	$\alpha_1\text{-SiW}_{12}$	$\alpha_2\text{-BW}_{12}$
g_{max}	2.0099(1)	2.0118(1)
g_{med}	2.0059(1)	2.0061(1)
g_{min}	2.0030(1)	2.0027(1)
ΔH_{max}	38(1)	63(1)
ΔH_{med}	26(1)	43(1)
ΔH_{min}	22(1)	36(1)

⁴⁴(a) Day, P.; Kurmoo, M.; Mallah, T.; Marsden, I.R.; Friend, R.H.; Pratt, F.L.; Hayes, W.; Chasseau, D.; Gaultier, J.; Bravic, G.; Ducasse, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722, (b) (a) Sugano, T.; Saito, G.; Kinoshita, M. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 117; (b) Sugano, T.; Saito, G.; Kinoshita, M. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 6554.

⁴⁵Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo M. H. *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Grimes, R. N. Ed.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.

En cada sal los valores de ΔH encontrados para las rotaciones en las que el campo magnético H_0 está en el plano ac , son muy parecidos, indicando que la anisotropía en este plano es muy pequeña, como es de esperar por la estructura cristalina.

La variación térmica de ΔH y g se ha medido en el intervalo de temperaturas 4.2-300 K, manteniendo el campo magnético paralelo al enlace C=C central de las moléculas de ET (paralelo al eje b , por tanto). Al descender la temperatura ΔH disminuye suavemente y de forma constante (a una velocidad aproximada de 0.04 G/K), hasta una temperatura de 100 K. Por debajo de 100 K el descenso de ΔH es mucho más rápido, hasta que alcanza un valor de aproximadamente 10 G a 4.2 K, donde comienza a aparecer la componente de Curie. Los factores g permanecen prácticamente constantes en el intervalo de temperaturas estudiado (ver figura 1.17).

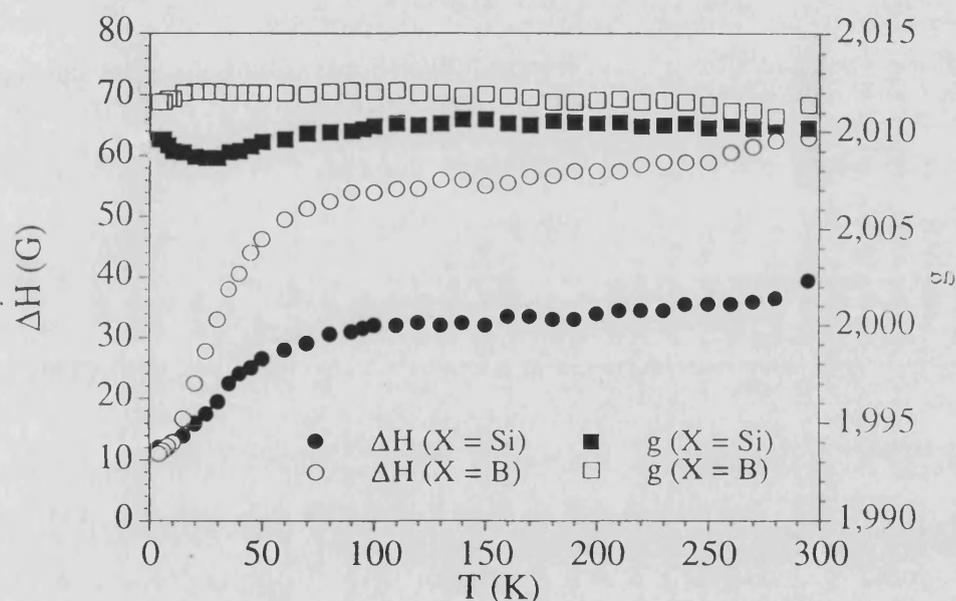


Figura 1.17. Dependencia de la anchura de la señal y del factor g con la temperatura, para las sales $ET_8[XW_{12}]$.

No se observa ninguna señal o estructura hiperfina debida al ^{183}W ($I = 1/2$, 14.3% de abundancia), lo que corrobora que los polianiones no están reducidos y que son diamagnéticos. En cuanto a la intensidad de las señales, se observa que ésta aumenta al descender la temperatura y a bajas temperaturas se ajusta aproximadamente a una ley de Curie, mientras que a más altas temperaturas es indicativa de interacciones antiferromagnéticas. De hecho, la susceptibilidad de spin calculada a partir de los espectros de R.S.E., sigue el mismo comportamiento que la susceptibilidad estática (ver figura 1.18).

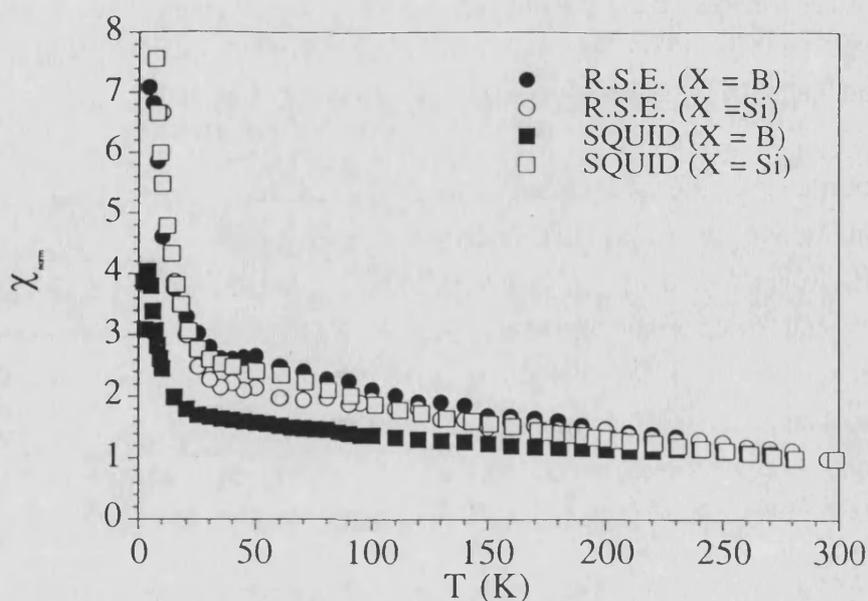


Figura 1.18. Variación térmica de la susceptibilidad normalizada, χ_{norm} , obtenida a partir de las medidas magnéticas realizadas con el susceptómetro SQUID y a partir de la integración de la señal de R.S.E. para las sales $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$.

2.5.2.- Sales $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$ ($\text{X} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ y Fe^{III})

Para las sales radicales de fórmula α_1 y α_2 - $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$ con metales paramagnéticos en el hueco tetraédrico del anión de Keggin ($\text{X} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ y Fe^{III}), el producto $\chi_m T$ desciende de manera continua al descender la temperatura, de forma similar al comportamiento que se observaba para las sales del apartado I, aproximándose a bajas temperaturas al valor del ion magnético correspondiente en cada caso (ver **figura 1.19**).

Este hecho sugiere que el momento magnético de estas sales corresponde simplemente a la suma de las contribuciones de los aniones magnéticos de Keggin y de la subred orgánica, lo que quiere decir que ambas subredes no interactúan de forma apreciable, a pesar de la existencia de contactos cortos entre las capas orgánica e inorgánica. Podemos comprobar esta afirmación restando al momento magnético de las sales radicales el del polianión correspondiente. Así, vemos que la contribución de la subred orgánica en estas sales es muy parecida a la que se obtenía para las sales diamagnéticas del apartado anterior, es decir, que las moléculas de ET se encuentran acopladas antiferromagnéticamente, sin que influya la presencia de polianiones magnéticos (ver **figura 1.20**). En la **figura 1.19** se puede observar además que, para una sal dada, el comportamiento magnético es el mismo en las fases α_1 y α_2 .

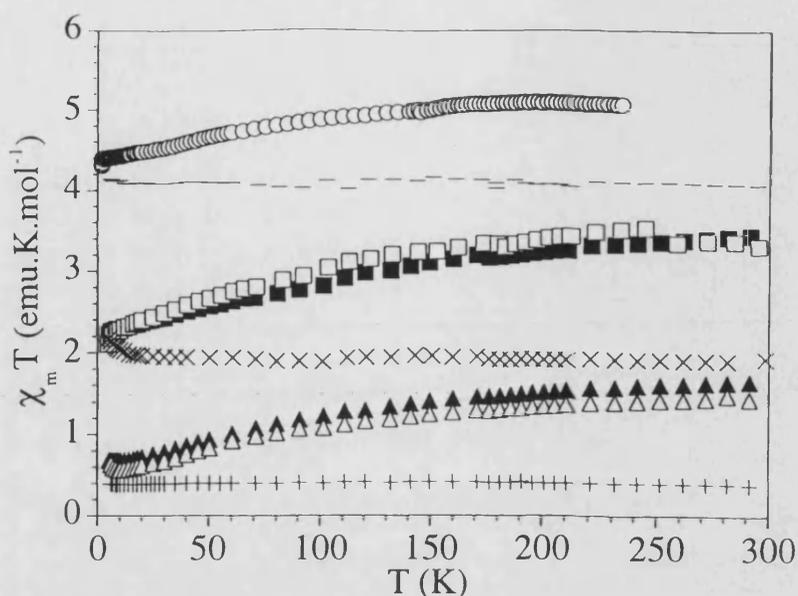


Figura 1.19. Variación del producto $\chi_m T$ en función de T para las sales radicales $ET_8[XW_{12}]$ (fase- $X = \alpha_1\text{-Cu}^{\text{II}}$ (triángulos negros), $\alpha_2\text{-Cu}^{\text{II}}$ (triángulos blancos), $\alpha_1\text{-Co}^{\text{II}}$ (cuadrados negros), $\alpha_2\text{-Co}^{\text{II}}$ (cuadrados blancos) y $\alpha_1\text{-Fe}^{\text{III}}$ (círculos blancos). y para las sales de TBA de los correspondientes aniones $[XW_{12}]$ ($X = \text{Cu}^{\text{II}}$ (cruces), $X = \text{Co}^{\text{II}}$ (aspas) y $X = \text{Fe}^{\text{III}}$ (líneas)

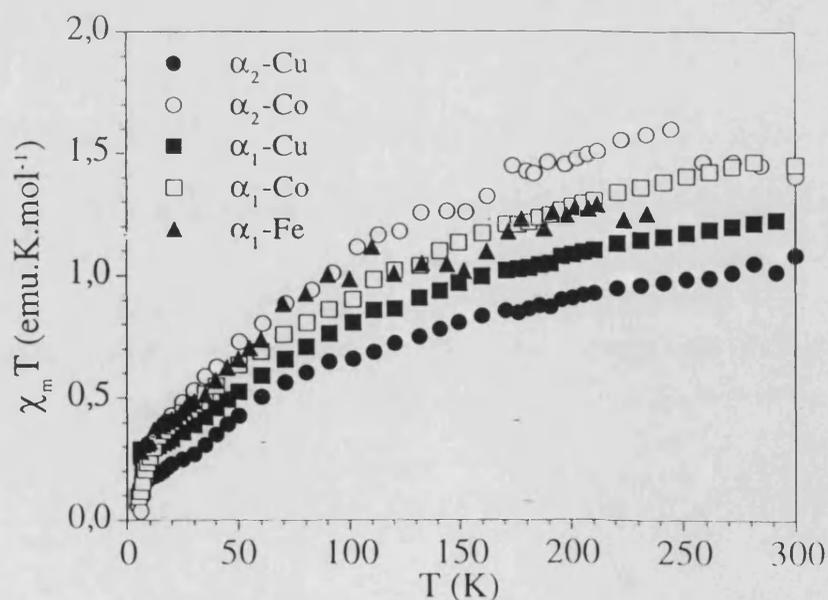


Figura 1.20. Variación del producto $\chi_m T$ en función de T para la subred orgánica de las sales $ET_8[XW_{12}]$ con aniones paramagnéticos.

Los espectros R.S.E. a temperatura ambiente sobre monocristal de las sales α_1 y $\alpha_2\text{-}ET_8[XW_{12}]$ ($X = \text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} y Fe^{III}), muestran anchuras de línea mayores que las

que tenían las sales α_1 -ET₈[SiW₁₂] y α_2 -ET₈[BW₁₂] (véase la **tabla 1.14**). Los valores de g sin embargo, son bastante parecidos.

Tabla 1.14. Parámetros de R.S.E. a temperatura ambiente para los monocristales de los compuestos α_1 y α_2 -ET₈[XW₁₂] ($X = \text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} y Fe^{III}) (valor de g y anchura de la señal, ΔH , en Gauss). Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar en el último dígito.

Fase-Anión	α_1 -CoW ₁₂	α_1 -CuW ₁₂	α_2 -CoW ₁₂	α_2 -FeW ₁₂
g_{max}	2.0082(1)	2.0100(1)	2.0072(1)	2.0114(2)
g_{med}	2.0059(1)	2.0049(1)	2.0052(1)	2.0031(2)
g_{min}	-	-	2.0027(1)	-
ΔH_{max}	95(1)	94(1)	83(1)	87(1)
ΔH_{med}	80(1)	76(1)	73(1)	62(1)
ΔH_{min}	-	-	53(1)	-

Las variaciones angulares de ΔH y g también son similares a las de las sales con polianiones diamagnéticos, obteniéndose los valores máximos de estos parámetros con el campo magnético paralelo al eje b . El parámetro g no se ha podido ajustar a una ecuación del tipo (2) como ocurrió con las sales con polianiones diamagnéticos, lo que sugiere que la señal a temperatura ambiente de estas sales está formada por la superposición de la señal de los radicales ET y la de los metales paramagnéticos. Esta superposición desaparece a bajas temperaturas cuando las señales de los centros paramagnéticos se hacen más intensas, de manera que para algunas orientaciones son visibles las señales de ambas subredes, lo que prueba la ausencia de acoplamientos magnéticos entre las mismas. Este resultado se pone claramente en evidencia en el caso de la sal α_1 -ET₈[CuW₁₂] donde incluso se observa la estructura hiperfina del ion Cu^{II} (ver **figura 1.21**).

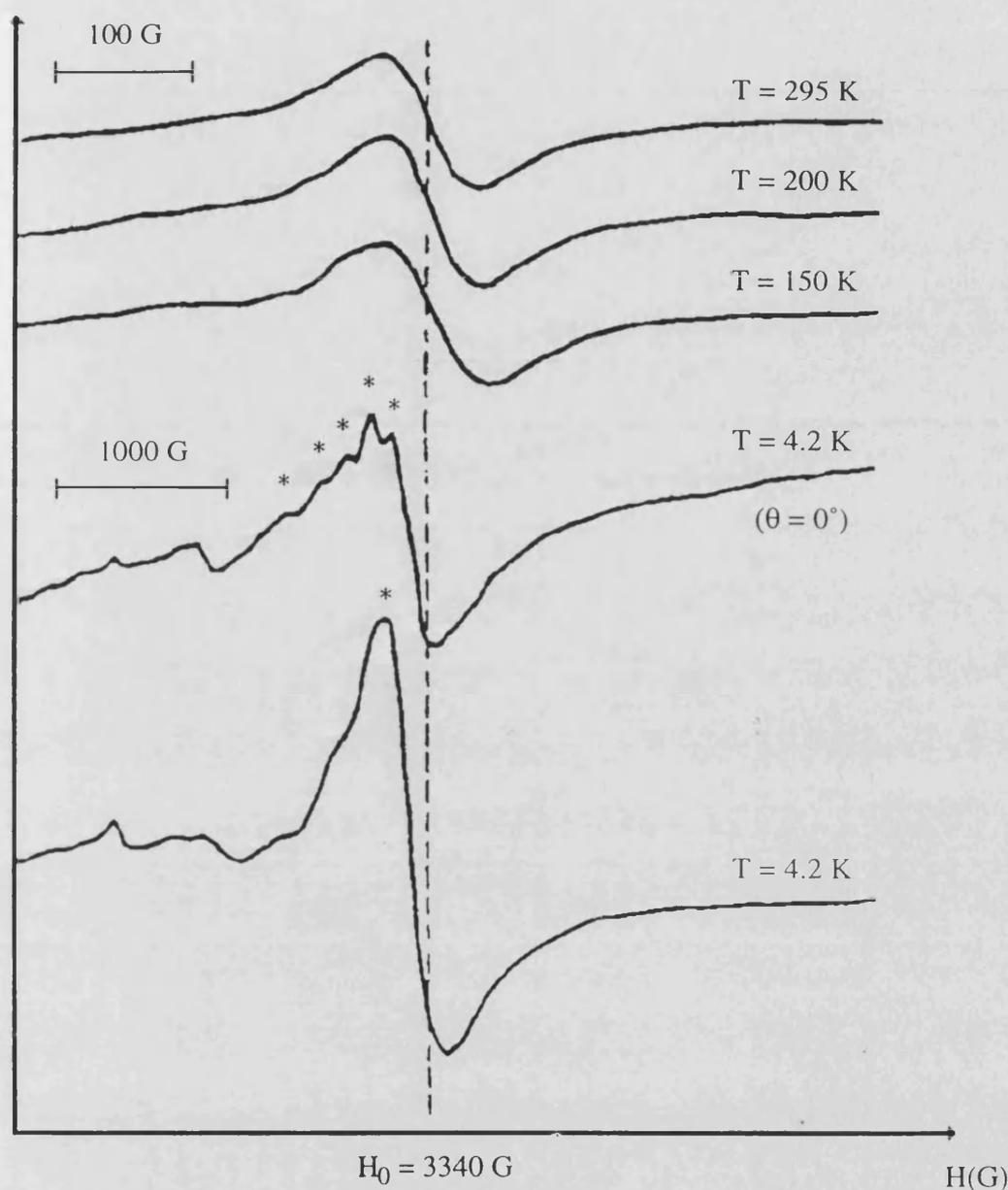


Figura 1.21. Espectro de R.S.E. de la sal α_1 -ET₈[CuW₁₂] a diferentes temperaturas. Los asteriscos indican las señales debidas a los centros magnéticos de los polianiones.

La independencia de las dos subredes de spin también puede ponerse de manifiesto a través de un estudio de la variación térmica de ΔH y g (**figura 1.22**). Se puede observar que para las tres sales, ΔH permanece casi constante a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas aumenta rápidamente. Tanto la temperatura a la cual ΔH comienza a aumentar como la amplitud del ensanchamiento dependen del metal paramagnético del polianión. Para la sal con Cu^{II}, el ensanchamiento de la señal comienza a 160 K, llegando ΔH a 327 G a 4.2 K. Sin embargo, para las sales con Co^{II} y Fe^{III}, el ensanchamiento comienza más tarde (a 70 y 50 K respectivamente) y alcanza valores más pequeños que para el Cu^{II}: 190 y 126 G respectivamente a 4.2 K (**figura 1.22a**).

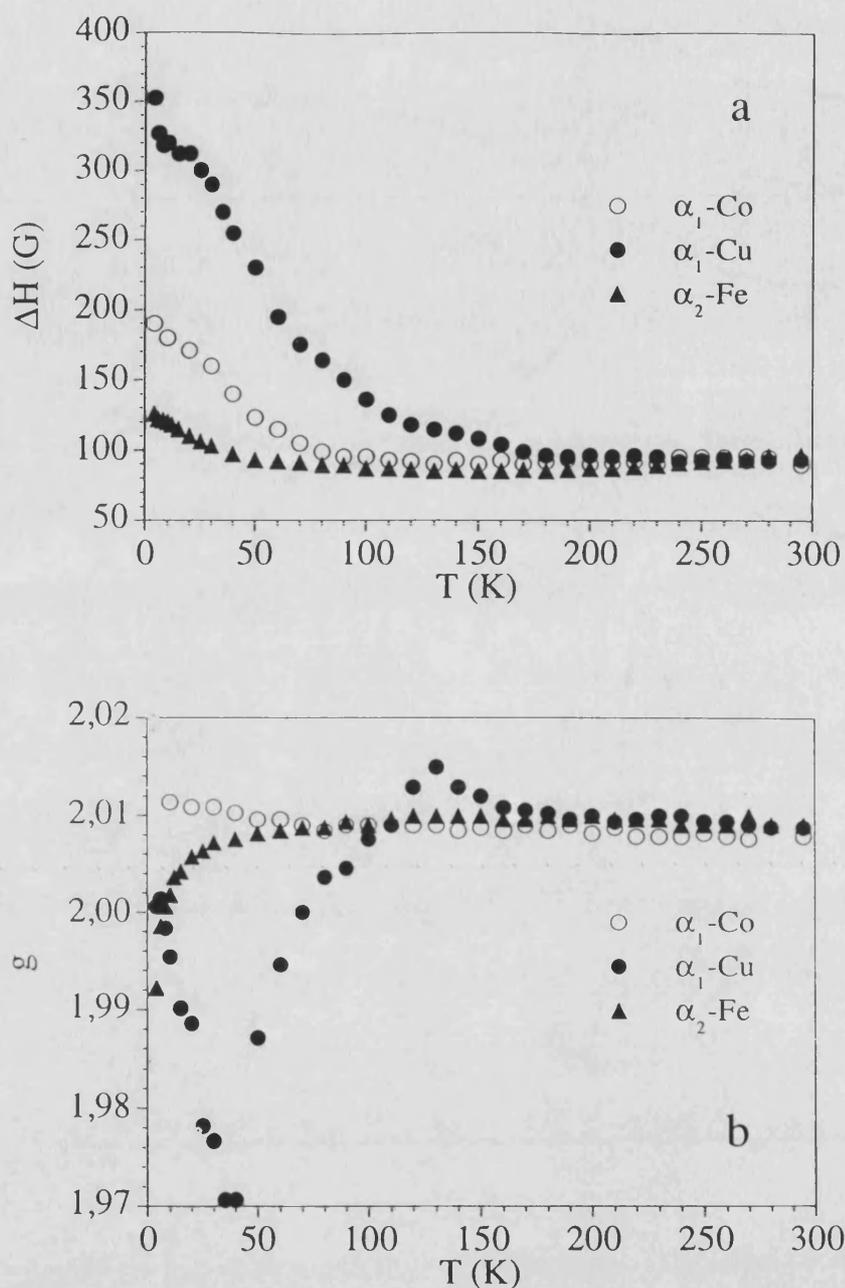


Figura 1.22. Dependencia de la anchura de la señal (a) y del factor g (b) con la temperatura para las sales $ET_8[XW_{12}]$.

En cuanto al factor g , también muestra una dependencia de la temperatura muy fuerte. Para la sal que contiene Co^{II} , g aumenta a temperaturas por debajo de 70 K, mientras que para la sal con Fe^{III} , g disminuye por debajo de 50 K. Para la sal con Cu^{II} , g tiene un comportamiento más complejo: por debajo de 160 K g aumenta y alcanza un máximo a 130 K, después desciende hasta un mínimo a 35 K, tras lo cual vuelve a aumentar. Estos comportamientos reflejan el aumento progresivo de la intensidad de las señales de los metales de transición, que empiezan a aparecer a bajas temperaturas. A

temperatura ambiente la señal debida a los radicales orgánicos es mucho más intensa, mientras que a bajas temperaturas la situación se invierte debido a las interacciones antiferromagnéticas en la subred orgánica. Esto concuerda con las medidas de susceptibilidad estática que a bajas temperaturas indican que el momento magnético procede casi íntegramente de la contribución paramagnética de la subred inorgánica.

Vistas las propiedades magnéticas de las sales de fórmula α_1 y α_2 - $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$, concluimos que no existen interacciones detectables entre las dos subredes magnéticas. Una posible explicación de la falta de interacciones, a pesar de las distancias cortas entre las subredes orgánica e inorgánica, puede consistir en que los centros metálicos paramagnéticos están muy bien aislados al encontrarse en la cavidad tetraédrica central de los aniones de Keggin. Por esta razón se sintetizaron sales radicales con polianiones que contienen metales magnéticos en su superficie.

2.6- PROPIEDADES MAGNETICAS DE LAS SALES α_2 - $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$ ($\text{XM}_{11}\text{Z} = \text{PW}_{11}\text{Zn}^{\text{II}}, \text{PW}_{11}\text{Cu}^{\text{II}}, \text{PW}_{11}\text{Ni}^{\text{II}}, \text{PW}_{11}\text{Co}^{\text{II}}, \text{SiW}_{11}\text{Cr}^{\text{III}}$ y $\text{SiMo}_{11}\text{Fe}^{\text{III}}$) Y α_3 - $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Mn}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$)

Comenzaremos por presentar los resultados obtenidos en el compuesto α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$, que contiene un polianión diamagnético, con el fin de determinar la contribución magnética de la subred orgánica. En segundo lugar nos ocuparemos de los derivados de esta fase estructural que contienen los polianiones paramagnéticos $\text{PW}_{11}\text{Cu}^{\text{II}}, \text{PW}_{11}\text{Ni}^{\text{II}}, \text{PW}_{11}\text{Co}^{\text{II}}, \text{SiW}_{11}\text{Cr}^{\text{III}}$ y $\text{SiW}_{11}\text{Fe}^{\text{III}}$. Por último, abordaremos el estudio magnético de los dos derivados que cristalizan en la fase α_3 : $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Mn}]$ y $\text{ET}_8[\text{PMo}_{11}\text{Mn}]$.

2.6.1- La sal α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$

En las figuras 1.23 y 1.24 se representa la variación térmica de la susceptibilidad magnética molar χ_m y del producto $\chi_m T$ para la sal α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$. El comportamiento es muy similar al observado en las sales radicales anteriores (que contienen aniones diamagnéticos del tipo XW_{12} ; $\text{X} = 2(\text{H}^+), \text{B}^{\text{III}}$ y Si^{IV}). Así, los datos de susceptibilidad muestran un hombro alrededor de 60 K, y el producto $\chi_m T$ frente a T disminuye progresivamente a medida que T disminuye. Esto era lo esperado si tenemos en cuenta que la estructura de la parte orgánica se ha mantenido inalterada al cambiar el polianión de Keggin XW_{12} por uno monosustituido del tipo XW_{11}Z .

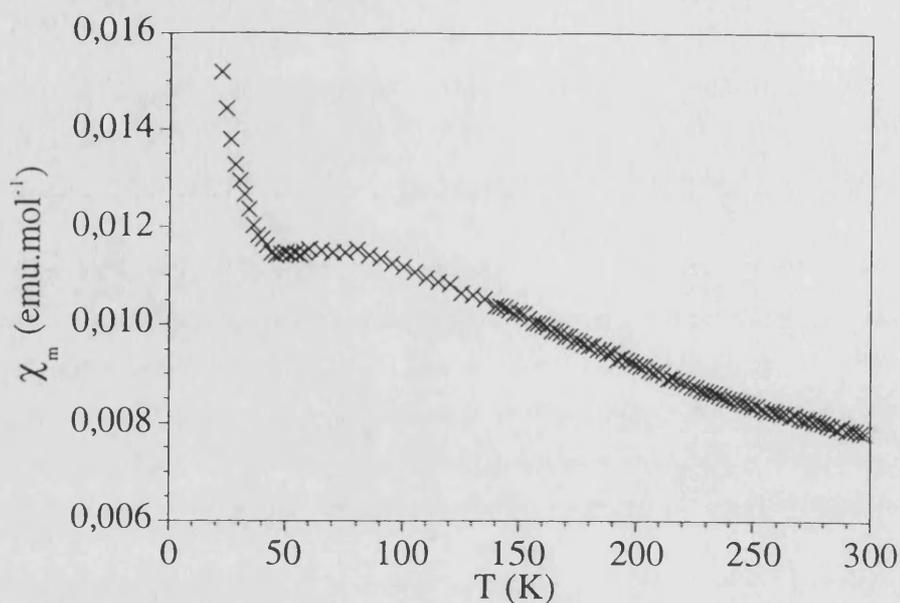


Figura 1.23. Variación térmica de la susceptibilidad magnética molar χ_m para la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$.

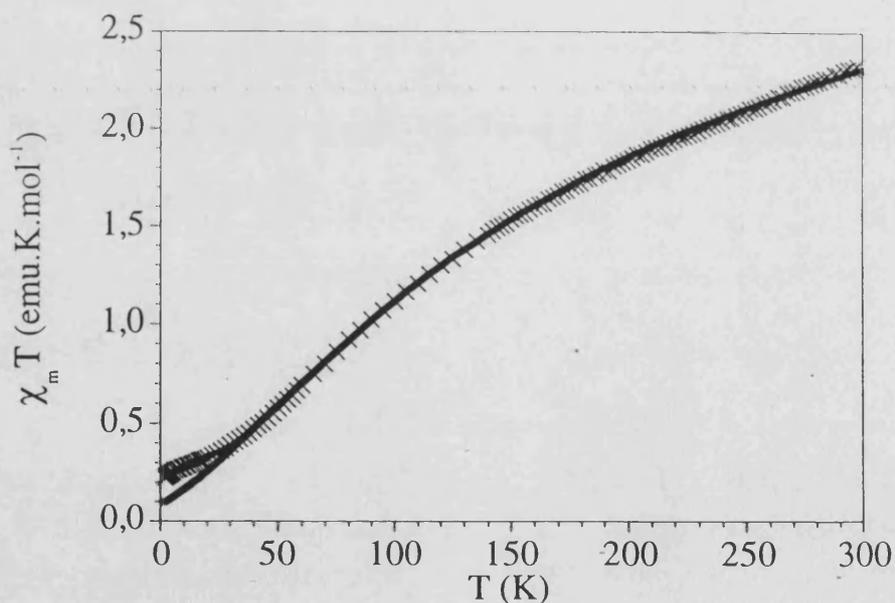


Figura 1.24. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$.

Para analizar cuantitativamente los resultados magnéticos se procede en primer lugar a restar a la susceptibilidad experimental una contribución paramagnética del tipo Curie, al igual que se hizo en las sales con polianiones de tipo XW_{12} , de manera que los datos corregidos presenten a bajas temperaturas el comportamiento esperado para una cadena de Heisenberg antiferromagnética. La susceptibilidad corregida se representa en la **figura 1.25** junto con el mejor ajuste obtenido a partir de un modelo análogo al

propuesto en las sales XW_{12} (ecuación 1) que considera una contribución del tipo cadena de spines $S = 1/2$ con un acoplamiento antiferromagnético J_1 para las cadenas regulares, y otra del tipo dímero con una separación singlete-triplete J_2 para las cadenas dimerizadas de valencia mixta.

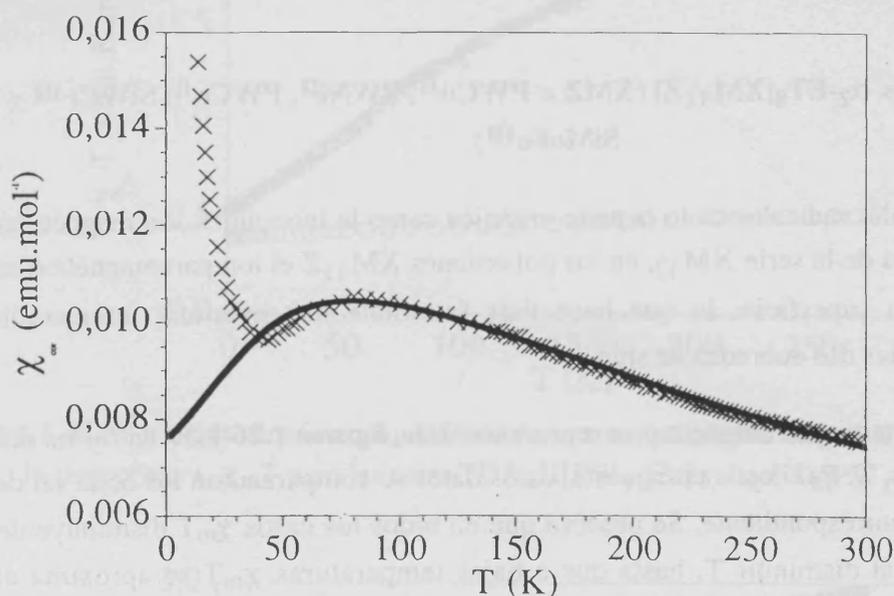


Figura 1.25. Variación de la susceptibilidad corregida, χ_{cor} , en función de la temperatura para la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$. La línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación indicada en el texto.

Para temperaturas superiores a unos 30 K, el acuerdo entre los datos experimentales corregidos y el modelo teórico es satisfactorio si se supone que las cadenas regulares están totalmente ionizadas (de manera que cada una de las 4 moléculas de ET presentes tiene un electrón desapareado); de este modo, la carga restante (+1) quedaría distribuida sobre las 4 moléculas de ET pertenecientes a la cadena dimerizada⁴⁶. Los parámetros de acoplamiento magnético encontrados ($J_1 = -71 \text{ cm}^{-1}$ y $J_2 = -280 \text{ cm}^{-1}$) son similares a los encontrados en las sales XW_{12} y se resumen en la **tabla 1.15**.

Para temperaturas inferiores a 30 K, la corrección paramagnética aplicada a la susceptibilidad experimental (correspondiente a un valor para la constante de Curie de $C = 0.08 \text{ emu.K.mol}^{-1}$) parece ser insuficiente ya que la susceptibilidad diverge y se aleja del comportamiento teórico esperado. Esta discrepancia también se puede observar en la curva de $\chi_m T$ vs. T. Así, por debajo de 30 K, el momento magnético experimental se sitúa claramente por encima de las predicciones teóricas. Las observaciones

⁴⁶Nótese que esta distribución no homogénea de las cargas es similar a la propuesta para la serie $\text{ET}_8[\text{XW}_{12}]$ en la cual se suponía que las moléculas de la cadena eclipsada estaban prácticamente cargadas, mientras que las de la cadena dimerizada eran casi neutras.

anteriores podrían indicar que el sistema magnético de la componente orgánica no es tan simple como el que se ha supuesto desde un principio. De hecho, el tratar los dos tipos de cadenas de forma independiente es sólo una aproximación ya que i) las integrales de transferencia indican que el sistema tiene un fuerte carácter bidimensional⁴⁷, y ii) el modelo teórico no ha considerado la deslocalización electrónica.

2.6.2- Las Sales α_2 -ET₈[XM₁₁Z] (XMZ = PWCu^{II}, PWNi^{II}, PWCo^{II}, SiWCr^{III} y SiMoFe^{III})

En estas sales radicales tanto la parte orgánica como la inorgánica son magnéticas pero, a diferencia de la serie XM₁₂, en los polianiones XM₁₁Z el ion paramagnético se encuentra en su superficie, lo que hace más favorable una eventual interacción magnética entre las dos subredes de spin.

Su comportamiento magnético se representa en la **figuras 1.26-1.30** en forma del producto $\chi_m T$ vs. T. Para cada compuesto, estos datos se comparan con los de la sal de TBA del anión correspondiente. Se observa que en todos los casos $\chi_m T$ disminuye de forma continua al disminuir T, hasta que a bajas temperaturas $\chi_m T$ se aproxima al comportamiento de la sal de TBA del anión magnético.

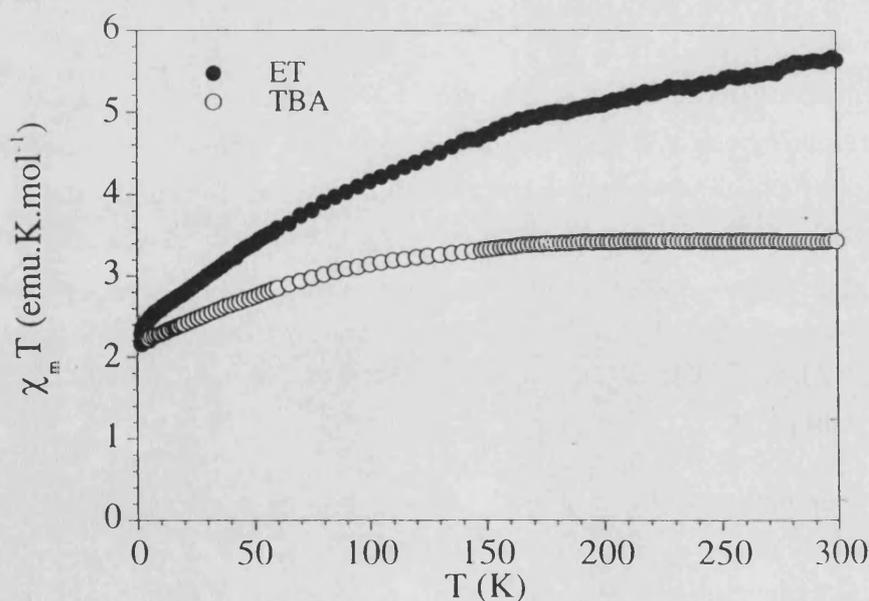


Figura 1.26. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales TBA₄H[PW₁₁Co] y α_2 -ET₈[PW₁₁Co].

⁴⁷Gómez-García, C.J.; Giménez-Saiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Le Magueres, P.; Ouahab, L.; Ducasse, L.; Sourisseau, C.; Delhaes, P. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 4139.

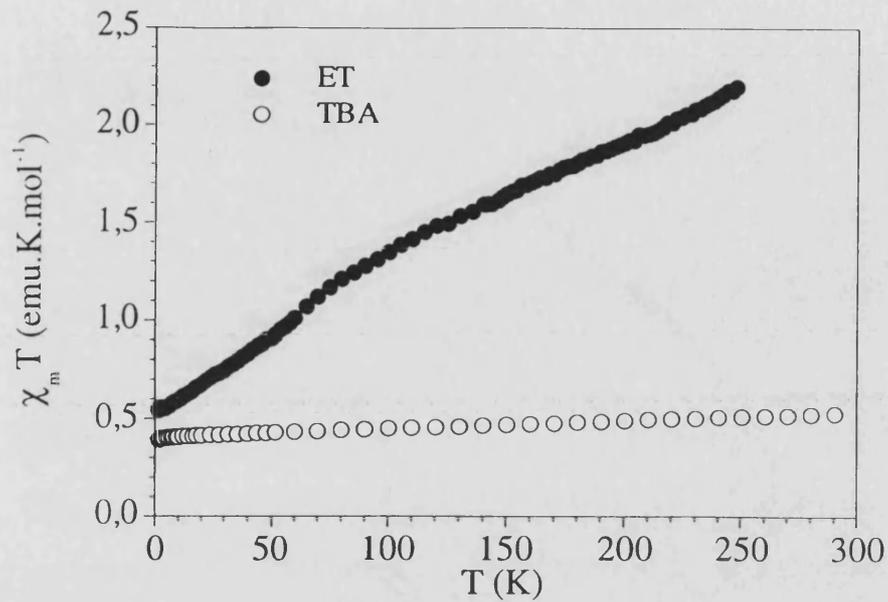


Figura 1.27. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Cu}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Cu}]$.

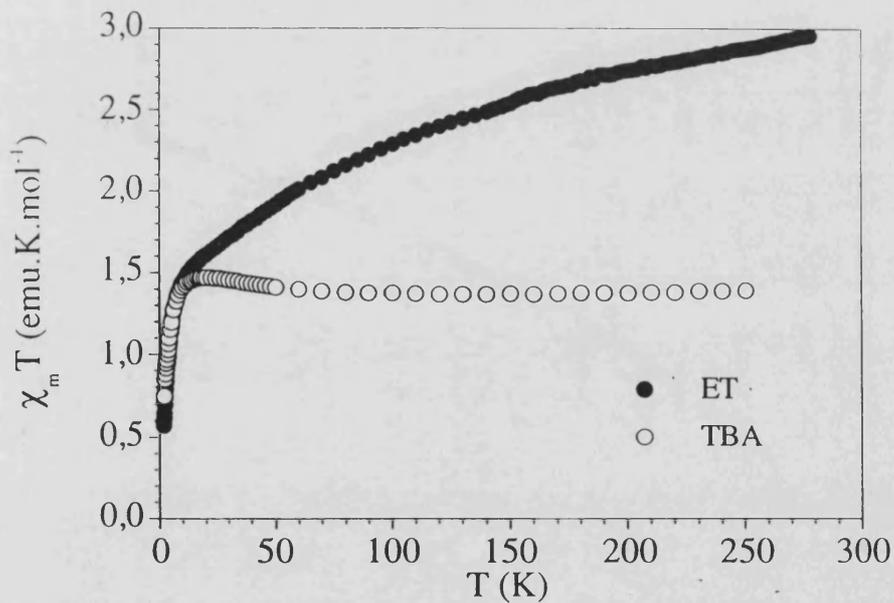


Figura 1.28. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Ni}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Ni}]$.

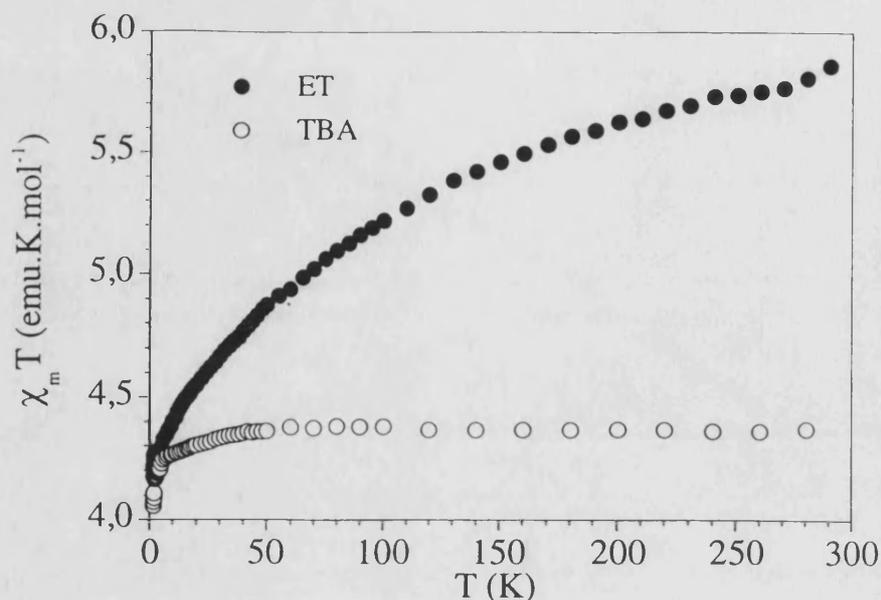


Figura 1.29. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales $TBA_4H[SiMo_{11}Fe]$ y $\alpha_2-ET_8[SiMo_{11}Fe]$.

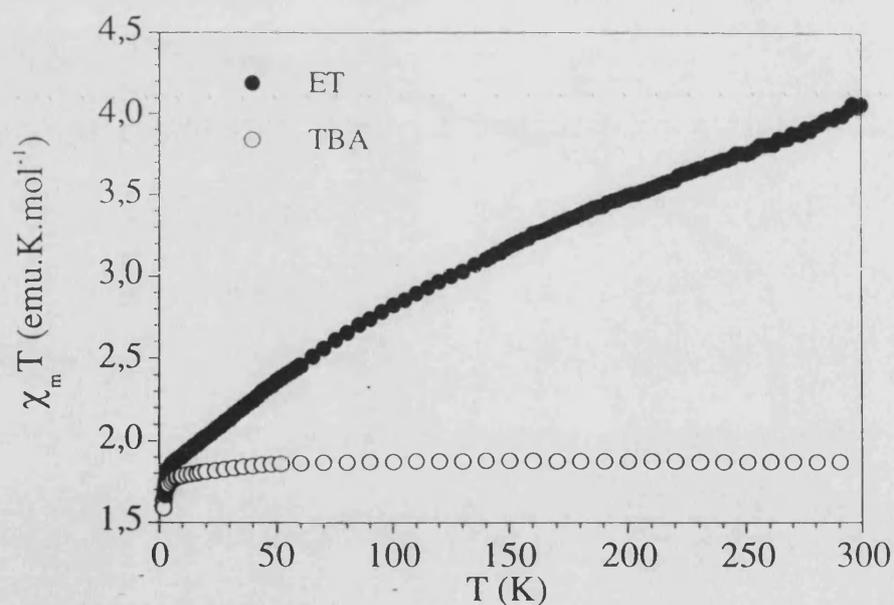


Figura 1.30. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales $TBA_4H[SiW_{11}Cr]$ y $\alpha_2-ET_8[SiW_{11}Cr]$.

Este resultado sugiere que, a pesar de haber aproximado las dos subredes magnéticas, éstas se siguen comportando de forma independiente sin interactuar de forma significativa. Así, si al comportamiento de la sal radical le restamos la contribución de la parte inorgánica, las curvas resultantes siguen el mismo comportamiento que el observado en la sal de $[PW_{11}Zn]$ (figuras 1.31-1.35), y se

pueden ajustar con el mismo modelo para dar una distribución electrónica⁴⁸ y unos parámetros magnéticos J_1 y J_2 muy parecidos a los encontrados en la sal de $[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$ (tabla 1.15), lo que demuestra que la presencia de los polianiones magnéticos no afecta al comportamiento de la subred orgánica.

Tabla 1.15. Parámetros de acoplamiento magnético encontrados para las sales α_2 y α_3 - $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$.

Fase-Anión	C (emu/mol)	n_{cadena}	$-J_1$ (cm^{-1})	$n_{\text{dímero}}$	$-J_2$ (cm^{-1})
α_2 - PW_{11}Zn	0.080	4	72	1	280
α_2 - PW_{11}Co	0.214	4	84	1	350
α_2 - PW_{11}Cu	0.130	4	84	1	350
α_2 - PW_{11}Ni	0.160	4	70	1	350
α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Fe}$	0	4	84	1	350
α_2 - SiW_{11}Cr	0.100	4	70	1	350
α_3 - PMo_{11}Mn	0	4	90	1	350
α_3 - PW_{11}Mn	0.100	4	84	1	280

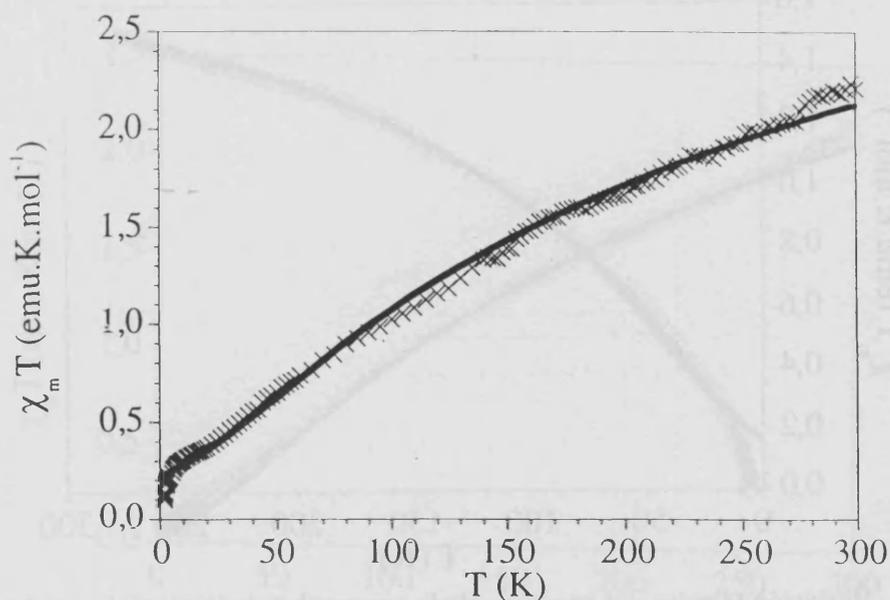


Figura 1.31. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ correspondiente a la subred orgánica para la sal α_2 - $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Co}]$.

La línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación indicada en el texto.

⁴⁸Debemos señalar que en las sales de esta serie la carga del polianión es la misma (-5), lo que debería conducir a una distribución electrónica similar sobre las moléculas de ET en todos los casos (5 cargas positivas distribuidas entre 8 moléculas de ET).

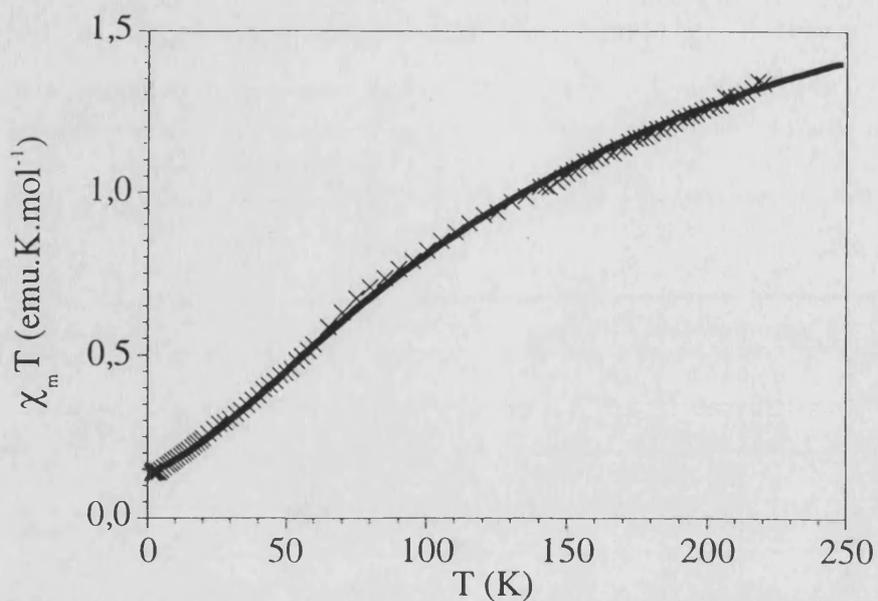


Figura 1.32. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ correspondiente a la subred orgánica para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁Cu]. La línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación indicada en el texto.

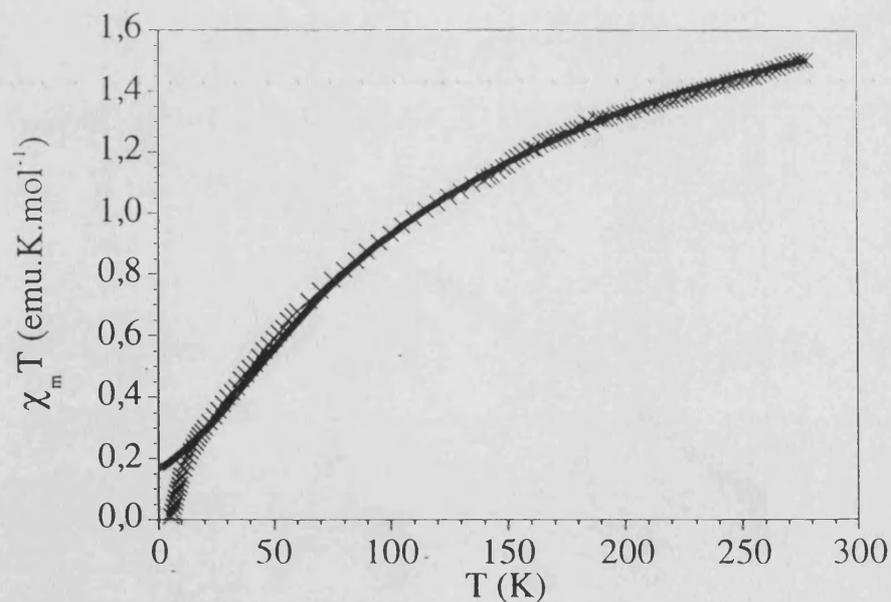


Figura 1.33. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ correspondiente a la subred orgánica para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁Ni]. La línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación indicada en el texto.

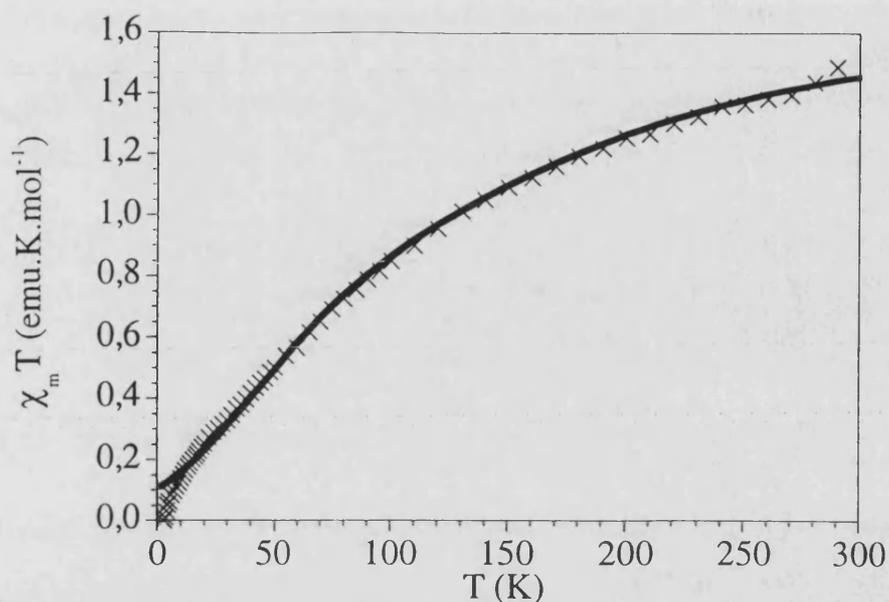


Figura 1.34. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ correspondiente a la subred orgánica para la sal α_2 -ET₈[SiMo₁₁Fe]. La línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación indicada en el texto.

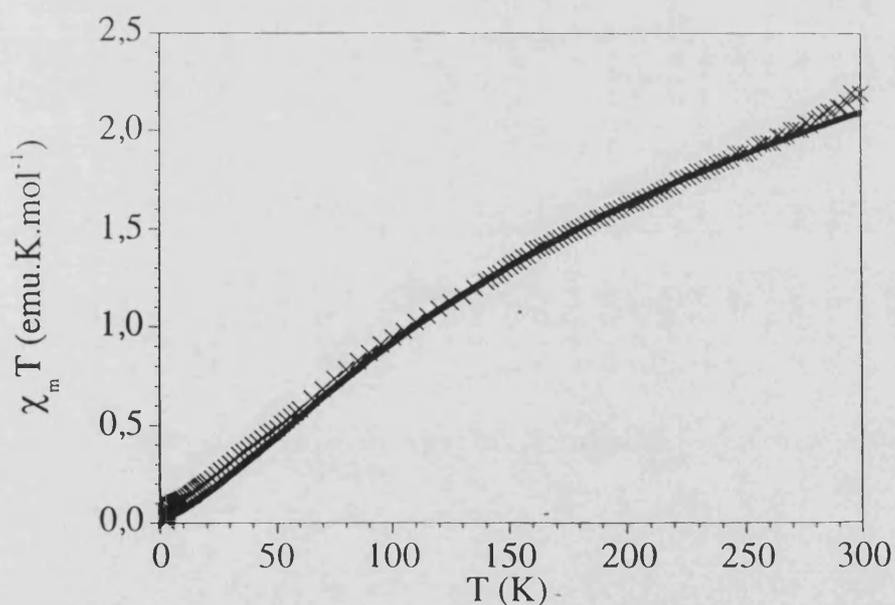


Figura 1.35. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ correspondiente a la subred orgánica para la sal α_2 -ET₈[SiW₁₁Cr]. La línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación indicada en el texto.

La ausencia de interacción entre las dos subredes se ha podido confirmar a partir de los resultados de espectroscopia de R.S.E. En las **figuras 1.36-1.39** se comparan los espectros a bajas temperaturas de las sales de ET y de las sales de TBA. En todos los casos estudiados los espectros de las sales de ET presentan la señal correspondiente al radical orgánico (con una anchura comprendida entre 25 y 40 G y un valor de g próximo a 2, ver **tabla 1.16**), junto con señales más anchas correspondientes al centro metálico que en algunos casos presentan estructuras hiperfinas (véase por ejemplo la sal de Cu^{II}). Para un sistema que presente interacciones magnéticas de canje de magnitud comparable o superior a la frecuencia de microondas utilizada en la resonancia (0.3 cm^{-1} para la banda X), se debe esperar un promediado de las señales de R.S.E. (exchange narrowing)⁴⁹. El hecho de que en nuestros sistemas este efecto no se observe, es una prueba concluyente de la independencia magnética entre las dos subredes de spin.

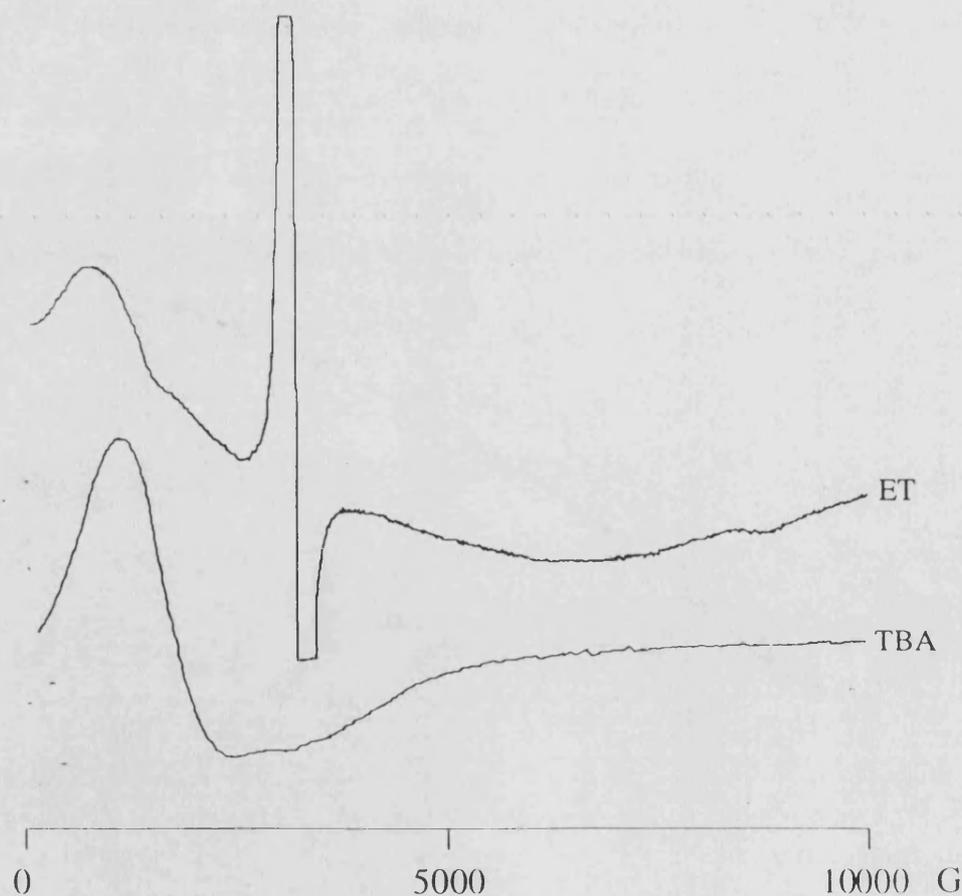


Figura 1.36. Espectros R.S.E. a 4.2 K de las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Co}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Co}]$.

⁴⁹Bencini, A., Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer Verlag, Berlin, 1990

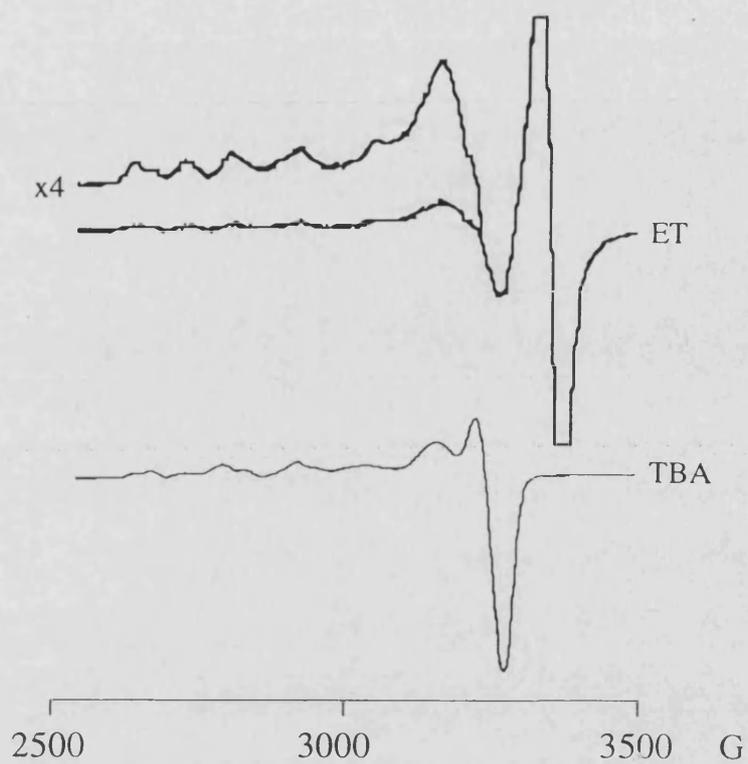


Figura 1.37. Espectros R.S.E. a 4.2 K de las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Cu}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Cu}]$.

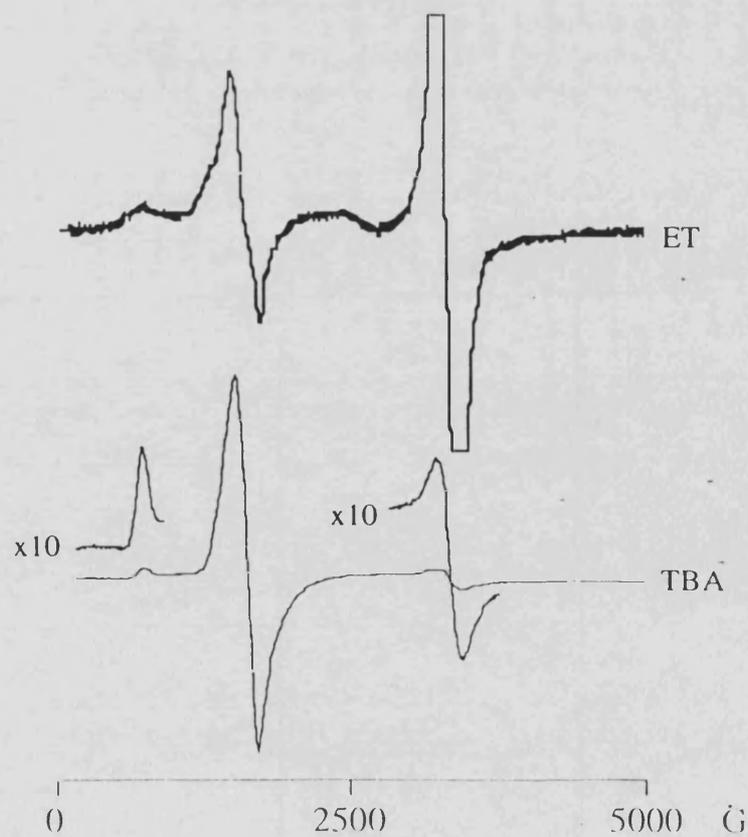


Figura 1.38. Espectros R.S.E. a 4.2 K de las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{SiMo}_{11}\text{Fe}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{SiMo}_{11}\text{Fe}]$.

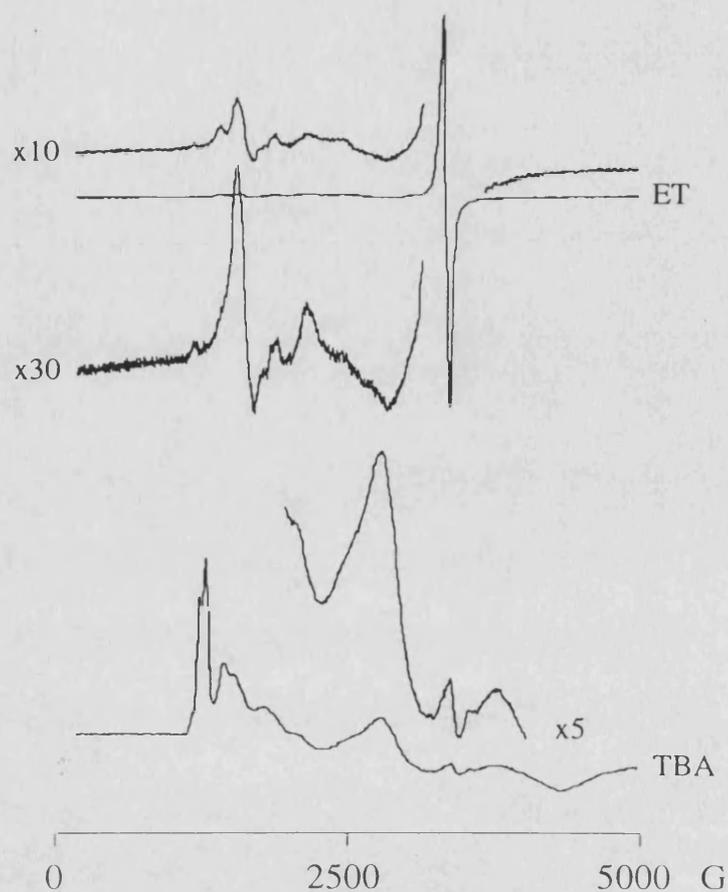


Figura 1.39. Espectros de R.S.E. a 4.2 K de las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{SiW}_{11}\text{Cr}]$ y $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{SiW}_{11}\text{Cr}]$.

Tabla 1.16. Parámetros de R.S.E. a 4.2 K (valores de g y anchura de la señal, ΔH) del radical ET en las sales α_2 y $\alpha_3\text{-ET}_8[\text{XM}_{11}\text{Z}]$.

Fase-Anión	ΔH (G)	g
$\alpha_2\text{-PW}_{11}\text{Co}$	33.8	2.0060
$\alpha_2\text{-PW}_{11}\text{Cu}$	37.5	2.0084
$\alpha_2\text{-SiMo}_{11}\text{Fe}$	42.1	2.0043
$\alpha_2\text{-SiW}_{11}\text{Cr}$	34.9	2.0038
$\alpha_3\text{-PW}_{11}\text{Mn}$	25.8	2.0060
$\alpha_3\text{-PMo}_{11}\text{Mn}$	29.3	2.0043

2.6.3- Las sales α_3 -ET₈[PM₁₁Mn^{II}] (M = W, Mo)

Desde el punto de vista estructural, la diferencia principal de la fase α_3 con la fase anterior (α_2) es que los aniones de Keggin ya no se encuentran aislados en la estructura sino formando cadenas a través de un oxígeno puente que une al heteroátomo magnético (Mn^{II}) de una unidad con el átomo constituyente (M = W, Mo) de la unidad vecina. Este cambio estructural en la componente inorgánica no parece afectar apreciablemente a la componente orgánica que mantiene sus características relevantes (desde el punto de vista electrónico) al pasar de una fase a la otra.

El comportamiento magnético de la sal radical que contiene el anión PW₁₁Mn se muestra en la **figura 1.40** y se compara con la sal de TBA de este anión. A primera vista, se observa el comportamiento típico encontrado en todas las sales anteriores: El producto $\chi_m T$ disminuye al disminuir T y se aproxima a bajas temperaturas (por debajo de 20 K) al comportamiento del anión de Mn^{II}. Este resultado indicaría que, como en los casos anteriores, ambas subredes magnéticas son independientes. De hecho, los datos magnéticos por encima de 20 K se pueden ajustar, una vez eliminada la contribución procedente de la componente inorgánica, con los parámetros encontrados en las sales radicales anteriores (ver **tabla 1.15**). Sin embargo, el hecho de que por debajo de 20 K el momento magnético de la sal de ET se sitúe por debajo del de la sal de TBA (**figura 1.42**) podría indicar la presencia de un acoplamiento antiferromagnético entre iones Mn^{II} vecinos que, aunque débil, es detectable.

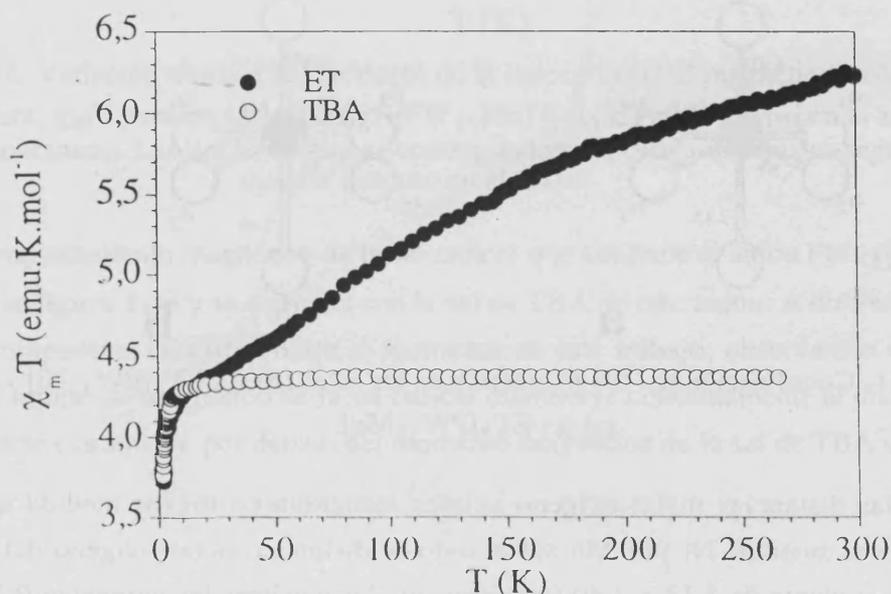


Figura 1.40. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales TBA₄H[PW₁₁Mn] y α_3 -ET₈[PW₁₁Mn].

Es interesante discutir con un poco más de atención este resultado antes de echar las campanas al vuelo para decir que los electrones deslocalizados de la parte orgánica producen un acoplamiento de los iones Mn^{II} a través de un mecanismo de interacción indirecta de canje del tipo RKKY. Un mecanismo alternativo para explicar este acoplamiento sería el de supercanje. Esta posibilidad no parece demasiado realista ya que la vía de supercanje para conectar a dos átomos de Mn en estas cadenas es demasiado extensa: implica un puente del tipo -O-P-O-W-O-. Una segunda vía sería la de las interacciones magnéticas dipolares. Sin embargo, los iones Mn se encuentran demasiado alejados para que este efecto sea detectable (la distancia mínima Mn-Mn es de 11.2 Å). Llegados a este punto debemos pensar si no existe otro efecto distinto del debido a las interacciones magnéticas que permita explicar las diferencias de comportamiento observadas a bajas temperaturas para las dos sales. La respuesta es positiva ya que al pasar de la sal de TBA a la sal de ET el entorno de coordinación del ion Mn^{II} ha cambiado. Así, mientras que en la sal de TBA el anión de Keggin estaba aislado y el ion Mn^{II} se encontraba coordinado a 5 oxígenos del polianión y a un oxígeno perteneciente a una molécula de agua, al formarse la sal de ET esa molécula de agua ha sido reemplazada por un átomo de oxígeno perteneciente a un polianión vecino. Es de esperar que ese cambio haga que las distorsiones del entorno de coordinación del Mn^{II} cambien. De hecho, si comparamos las características estructurales del polianión de Keggin cuando está aislado (caso de la serie α_2 : compuesto $\text{ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Ni}]$) y cuando está formando las cadenas, observamos diferencias significativas en la coordinación del metal magnético (**figura 1.41**).

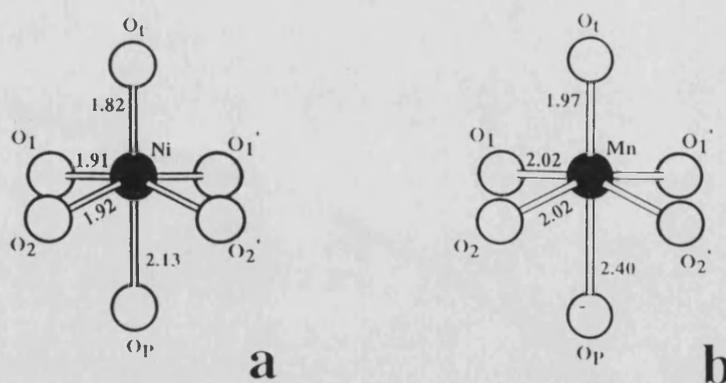


Figura 1.41. Coordinación del ion magnético en las sales (a) $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Ni}]$ y (b) la sal $\alpha_3\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{Mn}]$.

Así, las distancias metal-oxígeno axiales aumentan en mayor medida que las ecuatoriales al sustituir Ni por Mn sobre todo la distancia metal-oxígeno del grupo fosfato que aumenta de 2.13 a 2.40 (mientras que las ecuatoriales aumentan 0.1 Å, lo que corresponde al aumento en el radio iónico al pasar de Ni^{II} a Mn^{II} : $r_{\text{Ni}^{+2}} = 0.72$ Å, $r_{\text{Mn}^{+2}} = 0.80$ Å). Ello se debe traducir en una modificación del parámetro D de

desdoblamiento a campo nulo del spin $S = 5/2$ del ion Mn^{II} que debe aumentar cuando el anión de Keggin forme las cadenas, de acuerdo con el aumento en la distorsión axial del entorno del Mn. El efecto de este aumento explicaría fácilmente la mayor disminución en el momento magnético de la sal de ET comparada con la de la sal de TBA. Podemos cuantificar este efecto mediante un ajuste de los datos experimentales de las dos sales a un modelo que considera el desdoblamiento del spin $5/2$ del ion Mn^{II} descrito por el hamiltoniano $H = D(S_z)^2$. En la **figura 1.42** se puede observar que este modelo reproduce de forma muy satisfactoria el comportamiento de la sal de TBA con un parámetro $D = 1.25 \text{ cm}^{-1}$. Para la sal de ET este parámetro aumenta a $D = 1.60 \text{ cm}^{-1}$, como era de esperar.

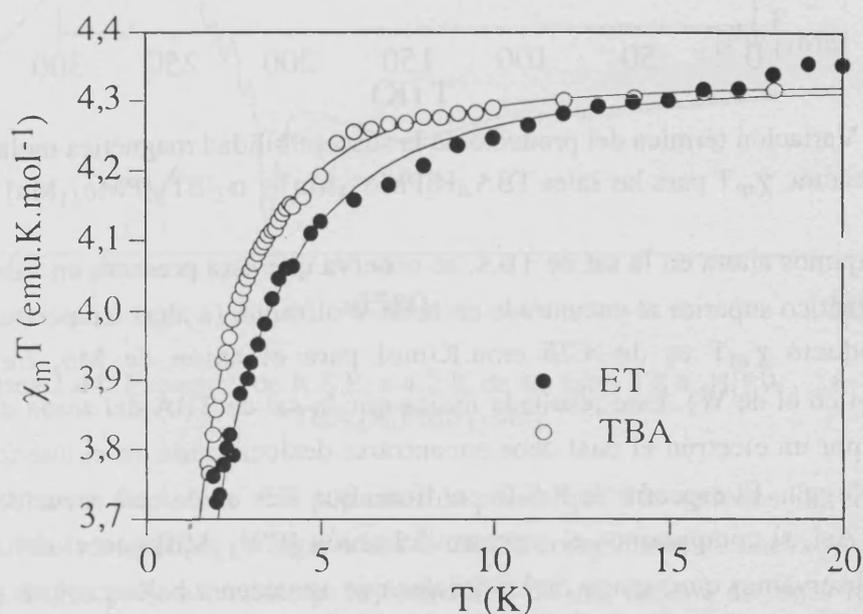


Figura 1.42. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales $TBA_4H[PW_{11}Mn]$ y $\alpha_3-ET_8[PW_{11}Mn]$ en la zona de bajas temperaturas. Las líneas continuas corresponden a los mejores ajustes según el modelo descrito en el texto.

El comportamiento magnético de la sal radical que contiene el anión $PMo_{11}Mn$ se muestra en la **figura 1.43** y se compara con la sal de TBA de este anión. A diferencia de todos los compuestos descritos hasta el momento en este trabajo, observamos que en este caso el momento magnético de la sal radical disminuye continuamente al disminuir T para situarse claramente por debajo del momento magnético de la sal de TBA cuando $T < 30 \text{ K}$.

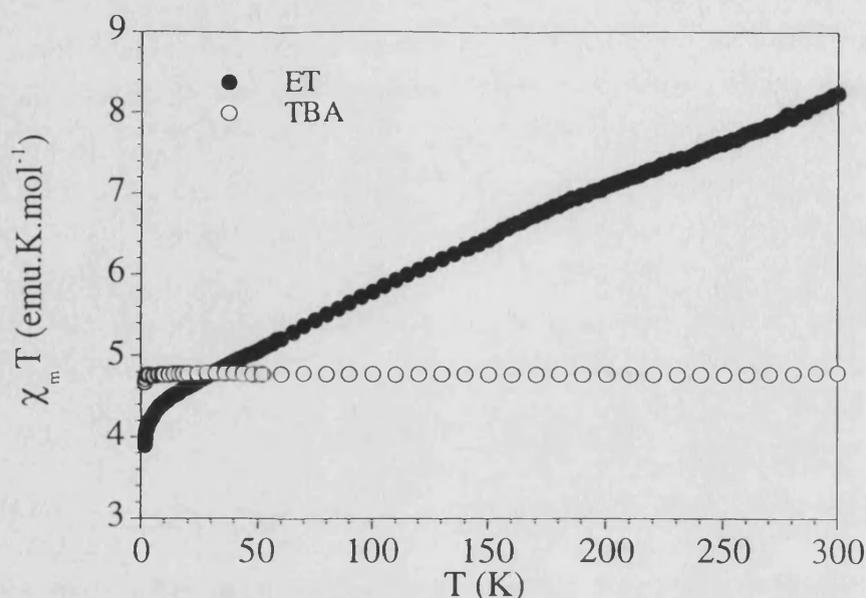


Figura 1.43. Variación térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura, $\chi_m T$ para las sales $TBA_4H[PMo_{11}Mn]$ y $\alpha_3-ET_8[PMo_{11}Mn]$.

Si nos fijamos ahora en la sal de TBA, se observa que ésta presenta un valor del momento magnético superior al encontrado en la de Wolframio (a altas temperaturas el valor del producto $\chi_m T$ es de 4.75 emu.K/mol para el anión de Mo, frente a 4.3 emu.K/mol en el de W). Este resultado indica que la sal de TBA del anión de Mo está reducida por un electrón el cual debe encontrarse deslocalizado en el interior del polianión de Keggin. El espectro de R.S.E. confirma que este anión está reducido (ver **figura 1.44**). Así, si comparamos el espectro del anión $[PW_{11}Mn]$ con el del anión $[PMo_{11}Mn]$ observamos que, aparte de las señales que aparecen a bajos campos (entre 200 y 2000 G) provenientes del ion Mn^{II} en un entorno octaédrico muy distorsionado (recordemos que $D = 1.25 \text{ cm}^{-1}$), aparece una nueva señal anisótropa de intensidad similar centrada alrededor de $g = 2$ ($H_0 = 3330 \text{ G}$) que es típica de los polianiones de Keggin reducidos por un electrón⁵⁰ y que, por lo tanto, debe de asignarse al electrón deslocalizado. De la discusión anterior podemos concluir que la componente inorgánica está constituida por aniones de Keggin en los cuales coexiste un momento magnético localizado (proveniente del ion Mn^{II}) con un momento magnético deslocalizado (proveniente del electrón "azul").

⁵⁰ (a) Prados, R. A.; Pope, M. T.; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2547; (b) Bellito, C.; Bonamico, M.; Fares, V.; Federici, F.; Righini, G.; Kurmoo, M.; Day, P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1475; (c) Sánchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3194; (d) Barrows, J. N.; Pope, M. T. en "Electron Transfer in Biology and the Solid State. Inorganic Compounds with Unusual Properties" *Advances in Chemistry. Series 226*. Johnson, M. K. et al (eds). American Chemical Society, Washington, DC **1990**, pp 403.

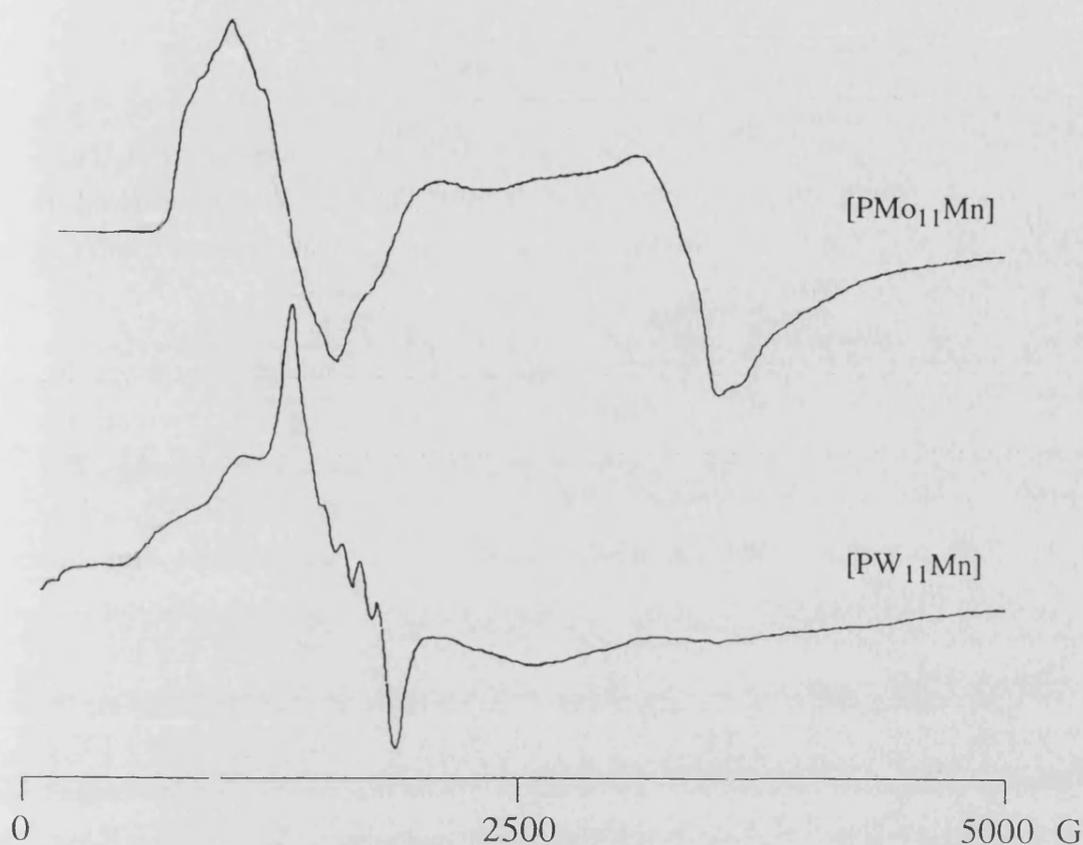


Figura 1.44. Espectros de R.S.E. a 4.2 K de las sales $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Mn}]$ y $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PMo}_{11}\text{Mn}]$.

Al formarse la sal de ET podemos suponer que los aniones de Keggin se mantienen reducidos, lo que da lugar a una situación completamente nueva y original en la química de los polioxometalatos: la formación de una cadena de iones Keggin de valencia mixta. Dado que las características estructurales de esta sal no se modifican significativamente al cambiar W por Mo, no es de esperar que las diferencias importantes en el comportamiento magnético observado a bajas temperaturas entre la sal de ET y la sal de TBA se deban a interacciones entre las dos subredes magnéticas. Es más razonable atribuir la mayor disminución del momento magnético observada en la sal de ET a la componente inorgánica que ha pasado de estar formada por unidades de Keggin aisladas a cadenas de iones Keggin formadas por centros magnéticos localizados (iones Mn^{II}) y electrones deslocalizados. Esta deslocalización electrónica podría entonces facilitar una interacción antiferromagnética entre los iones Mn^{II} , lo que permitiría explicar el comportamiento magnético observado.

CONCLUSIONES

En este capítulo hemos demostrado que es posible obtener sales del dador orgánico ET que contengan polianiones de Keggin magnéticos como componente inorgánica. Estos materiales híbridos presentan algunos aspectos interesantes y originales que debemos resaltar:

1) Dentro del área de los conductores moleculares, estos sólidos constituyen los primeros ejemplos de sales radicales basadas en polioxometalatos que presentan una coexistencia de momentos magnéticos localizados y de electrones deslocalizados. Por otra parte, los polioxometalatos utilizados como contraiones representan los aniones de mayor carga (-4, -5 y -6) utilizados por el momento en la preparación de sales radicales. Desde el punto de vista electrónico el aspecto más interesante ha sido el encontrar una distribución no homogénea de las cargas sobre las moléculas de ET, lo cual ha sido puesto en evidencia a partir de los datos estructurales y de las medidas de espectroscopia Raman e IR. Esta situación es inusual en las sales radicales del ET y puede deberse a las fuertes interacciones electrostáticas producidas por las cargas elevadas de los polianiones que tienden a rodearse de aquellas moléculas de ET que presenten un mayor grado de ionicidad.

2) En el área de los polioxometalatos, el resultado más espectacular ha sido el obtener la primera cadena formada por aniones de Keggin (del tipo $[PM_{11}Mn]$, $M = W, Mo$) unidos entre sí por un oxígeno puente. Otro resultado original (e inesperado) lo constituye la observación de que en las sales radicales del tipo $ET_8[XM_{11}Z]$, los aniones de Keggin $[XM_{11}Z]$ se dispongan de forma ordenada a lo largo de una dirección del cristal (en lugar de disponerse en todas las direcciones, que es lo habitual en las otras sales conocidas de estos aniones) de manera que de los 12 octaedros disponibles, el ion metálico Z “elige” para acomodarse a aquel que se encuentra más cercano del anión de Keggin vecino.

3) Desde el punto de vista estructural estos compuestos han dado lugar a un rico polimorfismo estructural que se concreta en tres series estructurales relacionadas (α_1 , α_2 y α_3) en las cuales se pueden variar las cargas de los aniones de Keggin e introducir un gran número de metales magnéticos diferentes. En estas series las características de la parte orgánica no se modifican al pasar de una a otra fase, mientras que para la parte inorgánica se encuentra una disminución progresiva de la dimensionalidad que pasa de ser bidimensional (en el caso de la fase α_1) a monodimensional (en el caso de la fase α_3).

4) Desde el punto de vista de las propiedades físicas, las medidas de conductividad han indicado que estos materiales son semiconductores con conductividades a temperatura ambiente de 10^{-1} - 10^{-2} S.cm⁻¹ y energías de activación del orden de 100-150 meV. Por otra parte, las medidas magnéticas han mostrado que los sistemas están constituidos por dos subredes de spin (la orgánica y la inorgánica) con interacciones antiferromagnéticas fuertes en el seno de la red orgánica, pero sin interacciones magnéticas detectables entre la red orgánica y la inorgánica.

CAPÍTULO 2

LA SAL RADICAL

$(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

CAPÍTULO 2

LA SAL RADICAL

 $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$

En el primer capítulo hemos visto que los polioxometalatos de Keggin forman una extensa familia (dividida en tres series: α_1 , α_2 y α_3) de sales radicales con el dador electrónico ET. En estas sales se demuestra que existe una débil deslocalización electrónica en la parte orgánica que da lugar a su comportamiento semiconductor. Una estrategia para tratar de aumentar la conductividad eléctrica consiste en sustituir el dador electrónico ET por otro dador orgánico con estructura similar, en el que algunos de los átomos de azufre se hayan sustituido por átomos de selenio. Los orbitales p y d del Se son más extendidos que los del S, por lo que cabe esperar un aumento en la deslocalización electrónica si la estructura cristalina se mantiene, ya que los contactos entre moléculas dadoras aumentan.

Como dadores orgánicos que cumplen estos requisitos hemos utilizado el bis(etilendiselenio)-tetratiofulvaleno (BEDS) y el bis(etilenditio)-tetraselenofulvaleno (BETS) (ver **figura 2.1**). Estos dadores se han combinado con los polianiones de Keggin que han formado sales radicales con el dador ET. Sin embargo, con el dador seleniado BEDS sólo se han obtenido cristales de calidad suficiente para abordar un estudio estructural y físico cuando se utiliza el polianión $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Con el dador BETS no se obtienen cristales con ningún polianión de Keggin (ver apartado sobre la síntesis). Por lo tanto, presentamos en este capítulo la síntesis, caracterización estructural y caracterización física de la sal radical de la que se han obtenido los cristales, formulada como $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$.

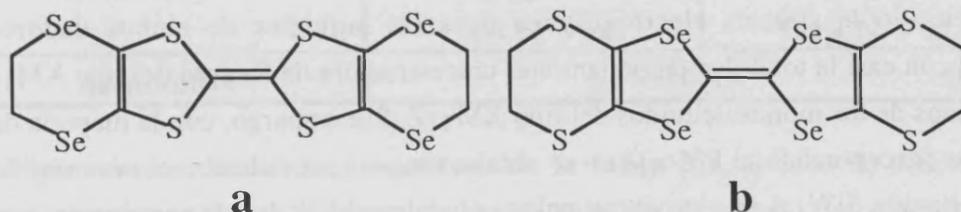


Figura 2.1. (a) Bis(etilendiselenio)tetratiofulvaleno (BEDS) y (b) bis(etilenditio)tetraselenofulvaleno (BETS).

1- SINTESIS

1.1- SINTESIS DE LAS SALES PRECURSORAS

Los procedimientos de síntesis de las sales de tetrabutilamonio (TBA^+) de los polianiones de Keggin se encuentran en el primer capítulo, excepto el de la síntesis del polianión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ que se detalla a continuación.

Para sintetizar la sal de TBA^+ del polianión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ se partió del ácido $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ya que es comercial. Se disolvieron 20 g (≈ 0.011 moles) de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua y se eliminaron, filtrando en papel, las posibles impurezas insolubles que pudiera haber. Se añadieron 12.9 g (0.04 moles) de TBABr a esta disolución para precipitar la sal $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Se filtró este precipitado amarillo en un embudo Büchner y se lavó con agua, etanol frío y éter. Cuando el sólido estuvo seco se recrystalizó varias veces en acetonitrilo para obtener cristales amarillos. El espectro IR de esta sal (representado en la **figura 2.2**) indica la presencia del polianión de Keggin y del catión TBA^+ . Las asignaciones de las bandas son (cm^{-1}): 3430 ($\nu_1\text{H}_2\text{O}$); 2962, ≈ 2930 y 2872 (C-H_{st}); 1675 ($\nu_2\text{H}_2\text{O}$); 1475 ($-\text{CH}_2\delta$); 1462 ($-\text{CH}_3\delta_{\text{as}}$); 1380 ($-\text{CH}_3\delta_{\text{si}}$); 1151, 1062 (P-O); 960/953 (Mo-O^{d}); 879 ($\text{Mo-O}^{\text{c}}-\text{Mo}$); 821/800 ($\text{Mo-O}^{\text{b}}-\text{Mo}$); 618, 504 y 466 (TBA^+). (O^{d} = oxígeno terminal, O^{c} = oxígeno de dos octaedros que comparten vértices, O^{b} = oxígeno de dos octaedros que comparten aristas).

1.2- SÍNTESIS DE LAS SALES RADICALES

El dador BEDS fue sintetizado y suministrado por el profesor Georges C. Papavassiliou del Instituto de Química-Física Teórica de Atenas, y el dador BETS por el profesor H. Kobayashi de la Universidad de Toho (Japón).

Se ensayó la síntesis electroquímica de sales radicales de ambos dadores seleniados con casi la totalidad de polianiones con estructura de Keggin del tipo XM_{12} y con algunos de los monosustituidos del tipo XM_{11}Z . Sin embargo, con la mayoría de polianiones (exceptuando el PMo_{12}) no se obtuvo ninguna sal radical o como máximo (con el polianión SiW_{12}) se obtuvieron polvos cristalinos difíciles de caracterizar con ambos dadores. Únicamente con el polianión PMo_{12} se han conseguido cristales de una sal radical con el dador BEDS. Las condiciones concretas de la síntesis de esta sal se detallan en la **tabla 2.1**.

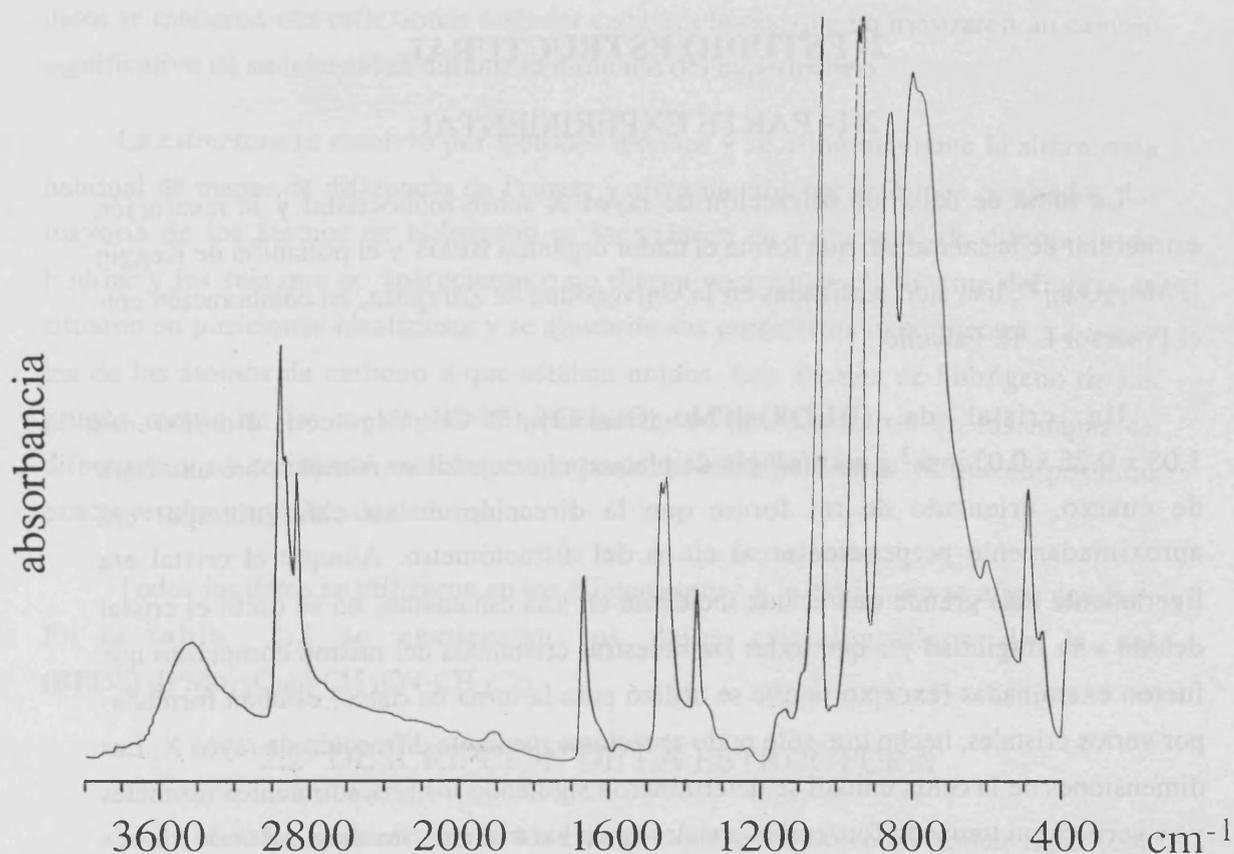


Figura 2.2. Espectro IR de la sal $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis de la sal radical $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

	ANODO	CATODO
Peso de $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{12}]$	73 mg	66 mg
Peso de BEDS	11 mg	
Disolventes	CH_2Cl_2 : 7 mL CH_3CN : 3 mL	CH_2Cl_2 : 7 mL CH_3CN : 3 mL
Intensidad	0.6 μA	

Seguindo las condiciones de síntesis de la **tabla 2.1**, al cabo de diez días se obtienen cristales en forma de plaquetas hexagonales de un tamaño típico aproximado de $1.1 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$. Si en ese momento se recogen los cristales y se continúa la experiencia con un nuevo electrodo, al cabo de otros 7 días más se obtienen más monocristales pero con forma de plaquetas rectangulares muy alargadas y delgadas, de tamaño aproximado $0.5 \times 0.1 \times 0.02 \text{ mm}^3$.

2- ESTUDIO ESTRUCTURAL

2.1- PARTE EXPERIMENTAL

La toma de datos de difracción de rayos X sobre monocristal y la resolución estructural de la sal radical que forma el dador orgánico BEDS y el polianión de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, han sido realizadas en la Universidad de Zaragoza, en colaboración con el Profesor L. R. Falvello.

Un cristal de $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ con dimensiones $1.05 \times 0.25 \times 0.03 \text{ mm}^3$ y morfología de plaqueta hexagonal se montó sobre una fibra de cuarzo, orientado de tal forma que la dirección de su cara principal era aproximadamente perpendicular al eje ϕ del difractómetro. Aunque el cristal era ligeramente más grande que el haz incidente en una dimensión, no se cortó el cristal debido a su fragilidad y a que todas las muestras cristalinas del mismo compuesto que fueron examinadas (excepto la que se utilizó para la toma de datos) estaban formadas por varios cristales, hecho que sólo pudo apreciarse mediante difracción de rayos X. Las dimensiones de la celda unidad se determinaron siguiendo los procedimientos normales y se verificaron tomando fotografías axiales (para los tres ejes, las diagonales de las tres caras de la celda unidad y para la diagonal de la celda) de una de las muestras que no se utilizó para la toma de datos. Del cristal utilizado para la toma de datos se tomaron fotografías axiales para los tres ejes, no apareciendo indicios de la existencia de maclas.

La toma de datos se realizó a $123(1)^\circ\text{C}$. Durante la misma, cada reflexión se midió con una geometría elegida para minimizar los efectos de absorción, manteniendo el plano (001) (correspondiente a la cara principal del cristal) lo más próximo posible al plano de difracción¹. Los parámetros de barrido, incluyendo la relación de 2θ a ω , fueron elegidos a partir de la representación gráfica ω vs. θ de 15 reflexiones. La velocidad de barrido para cada reflexión se determinó mediante un barrido preliminar realizado para cada reflexión y para todas las reflexiones con $2\theta \geq 38^\circ$ se realizó el barrido lento.

Para la corrección de absorción se utilizó un modelo laminar². Se usaron 13 reflexiones (ψ -scan), diez de ellas con un ángulo χ cercano a 90° . Durante la toma de

¹ Programa de control del difractómetro: CAD4-PC Versión 1.5c, ©1994, Delft Instruments X-Ray Diffraction bv, Delft, The Netherlands.

² Los datos se procesaron en un VAXcluster (VMS V5.5-2), con el programa XCAD4B (Klaus Harms, Philipps Universität Marburg) y con el paquete comercial de programas SHELXTL-PLUS Release 4.21/V: © 1990, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin.

datos se midieron tres reflexiones estándar cada tres horas, que no mostraron un cambio significativo de su intensidad durante la duración del experimento.

La estructura se resolvió por métodos directos y se afinó mediante la alternancia habitual de mapas de diferencia de Fourier y afinamientos por mínimos cuadrados. La mayoría de los átomos de hidrógeno se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier y los seis que no aparecieron o no dieron posiciones claramente definidas se situaron en posiciones idealizadas y se ajustaron sus parámetros isotrópicos a 1.2 veces los de los átomos de carbono a que estaban unidos. Los átomos de hidrógeno de los grupos metilo de las moléculas de acetonitrilo no se localizaron en los mapas de diferencia y no se intentó establecer una posición ideal para ellos ya que su posición exacta resulta imposible de determinar.

Todos los datos se utilizaron en los afinamientos³ y la estructura se afino con F_o^2 . En la **tabla 2.2** se encuentran los datos cristalográficos de la sal $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$.

2.2- DESCRIPCION DE LA ESTRUCTURA

Se ha resuelto la estructura de los cristales que se obtienen en primer lugar (con forma de plaquetas hexagonales); la celda unidad y los datos cristalográficos se encuentran en la **tabla 2.2** y las coordenadas de los átomos se encuentran en la **tabla 2.5**, en un anexo al final del capítulo. Los cristales que se obtienen en segundo lugar (con forma de plaquetas rectangulares) tienen unos parámetros de celda unidad diferentes ($a = 6.306(9)$, $b = 13.470(3)$, $c = 39.07(1)$, $\alpha = 90.43(2)$, $\beta = 90.26(7)$, $\gamma = 90.22(6)$, $V = 3328(7)$) y su estructura será resuelta próximamente.

La sal radical con la morfología de plaqueta hexagonal se puede formular como $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$ y su estructura es totalmente diferente a las obtenidas con el dador ET y los polianiones de Keggin (fases α_1 , α_2 y α_3), que se han expuesto en el primer capítulo.

³G. M. Sheldrick, Shelxl-93: programa FORTRAN-77 para el afinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción. University of Göttingen, 1993.

Tabla 2.2. Datos cristalográficos de la sal (BEDS)₃[PMo₁₂O₄₀]·CH₃CN·CH₂Cl₂.**A - Datos Cristalográficos.**

Fórmula	C ₃₃ H ₂₉ Cl ₂ Mo ₁₂ NO ₄₀ PS ₁₂ Se ₁₂
Peso Molecular	3664.96
Sist. crist.	triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
a, Å	13.056(1)
b, Å	13.957(1)
c, Å	22.302(3)
α , deg	97.019(9)
β , deg	94.17(1)
γ , deg	95.847(9)
V, Å ³	3997.6(7)
Z	2
D _{calc} , g cm ⁻³	3.045
F(000)	3414
μ (Mo K α), cm ⁻¹	7.764
Tamaño, mm	1.05 x 0.25 x 0.03

B - Toma de Datos y Afinamiento.

Temp, °C	123(1)
Radiación	Mo K α , graphite ($\lambda=0.71073$)
Método scan	θ -2 θ
Intervalo 2 θ , deg	4 - 52
Intervalos h, k, l	0-15, ± 16 , ± 26
N° total de refl. med.	15658
R _{int}	0.0284
N° refl. con F _o \geq 6 σ (F _o)	11404
N° parám. afinados	1073
R(F) ^a , R(F) ^b _w	0.0359, 0.0874
GOF ^c	1.046
Δ/ρ	0.00
$\Delta\rho$ (max, min), e Å ⁻³	1.54, -1.58

$$^a R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w = \left[\frac{\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega |F_o|^2} \right]^{1/2}, \quad \omega = 4F_o^2 / [\sigma^2(|F_o|) - (0.07|F_o|^2)]$$

$$^c \text{Goodness Of Fit (G.O.F)} = [\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{\text{obs.}} - N_{\text{var.}})]^{1/2}.$$

Aunque otros autores han obtenido una sal radical de ET con el anión de Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ que posee la estequiometría 3:1, tanto los parámetros de celda unidad como la disposición de las moléculas de dador difieren significativamente de la sal preparada en nuestro caso con el dador BEDS. Así, aunque para la sal preparada anteriormente con el dador ET y el anión [PW₁₂O₄₀]³⁻ podemos encontrar dos

formulaciones distintas: $\text{ET}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^4$ o $\text{ET}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{THF}^5$, en ambos casos los parámetros de celda unidad ($a = 12.687$, $b = 13.493$, $c = 13.621$, $\alpha = 77.93$, $\beta = 74.17$ y $\gamma = 62.93$, $V = 1987 \text{ \AA}^3$; $a = 12.715$, $b = 13.612$, $c = 13.511$, $\alpha = 77.98$, $\beta = 62.77$ y $\gamma = 74.01$, $V = 1989 \text{ \AA}^3$, respectivamente) son diferentes de los de la sal de BEDS ($a = 13.056(1)$, $b = 13.957(1)$, $c = 22.302(3)$, $\alpha = 97.019(9)$, $\beta = 94.16(1)$, $\gamma = 95.847(9)$, $V = 3997.6(7) \text{ \AA}^3$). Además, el empaquetamiento de las moléculas orgánicas es completamente diferente. Así, mientras la sal de ET está formada por trímeros de moléculas de ET totalmente ionizadas, nuestra sal de BEDS presenta únicamente dímeros y moléculas aisladas.

En la sal de BEDS encontramos dos polianiones de Keggin y seis moléculas de BEDS por celda unidad. En total hay cinco moléculas de BEDS cristalográficamente diferentes, que hemos llamado A, B, C, D y E. Excepto la primera, las demás se encuentran situadas sobre un centro de inversión, lo que significa que podríamos reformular la sal como $\text{A}_2\text{BCDE}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Destaca en esta estructura el hecho de que los aniones de Keggin no se encuentran desordenados, tal y como ocurre en las series α_1 , α_2 y α_3 y en todas las sales conocidas del polianión de Keggin con cationes voluminosos poco polarizantes⁶. Este desorden se debe a que el centro del polianión se encuentra situado en un centro de inversión, lo que se traduce en una coordinación cúbica (en lugar de tetraédrica) para el átomo central X que se rodea de 8 átomos de oxígeno con un factor de ocupación de 0.5. En nuestro caso, sin embargo, el centro de inversión se sitúa fuera del anión y, por lo tanto, el átomo central $\text{X} = \text{P}$ se halla rodeado de cuatro átomos de oxígeno, apareciendo el polianión con su geometría Td natural.

Además de la baja relación dador:anión (3:1), lo que más llama la atención en la presente estructura es la ausencia de apilamientos de las moléculas orgánicas en los que pueda haber un solapamiento significativo de los orbitales π de los dadores orgánicos. No obstante, la estructura está formada por capas de moléculas orgánicas que son paralelas al plano ab . Existen dos tipos diferentes de capas orgánicas que hemos denominado capa I y capa II, que se van alternando según la dirección del eje c (ver figura 2.3).

⁴ L. Ouahab, S. Triki, D. Grandjean, M. Bencharif, C. Garrigou-Lagrange y P. Delhaès en "Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics" eds. R. M. Metzger, P. Day, G. C. Papavassiliou, NATO-ASI Series, Plenum Press, New York, 1991, B248, 185.

⁵ L. Ouahab en "Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity" eds M. T. Pope and A. Müller, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Dordrecht, The Netherlands, 1994, pp. 245

⁶(a)Évans, H.T.; Pope, M.T. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 501; (b)Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Buber, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 3221.

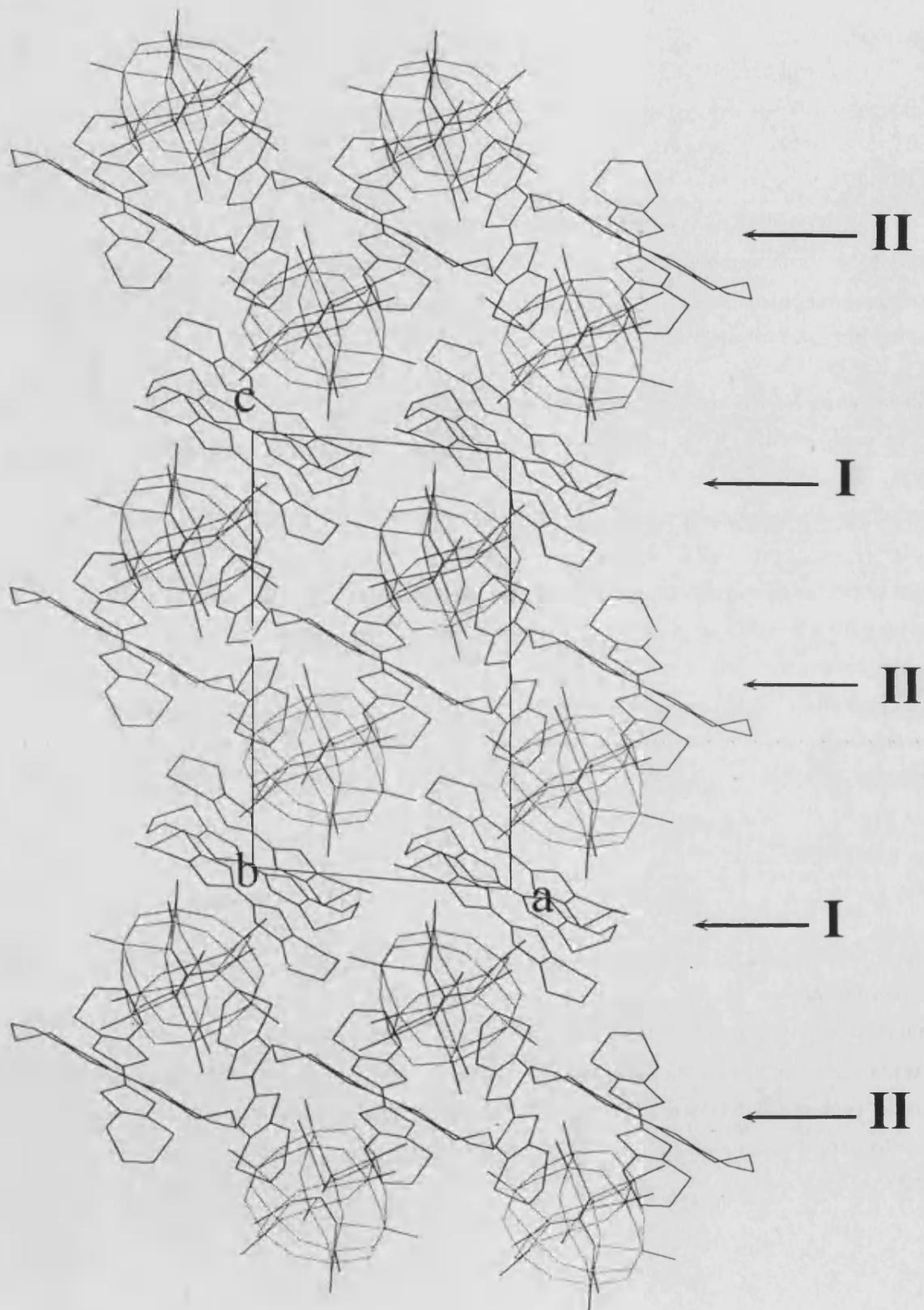


Figura 2.3. Proyección en la dirección del eje *b* de la estructura de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Los dos tipos de capas orgánicas se indican como I y II.

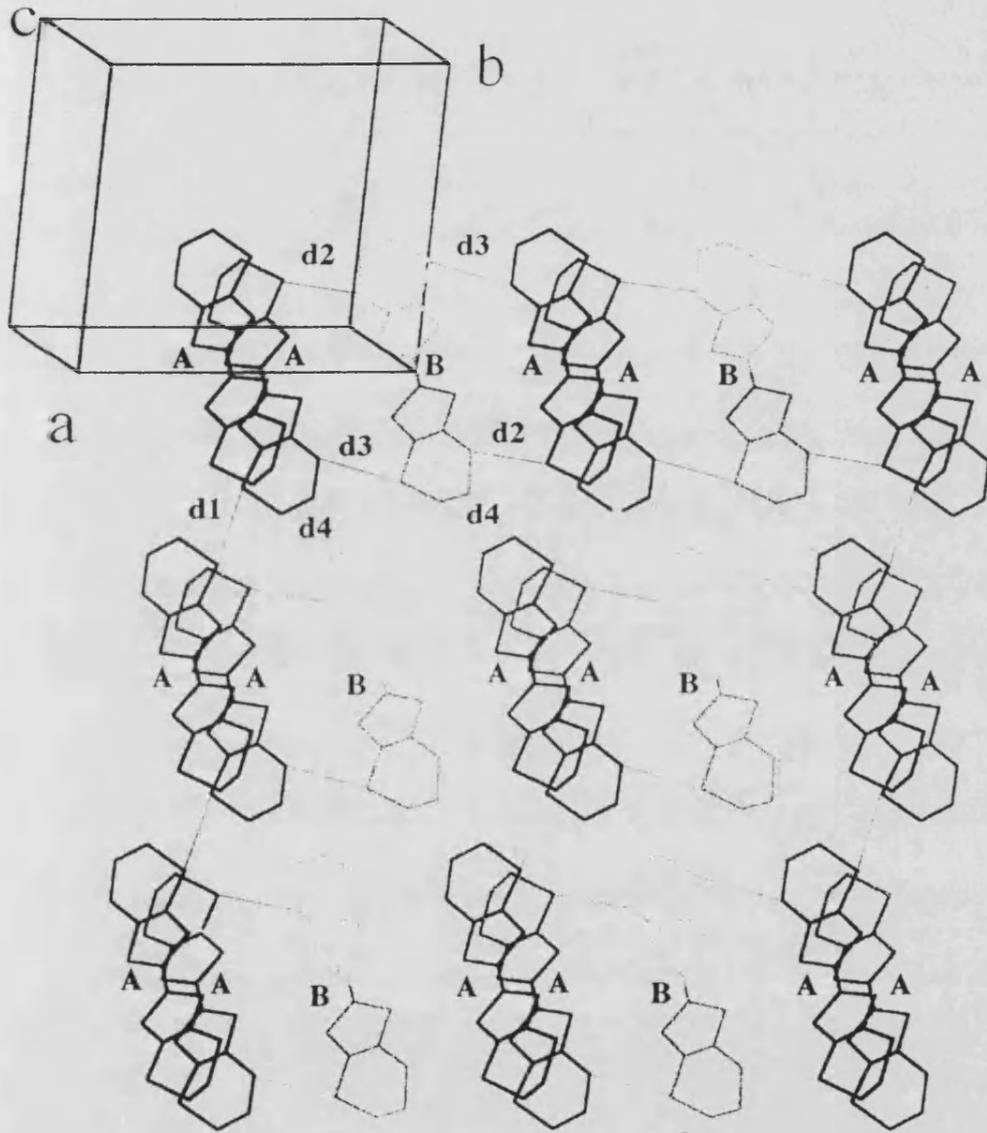


Figura 2.4. Vista de la capa de tipo I en el plano *ab*. Se han señalado las distancias menores que la suma de radios de Van der Waals.

Entre las capas orgánicas quedan unos huecos donde se sitúan los aniones de Keggin, que se disponen formando una red de tipo ortorrómbica distorsionada centrada en el cuerpo. Las distancias entre los centros de los aniones (átomos de P) que se encuentran en los vértices de ese retículo ortorrómbico distorsionado coinciden con las dimensiones de los ejes de la celda unidad. En el centro de ese retículo se sitúa otro anión de Keggin.

La capa orgánica I está formada por moléculas de tipo A y de tipo B. Las primeras forman dímeros A-A paralelos que se alternan en la dirección del eje *b* con moléculas de tipo B aisladas. En la dirección del eje *a* cada dímero A-A tiene como vecinos más próximos a otros dímeros A-A (ver **figura 2.4**).

Dentro de la capa de tipo I encontramos varias distancias más cortas que la suma de radios de Van der Waals⁷ de los átomos implicados en dichas distancias. Así, la distancia más corta entre moléculas de tipo A corresponde a los átomos de C del doble enlace central de moléculas de un mismo dímero ($d(\text{C}2-\text{C}2) = 3.24 \text{ \AA}$), mientras que la distancia más corta entre moléculas A de dímeros distintos es de 3.57 \AA entre dos átomos de Se $d1(\text{Se}4-\text{Se}4)$. Las distancias más cortas entre moléculas de tipo A y B se dan también entre átomos de Se ($d2(\text{Se}1-\text{Se}6) = 3.40 \text{ \AA}$ y $d3(\text{Se}3-\text{Se}5) = 3.52 \text{ \AA}$), así como entre dos átomos de C de los grupos etilénicos de ambas moléculas ($d4(\text{C}9-\text{C}14) = 3.42 \text{ \AA}$).

La capa orgánica de tipo II está formada por moléculas de tipo C, D y E. En esta capa las moléculas de tipo D forman una cadena según el eje longitudinal de las mismas, que coincide con el eje *a* (sin ningún tipo de apilamiento) y las moléculas de tipo C y E se alternan formando otra cadena, paralela a la anterior (ver **figura 2.5**).

En esta capa II también se observan numerosos contactos fuertes entre moléculas de BEDS con distancias menores que la suma de los radios de Van der Waals: $d5(\text{Se}7-\text{S}9) = 3.40 \text{ \AA}$ (entre moléculas de tipo C y D), $d6(\text{Se}8-\text{Se}11) = 3.57 \text{ \AA}$ (entre las moléculas C y E) y $d7(\text{Se}10-\text{Se}11) = 3.84 \text{ \AA}$ entre las moléculas D y E. La distancia más corta entre moléculas de tipo D es mayor de 4.0 \AA .

⁷Los radios de Van der Waals de Se, S, C y O son 2.00, 1.85, 1.70 y 1.40 Å, respectivamente

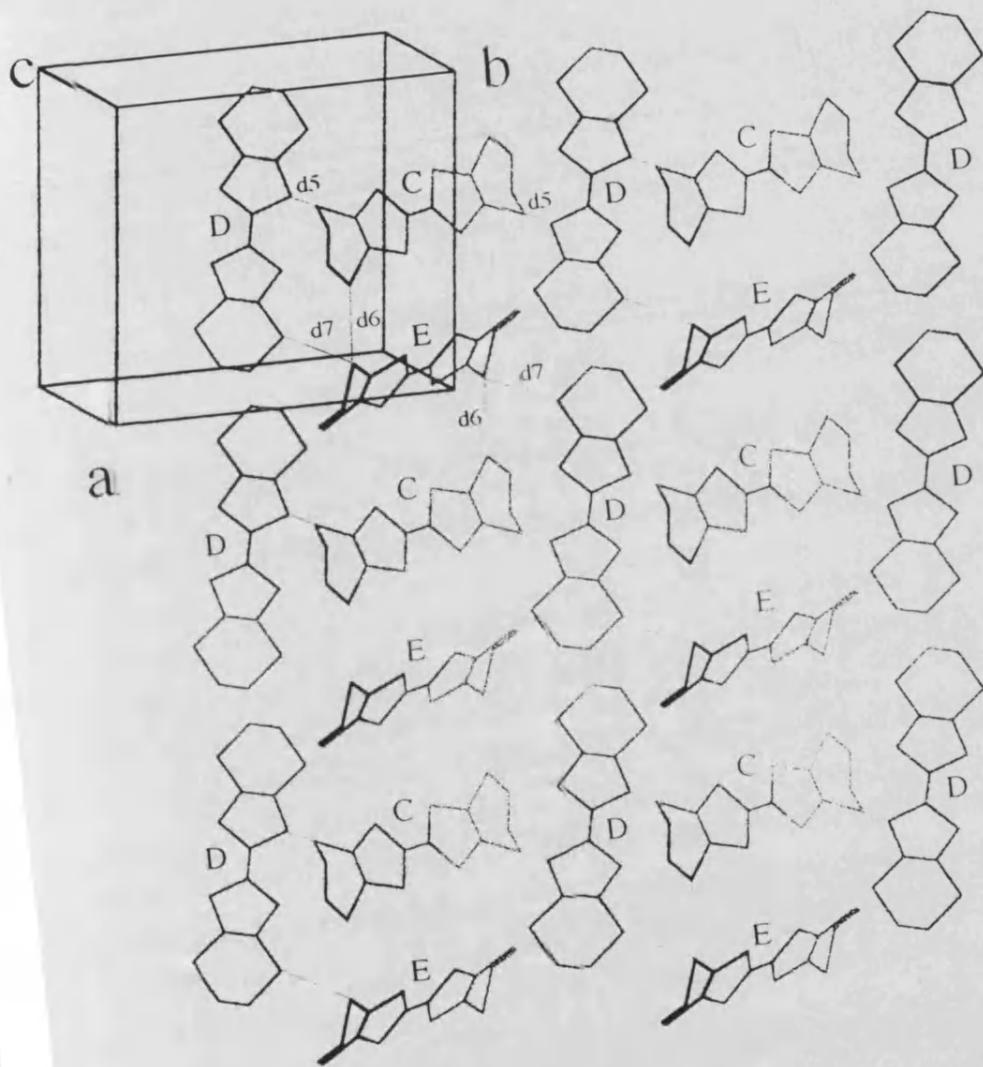


Figura 2.5. Vista de la capa II en el plano *ab*. Se han señalado las distancias menores que la suma de radios de Van der Waals.

Entre moléculas orgánicas de distintas capas existen también distancias que son más cortas que la suma de radios de Van der Waals: $d_8(\text{Se1}-\text{Se11}) = 3.96 \text{ \AA}$, entre las moléculas A y E y $d_9(\text{Se1}-\text{C20}) = 3.40 \text{ \AA}$ entre las moléculas A y C (ver **figura 2.6**).

Finalmente, también entre las moléculas de BEDS y los polianiones de Keggin se observan distancias menores que la suma de los radios de Van der Waals (ver **tabla 2.3**)

Tabla 2.3. Distancias (\AA) más cortas entre moléculas orgánicas y polianiones.

Molécula A	Molécula B	Molécula C	Molécula D	Molécula E
S2-O40 _t = 2.96	Se5-O18 = 3.15	S8-O1 _t = 3.07	Se9-O14 _t = 2.95	C26-O1 _t = 3.07
Se3-O19 _t = 3.11	Se6-O16 _t = 3.15		C23-O22 _t = 3.02	
Se3-O38 _t = 3.04				

O_t = Oxígeno terminal.

Como ya se indicó en el capítulo precedente, ciertas longitudes de enlace de las moléculas dadoras son muy sensibles al grado de oxidación de dichas moléculas. Para el dador ET, algunos autores han establecido correlaciones a partir de un gran número de estructuras de sales radicales de este dador en las que la carga de la molécula orgánica no es ambigua. Sin embargo, para las sales radicales del dador BEDS no se han realizado todavía estudios de este tipo debido al pequeño número de sales radicales que se han sintetizado con este dador⁸. Dado que las distancias que son sensibles al grado de oxidación son las de la parte central de la molécula, y que los átomos de Se se encuentran en la parte más exterior, podemos utilizar las correlaciones encontradas para la molécula de ET en un intento aproximado de estimar los grados de oxidación de las moléculas de BEDS. Las distancias intermoleculares necesarias para esta estimación están expuestas en la **tabla 2.4**, así como los grados de oxidación que se obtienen para cada molécula con la fórmula de Guionneau et al⁹.

⁸ Algunas sales radicales con el dador BEDS son: (BEDS)₂I₃ y (BEDS)₂AuI₂ Wang, H. H.; Montgomery, L. K.; Geiser, U.; Porter, L. C.; Carlson, K. D.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Cariss, C. S.; Rubinstein, R. L.; Whitwoth, J. R.; Evain, M.; Novoa, J. J.; Whangbo, M. H. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 140; y (BEDS)₂IBr₂ Porter, L. C.; Cariss, C. S.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Kini, A. M.; Montgomery, L. K.; Rubiastein, R. L.; Wang, H. H.; Whitwoth, J. R.; Williams, J. M. *Synth. Met.* **1988**, *27*, A233.

⁹ $Q = 6.347 - 7.463\{(b + c) - (a + d)\}$, donde Q es la carga de la molécula y a, b, c y d son las distancias intermoleculares señaladas en el texto. Guionneau, P.; Kepert, C. J.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Truter, M. R.; Kurmoo, M.; Day, P. *Synth. Metals* (En prensa).

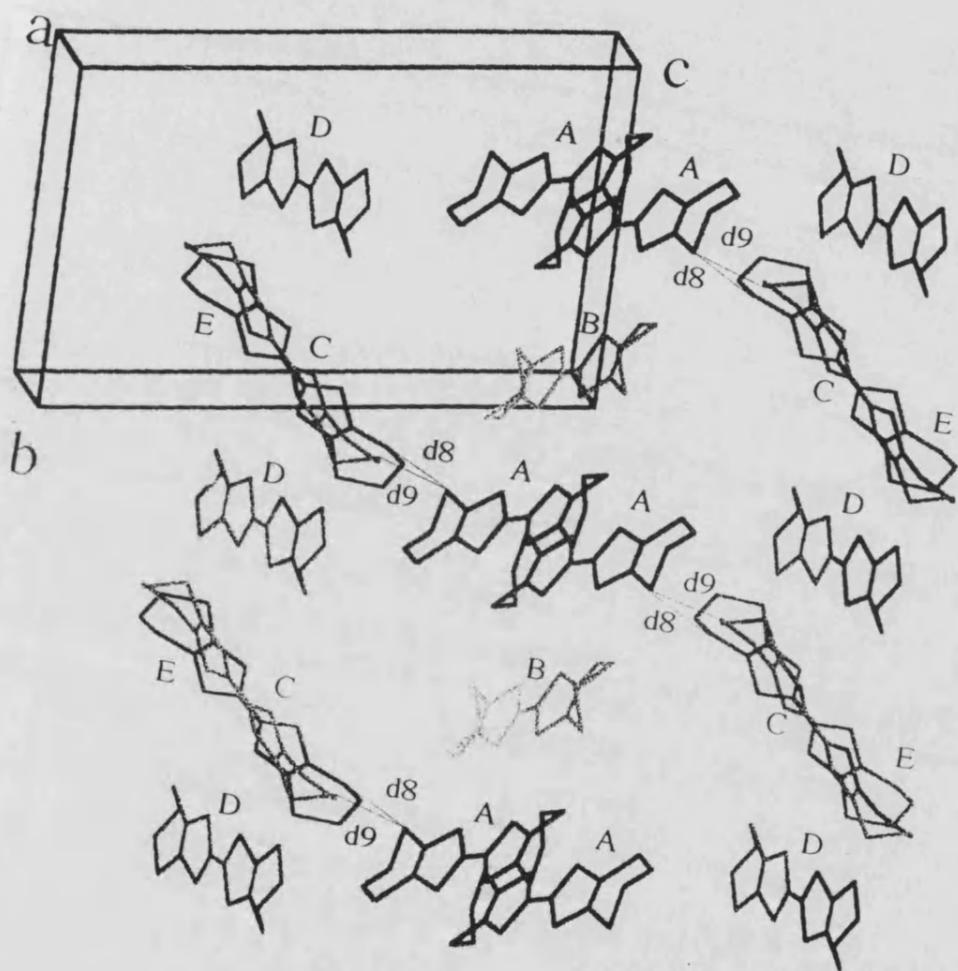


Figura 2.6. Vista de las capas orgánicas en el plano bc . Se han señalado las distancias más cortas que la suma de radios de Van der Waals.

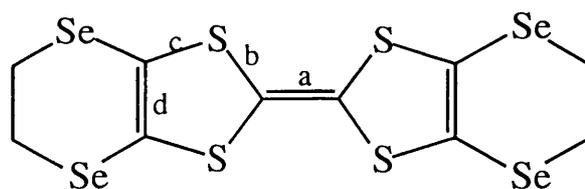


Tabla 2.4. Distancias interatómicas en las moléculas de BEDS y los valores del grado de oxidación para cada una de ellas según el método de Guionneau et al.

Molécula	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)	Q_{calc}
A	1.389(10)	1.719(8) 1.708(8) 1.715(8) 1.740(7)	1.726(8) 1.731(7) 1.726(7) 1.731(8)	1.345(11) 1.353(11)	1.04
B	1.389(15)	1.726(7) 1.711(8)	1.724(8) 1.744(7)	1.355(11)	1.06
C	1.380(15)	1.715(8) 1.725(7)	1.731(7) 1.729(7)	1.348(10)	0.96
D	1.360(14)	1.730(7) 1.727(8)	1.719(7) 1.734(7)	1.344(10)	0.74
E	1.387(15)	1.715(8) 1.722(8)	1.734(8) 1.731(8)	1.354(11)	1.05

Como se ve en la **tabla 2.4** todos los valores de los grados de oxidación encontrados están muy próximos a +1, por lo que las moléculas de BEDS estarían totalmente ionizadas si las fórmulas de Guionneau et al. son válidas al pasar del dador ET al BEDS. Este resultado apoya la suposición de que las moléculas de dador deben estar totalmente ionizadas, tal y como indica la estequiometría de la sal.

2.2- ESPECTROSCOPIA IR

En la **figura 2.7** se presenta el espectro IR entre 400 y 1500 cm^{-1} de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. En él se muestra claramente la presencia tanto del anión como del dador orgánico. Las bandas correspondientes al dador BEDS se han asignado por comparación a las del dador ET que son las que han sido más estudiadas¹⁰. Las bandas y sus asignaciones son (cm^{-1}): 1446 (ν_{27}); 1412 y 1398 ($\nu_2 + \delta\text{CH}_2$); 1340 (ν_3); 1261 (ν_{46}); ≈ 1170 (ν_{67}); ≈ 1135 (ν_{38}); ≈ 1120 (ν_{47}); 1057 (P-O); 950 (Mo-O^d); 873 ($\text{Mo-O}^b\text{-Mo}$); 794 ($\text{Mo-O}^c\text{-Mo}$); 691 (ν_{33}); 620 (ν_{51}); 494; 468 (ν_9). (O^d = oxígeno terminal, O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten vértices, O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten aristas).

Las posiciones de las bandas son casi las mismas que las que aparecen en sales radicales del dador ET en las que éste se encuentra completamente ionizado¹¹, en concordancia con los grados de ionicidad de las moléculas de BEDS calculados a partir de los datos estructurales.

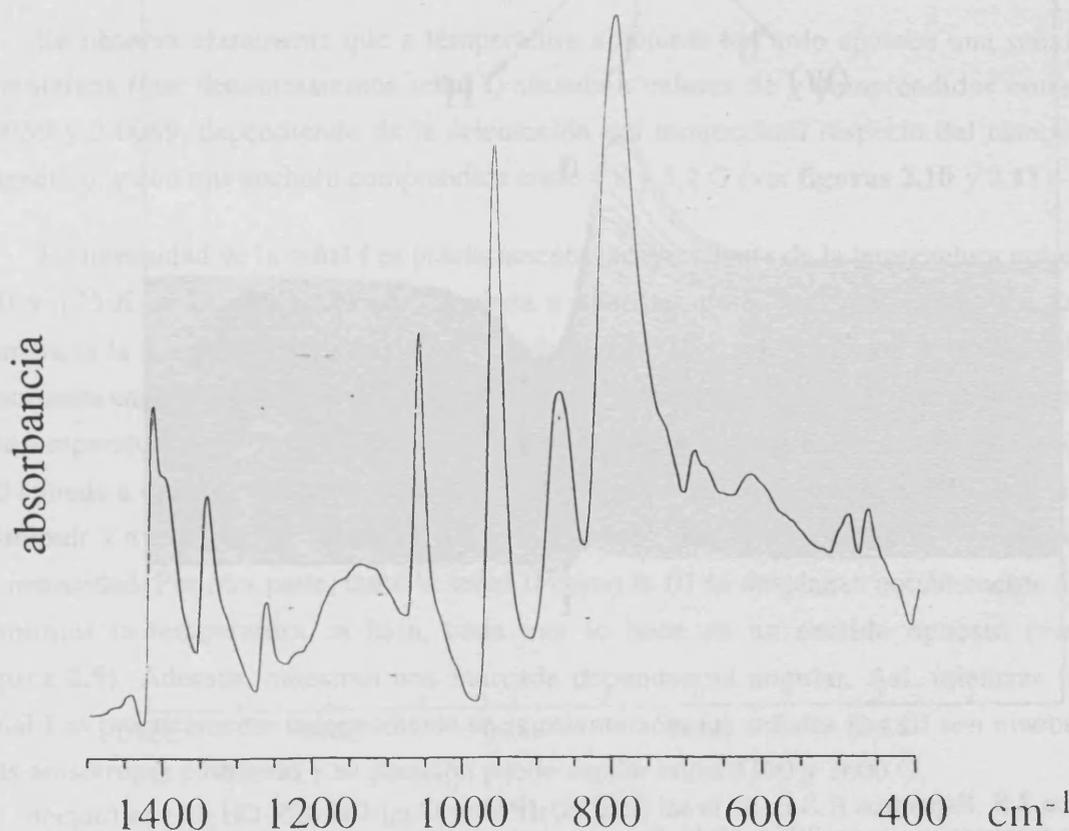


Figura 2.7. Espectro IR de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

¹⁰Kozlov, M. E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. *Spectrochim. Acta* **1989**, *45A*, 437.

¹¹Kozlov, M.E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. *Spectrochim. Acta* **1989**, *45A*, 437.

2.3- PROPIEDADES MAGNETICAS.

Se han realizado medidas de R.S.E. en función de la temperatura sobre un monocristal de la sal $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$. En las **figuras 2.8** y **2.9** se muestran los espectros en función de la temperatura para una orientación del cristal, en la que el campo magnético (H) es paralelo al eje c (ver dibujo insertado en la **figura 2.8**).

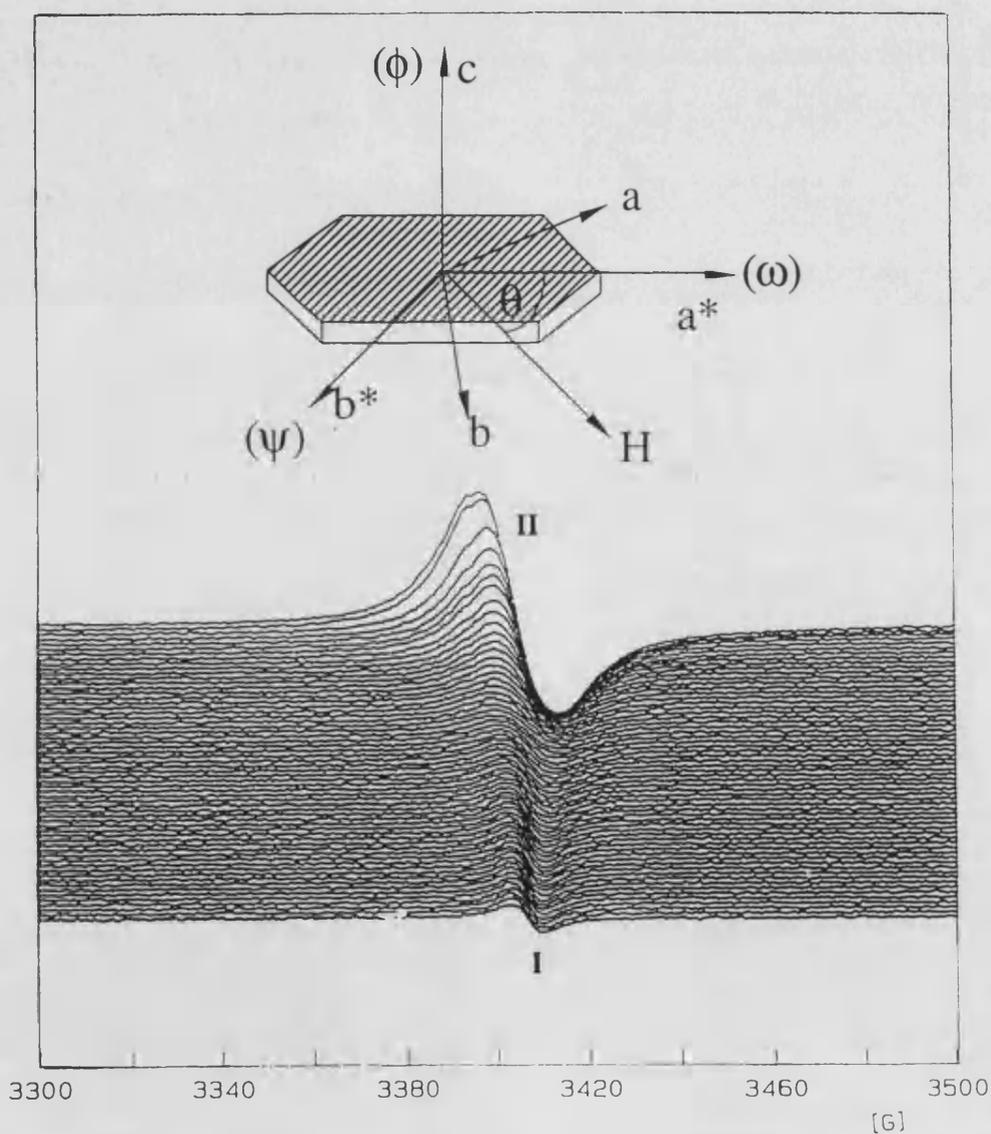


Figura 2.8. Espectros R.S.E. de la sal $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$ en función de la temperatura entre 295 y 10 K. En primer término se muestra el espectro a 295 K. Cada espectro representa una disminución de la temperatura de unos 5 K. Se ha insertado un dibujo donde se observa la morfología típica de los cristales y las orientaciones cristalinas utilizadas en los experimentos de rotación de R.S.E.: rotación alrededor del eje a^* (rotación ω), c (rotación ϕ) y b^* (rotación ψ). Los espectros representados en esta figura se han tomado con el campo magnético paralelo al eje c .

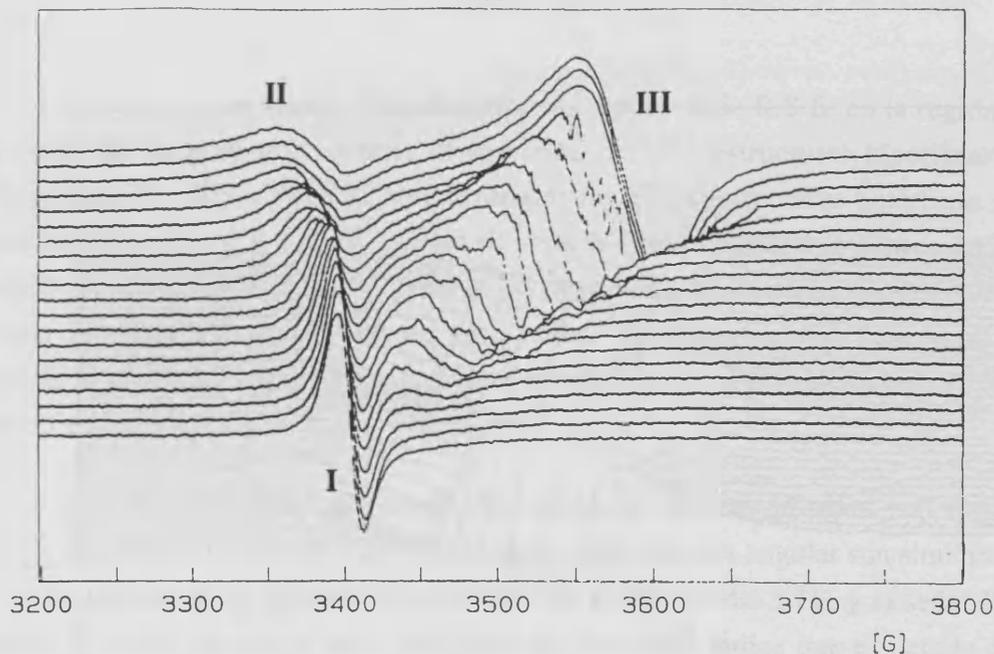


Figura 2.9. Espectros R.S.E. de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ en función de la temperatura entre 10.5 y 4.2 K. En primer término se muestra el espectro a 10.5 K. Cada espectro representa una disminución de la temperatura de unos 0.3 K.

Se observa claramente que a temperatura ambiente tan solo aparece una señal Lorentziana (que denominaremos señal I) situada a valores de g comprendidos entre 2.0059 y 2.0089, dependiendo de la orientación del monocristal respecto del campo magnético, y con una anchura comprendida entre 4.8 y 5.2 G (ver **figuras 2.10** y **2.11**).

La intensidad de la señal I es prácticamente independiente de la temperatura entre 300 y 125 K, momento en el que empieza a aparecer una señal más ancha que la primera (a la que denominaremos señal II) (ver **figura 2.8**). La intensidad de esta señal II aumenta exponencialmente al disminuir la temperatura hasta $T \approx 10$ K. Por debajo de esta temperatura se observa la aparición de una tercera señal (que denominaremos señal III) situada a campos más altos, cuya intensidad también aumenta exponencialmente al disminuir T a expensas de la señal II que, en este intervalo de temperaturas, disminuye de intensidad. Por otra parte, tanto la señal II como la III se desplazan notablemente al disminuir la temperatura, si bien, cada una lo hace en un sentido opuesto (ver **figura 2.9**). Además, muestran una marcada dependencia angular. Así, mientras la señal I es prácticamente independiente de la orientación, las señales II y III son mucho más anisótropas e intensas y su posición puede oscilar entre 3300 y 3600 G.

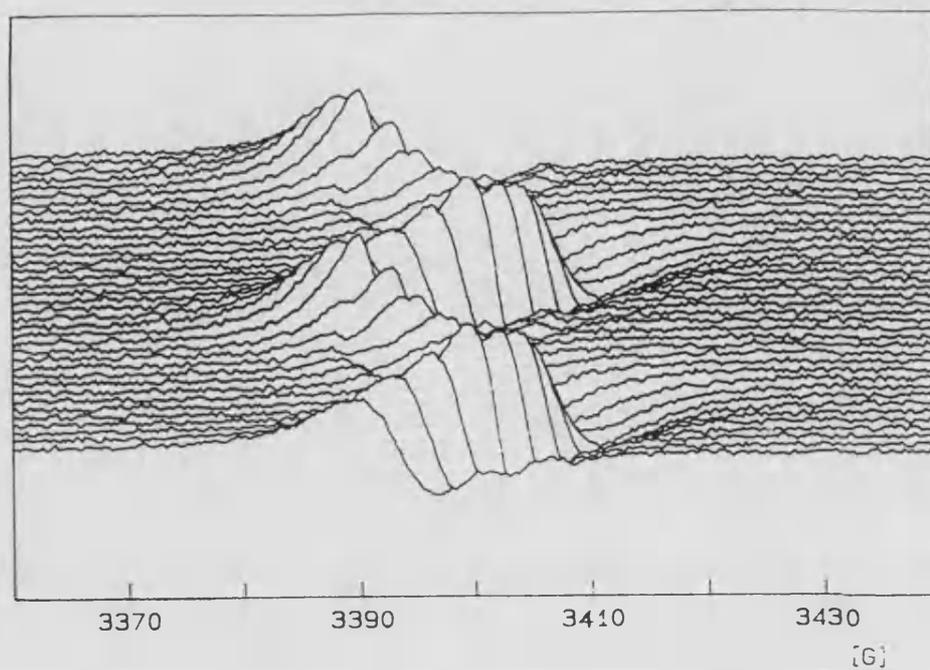


Figura 2.10. Dependencia angular de la señal I de R.S.E. de la subred orgánica de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ a temperatura ambiente para la rotación ω .

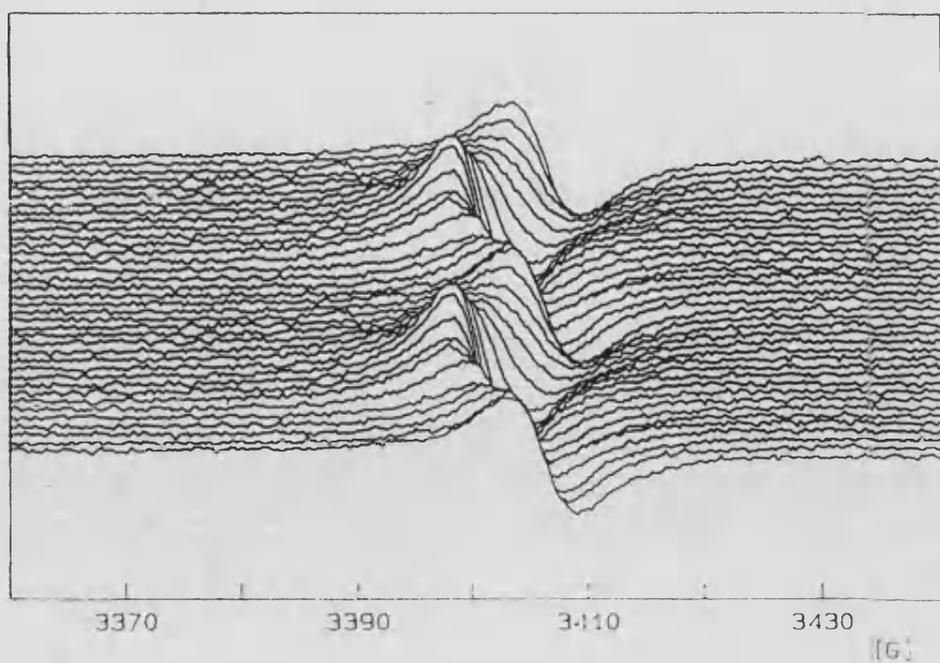


Figura 2.11. Dependencia angular de la señal I de R.S.E. de la subred orgánica de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ a temperatura ambiente para la rotación ψ .

Por último, si observamos detenidamente los espectros de R.S.E. en la región de bajas temperaturas podemos apreciar la aparición de unas estructuras hiperfinas en ambas señales (II y III) a $T < 8$ K, aproximadamente. Estas estructuras hiperfinas son claramente observadas a $T = 6.7$ K y dejan de verse a T más bajas. En la **figura 2.12** se muestra el espectro R.S.E. a 6.7 K donde se puede apreciar claramente la presencia de al menos 2 estructuras hiperfinas en cada señal. Estas estructuras hiperfinas se componen de un sextuplete cada una con unas constantes de acoplamiento hiperfino de unos 20 G en todos los casos.

De acuerdo con todos estos resultados, podemos asignar la señal I al radical BEDS, ya que tanto su posición y anchura como su dependencia angular son similares a las de otras muchas sales radicales con dadores de la familia del TTF, y la señal II al polianión. El hecho de que la señal del dador sea tan débil indica que es debida a la presencia de impurezas paramagnéticas en forma de radicales $BEDS^+$ aislados que apenas contribuyen a la susceptibilidad total (compárese la superficie de la señal I con la de las señales II y III a 4.2 K en la **figura 2.13**).

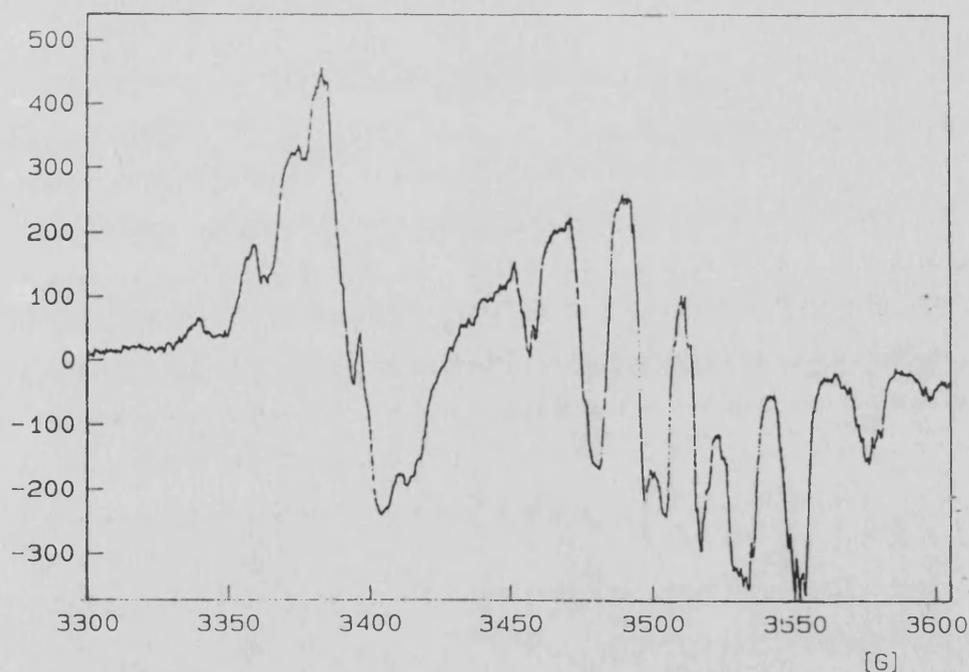


Figura 2.12. Espectro R.S.E. de la sal $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot CH_3CN \cdot CH_2Cl_2$ a $T = 6.7$ K mostrando las estructuras hiperfinas de cada señal.

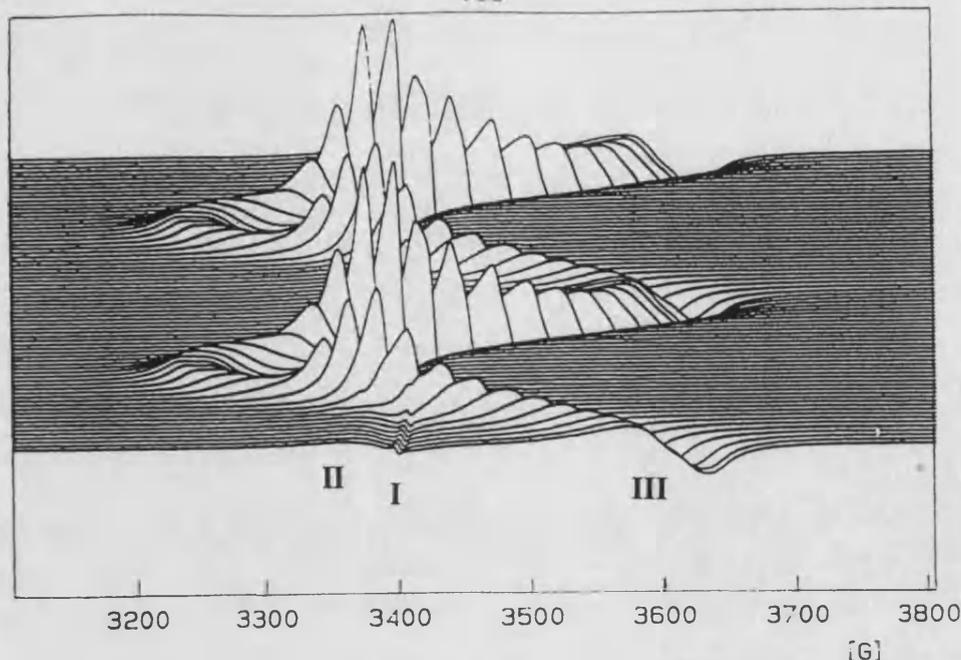


Figura 2.13. Dependencia angular de las tres señales R.S.E. de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ a $T = 4.7 \text{ K}$ cada 5° . En primer término se representa el espectro en la misma orientación a la que se realizó la variación térmica.

La observación de las señales II y III indica que el polianión se halla reducido por un electrón. Como ocurre en otras sales que contienen este polianión reducido, el electrón debe pasar de estar deslocalizado sobre todo el cluster a altas temperaturas, a localizarse sobre una posición a bajas temperaturas¹², ya que estos sistemas de valencia mixta pertenecen a la clase II de la clasificación de Robin y Day¹³. El tipo de variación térmica que experimentan estas señales proporciona información directa sobre el fenómeno de localización-deslocalización electrónica en este sistema. Así, el hecho de que sólo aparezca una única señal en el intervalo 125-10 K indica que en este intervalo, y a temperaturas superiores, la R.S.E. ve al electrón deslocalizado sobre los 12 iones de Mo^{VI} . La localización progresiva del electrón a temperaturas más bajas se pone de manifiesto por la aparición de más de una señal en el espectro que indica que la R.S.E. ya no ve a todos los átomos de Mo como equivalentes. Que la localización del electrón se produce sobre uno de los 12 átomos de Mo se demuestra por la aparición sobre cada una de las dos señales (II y III) de estructuras hiperfinas compuestas por sextupletes. Estas estructuras hiperfinas se deben al acoplamiento entre el electrón localizado y los núcleos de dos isótopos de Mo: ^{95}Mo (abundancia relativa = 15.9%) y

¹²(a) Prados, R. A.; Pope, M. T.; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2547; (b) Bellito, C.; Bonamico, M.; Fares, V.; Federici, F.; Righini, G.; Kurmoo, M.; Day, P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1475; (c) Sánchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3194; (d) Barrows, J. N.; Pope, M. T. en "Electron Transfer in Biology and the Solid State. Inorganic Compounds with Unusual Properties". *Advances in Chemistry. Series 226*. Johnson, M. K. et al (eds). American Chemical Society., Washington, DC **1990**, pp.403.

¹³Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.

^{97}Mo (abundancia relativa 9.6%), ambos con spin nuclear $I = 5/2$ que darán, por tanto, lugar a un sextuplete¹⁴.

La aparición de más de una estructura hiperfina es debida a las diferentes orientaciones que presentan los octaedros de MoO_6 de los dos aniones de Keggin contenidos en la celda unidad con respecto al vector campo magnético.

Como conclusión podemos decir que el polianión se encuentra reducido por un electrón y por lo tanto, debe tener una carga de -4. Las medidas de susceptibilidad magnética confirman la presencia de 1 electrón desapareado por anión. Así, el producto $\chi_m T$ (figura 2.14) es aproximadamente constante a bajas temperaturas y presenta un valor ligeramente superior a 0.3 emu.K/mol (próximo a la contribución de un spin $S = 1/2$: 0.375 emu.K/mol). Podemos formular entonces el compuesto como $(\text{BEDS})_3\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, donde hemos tenido que introducir en la fórmula un protón H^+ , ya que suponemos que las moléculas orgánicas se encuentran completamente ionizadas (carga +1).

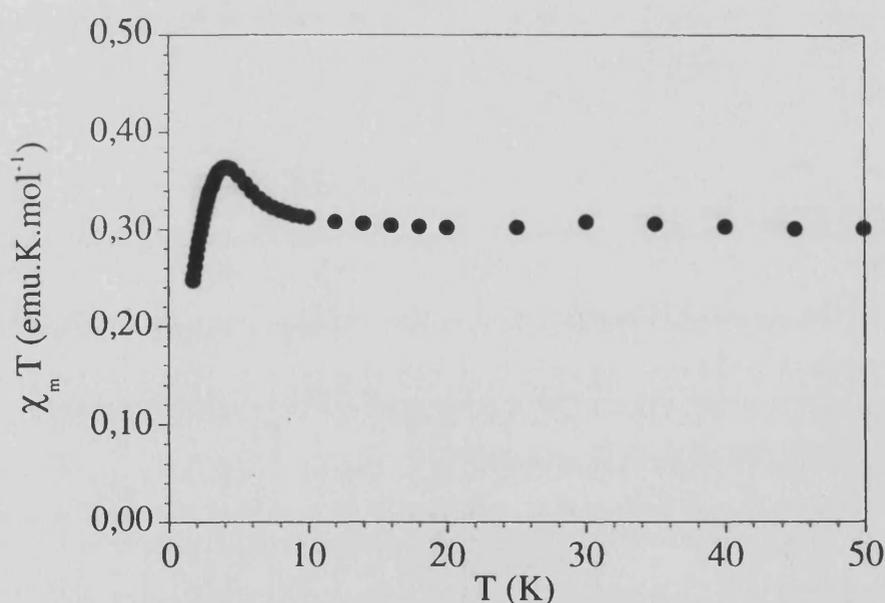


Figura 2.14. Variación del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura de la sal $(\text{BEDS})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

¹⁴Si la localización del electrón se produjese sobre más de un átomo de Mo, se observarían $2nI + 1$ señales en la estructura hiperfina, siendo n el número de núcleos de Mo acoplados por el electrón.

CONCLUSIONES

En este capítulo hemos demostrado que es posible obtener sales radicales formadas por aniones de Keggin y derivados seleniados de la molécula de ET. En concreto, se han obtenido cristales de la sal radical BEDS₃[PMo₁₂O₄₀].

En este caso lo primero que llama la atención es la originalidad estructural de la componente orgánica por varias razones:

i) El elevado número de moléculas orgánicas cristalograficamente independientes: 5.

ii) El empaquetamiento exótico de estas moléculas que se caracteriza por no presentar el apilamiento característico (con interacciones fuertes a través de los orbitales de tipo π) que adoptan los dadores planos en estado sólido. Por el contrario, se observa la presencia de capas formadas por un entrecruzamiento de dos moléculas de BEDS orientadas de forma diferente o por la sucesión de dímeros alternando con moléculas aisladas. Por otra parte, tanto en el seno de las capas como entre capas, se observan distancias intermoleculares Se-Se extraordinariamente cortas (menores de 3.4 Å).

Un segundo aspecto novedoso de este sistema se puede extraer de las propiedades físicas que indican que, desde el punto de vista electrónico, el sistema está constituido por aniones de Keggin reducidos por un electrón que se encuentra deslocalizado en el cluster inorgánico a altas temperaturas y localizado por debajo de 10 K, y por moléculas de BEDS totalmente cargadas cuyos electrones se encuentran fuertemente acoplados antiferromagnéticamente debido a los fuertes contactos Se-Se intermoleculares y que, por tanto, no contribuyen magnéticamente.

Un último aspecto a destacar concierne al polimorfismo que caracteriza a estos sólidos moleculares. Hemos visto cómo una pequeña modificación de la molécula de ET (cambio de algunos átomos de S por Se) puede conducir a una modificación drástica en la estructura y composición de la sal radical resultante. Así, se ha pasado de sales radicales de composición ET₈[Keggin], a un nuevo tipo de sal de composición BEDS₃[Keggin]. Este cambio estructural ha impedido alcanzar nuestro objetivo inicial que era aumentar la conductividad del material mediante la sustitución de S por Se.

CAPÍTULO 3

SALES RADICALES DE ET CON LOS POLIANIONES
 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ y $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}$ y Mn^{II})

CAPÍTULO 3

SALES RADICALES DE ET CON LOS POLIANIONES

 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ y $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$ y Mn^{II})

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos cuando se utilizan otros polianiones de mayores nuclearidades, tamaños y cargas que los polianiones de Keggin para formar sales radicales con el dador ET. Ejemplos de polianiones que cumplen esas características son, por un lado los que poseen la estructura de Dawson-Wells $[\text{X}_2\text{M}^{\text{m}}\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2\text{m})-}$, abreviadamente X_2M_{18} , ($\text{X} = \text{S}^{\text{VI}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$; $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}$) y, por otro lado, los polianiones $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ y Zn^{II}). En la **figura 3.1a** se puede observar que los aniones de Dawson-Wells están formados por 4 capas (o anillos de octaedros): 2 triadas de octaedros $[\text{MO}_6]$ ($\text{M} = \text{W}$ o Mo) en los extremos y 2 anillos de seis octaedros en el centro del anión, lo que se puede esquematizar mediante la secuencia 3:6:6:3. Esto significa una capa más que en la estructura de Keggin que se puede considerar formada por dos triadas de octaedros y un anillo central de seis octaedros (secuencia 3:6:3).

Con el mismo esquema los polianiones $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ pueden considerarse formados por 5 capas de octaedros apiladas según una secuencia 3:6:4:6:3 (**figura 3.1b**), de manera que el cluster central $[\text{Z}_4\text{O}_{16}]$ se encuentra encapsulado entre dos fragmentos trivacantes $[\text{PW}_9]$ provenientes de la estructura de Keggin.

Estos polioxometalatos son interesantes para formar parte de sales radicales conductoras por varias razones:

(i) Ambos tipos de polioxometalatos pueden acomodar metales magnéticos. El polianión de Dawson-Wells puede hacerlo mediante la sustitución de W o Mo por un ión metálico 3d (al igual que ocurría con los polianiones de Keggin) y formar la serie $[\text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}\text{Z}^{\text{n}+}(\text{H}_2\text{O})]^{(10-\text{n})-}$, abreviadamente $\text{X}_2\text{M}_{17}\text{Z}$, donde $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ o As^{V} ; $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ o Mo^{VI} y $\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$, etc. (véase la **figura 3.1c**).

Los polioxometalatos $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, poseen en el centro del polianión un cluster de cuatro metales paramagnéticos (Z), que se pueden acoplar de forma ferromagnética¹ (para $\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{II}}$ y Fe^{II}) o antiferromagnética² (para $\text{Z} = \text{Mn}^{\text{II}}$ y

¹ (a) Tesis Doctoral de Gómez-García, C. J. Universidad de Valencia, 1991; (b) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Borrás-Almenar, J. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1667.

² Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 89.

Cu^{II} , si bien en este último caso, debido a la presencia de frustración de spin el estado fundamental es magnético ($S = 1$)).

(ii) Los polianiones de Dawson-Wells pueden aceptar electrones y reducirse para dar especies de valencia mixta, especialmente aquellos que contienen molibdeno.

(iii) Su forma y, sobre todo, su gran volumen, pueden inducir a las moléculas orgánicas a adoptar empaquetamientos nuevos que, a su vez, pueden dar lugar a nuevas dimensionalidades electrónicas y distribuciones de carga diferentes a las obtenidas cuando se utilizan otros polianiones más simples (ver anexo III donde se hace una revisión de sales radicales con polioxoaniones). Esto podría dar lugar a propiedades eléctricas diferentes de las encontradas hasta ahora en las sales radicales con polioxometalatos.

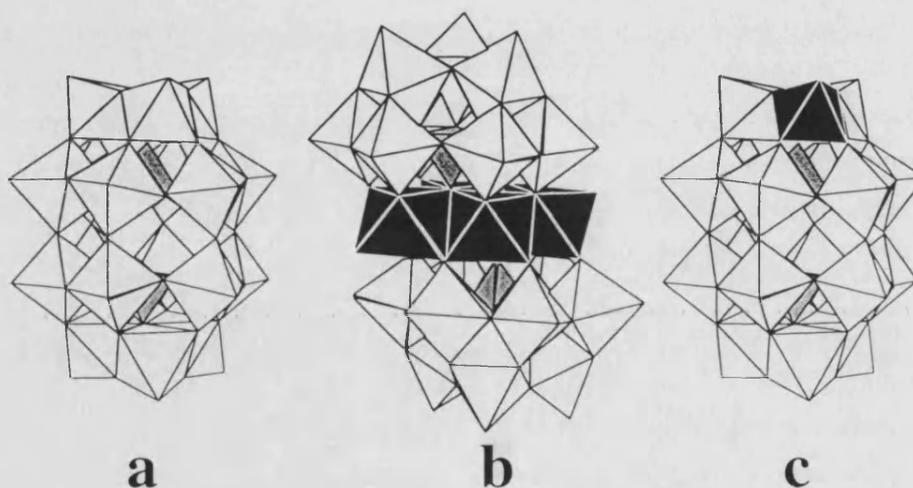


Figura 3.1. Representación poliédrica de: (a) el anión de Dawson-Wells $[\text{X}_2^{\text{m}+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2\text{m})-}$ ($\text{X} = \text{S}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}; \text{M} = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}$), (b) el anión $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ y Zn^{II}) y (c) el anión de Dawson-Wells monosustituido $[\text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}\text{Z}^{\text{n}+}(\text{H}_2\text{O})]^{(10-\text{n})-}$ donde $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ o $\text{As}^{\text{V}}; \text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ o Mo^{VI} y $\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$, etc.

Este capítulo se divide en dos partes. En la primera se presenta la síntesis, estructura y caracterización física de la sal radical que se obtiene con el dador electrónico ET y el polianión con la estructura de Dawson-Wells $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. En la segunda parte se presenta la síntesis y caracterización física de las sales radicales que forma el dador ET con los polianiones $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$ y Mn^{II}).

PARTE I. LA SAL RADICAL $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

I.1- EXPERIMENTAL

I.1.1- SINTESIS DE LA SAL PRECURSORA

Se siguió el procedimiento descrito por Finke³: se disolvieron 100 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 350 mL de agua destilada, se calentó la disolución hasta ebullición y se añadieron lentamente 150 mL de H_3PO_4 85%. La disolución verde así obtenida se mantuvo a reflujo durante 12 horas. Tras ello, se dejó enfriar la disolución y se añadieron 100 g de KCl. El precipitado de color verde claro que apareció se filtró en un embudo Büchner y después se redisolvió en la mínima cantidad posible de agua caliente y se dejó cristalizar a 5 °C. El producto así obtenido (aproximadamente unos 70 g) contenía una mezcla de isómeros α y β del polianión de Dawson-Wells (en el anexo II sobre polioxometalatos se detalla cuáles son los isómeros del anión de Dawson-Wells).

Para obtener el isómero α puro, se disolvieron 70 g de la mezcla $\alpha/\beta\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ en 250 mL de agua caliente y se puso la disolución en un vaso de precipitados de 1500 mL. Seguidamente se añadieron unas gotas de agua de Br_2 (o de H_2O_2) para oxidar los aniones que se encontraban reducidos (el color de la disolución cambió de verde a amarillo). La disolución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se le añadió lentamente una disolución de KHCO_3 al 10%. Tras la adición de 250 mL de esta disolución, comenzó a aparecer una turbidez debida a la precipitación de la sal blanca $\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$. La adición de KHCO_3 se continuó hasta que la disolución se volvió incolora y no aparecía más precipitado, para lo que fue necesario añadir aproximadamente 400 mL más de la disolución de KHCO_3 para alcanzar este punto. A continuación se añadieron 110 mL de HCl 6 M cuidadosamente para que volviera a aparecer una disolución de color amarillo claro de $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Esta disolución se puso a ebullición durante aproximadamente una hora para reducir su volumen a 1000 mL y se filtró para eliminar cualquier subproducto insoluble. Después se añadieron 100 g de KCl sólido a la disolución caliente. La mezcla se enfrió a 5 °C durante una noche. De esta manera se obtuvieron 50-60 g de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$.

Finalmente, para preparar la sal de TBA^+ , se disolvieron 9.196 g (2 mmol) de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ en agua destilada y se añadieron 4.52 g (14 mmol, exceso) de TBABr . Se obtuvo un precipitado que se recrystalizó en una mezcla de acetonitrilo y

³Finke, R.G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3886

dimetilformamida. Finalmente se obtuvo un producto cristalino de color blanco. El espectro IR de este producto confirma la presencia del polianión y del catión TBA⁺ (ver **figura 3.2**). Las asignaciones son: 3449 ($\nu_1\text{H}_2\text{O}$); 2962, ≈ 2927 y 2872 (C-H_{st}); 1671 y 1633 ($\nu_2\text{H}_2\text{O}$); 1479 ($-\text{CH}_2\delta$); $\approx (-\text{CH}_3\delta_{\text{as}})$; 1380 ($-\text{CH}_3\delta_{\text{si}}$); ≈ 1150 , 1090 y 1020 (P-O); 957 (W-O^d); 912 (W-O^c-W); 790 (W-O^b-W); 520 (P-O). (O^d = oxígeno terminal, O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten vértices, O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten aristas).

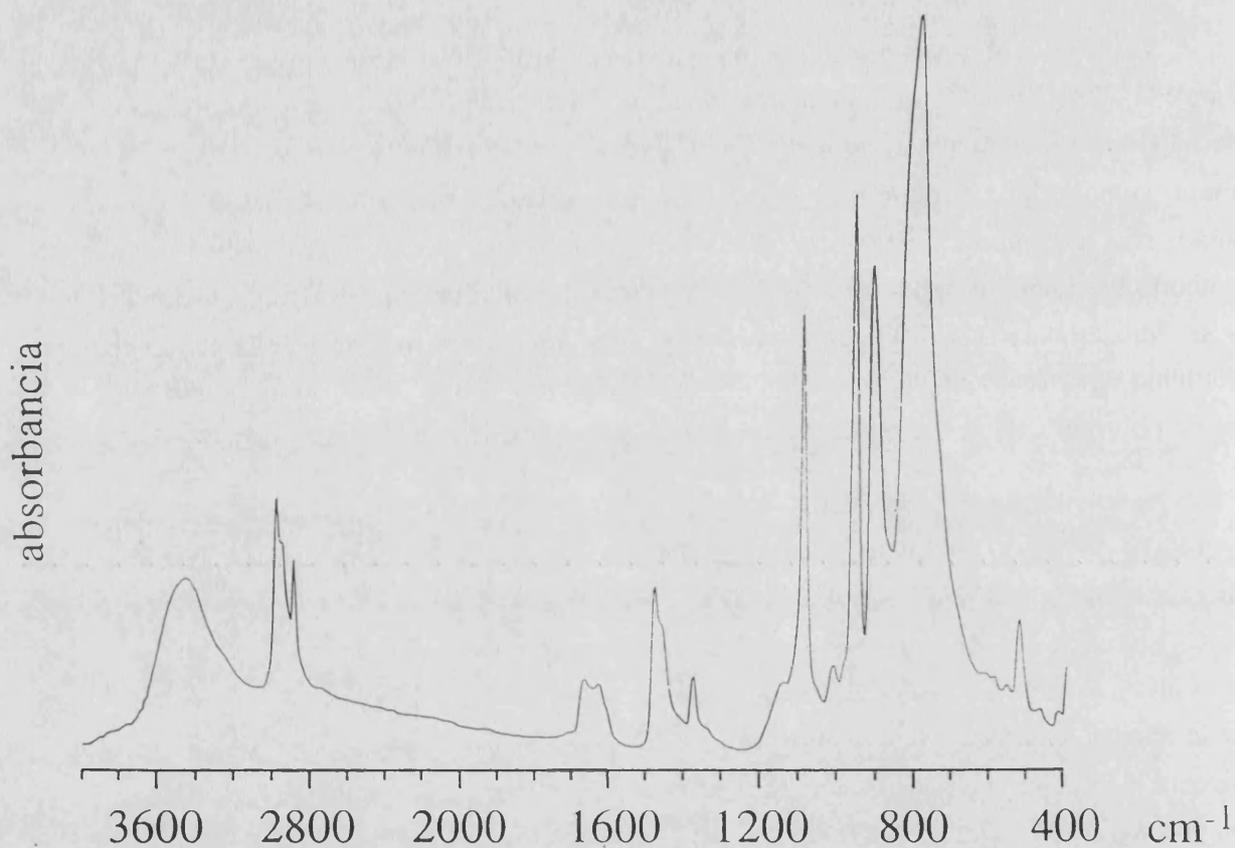


Figura 3.2. Espectro IR (pastilla de KBr) de la sal TBA₆[P₂W₁₈O₆₂].

I.1.2- SÍNTESIS DE LA SAL RADICAL

Para la síntesis de la sal radical hemos utilizado el método de oxidación electroquímica.

Se ha ensayado un gran número de condiciones experimentales diferentes. Las que han dado los mejores resultados se exponen en la **tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis de la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$.

	ANODO	CATODO
Peso de $TBA_6[P_2W_{18}O_{62}]$	180 mg	100 mg
Peso de ET	12 mg	
Disolventes	CH_2Cl_2 : 7 mL C_3H_7NO : 3 mL $(CH_3)_2SO$: 2 mL CH_3OH : 1 mL H_2O : 0.5 mL	CH_2Cl_2 : 7 mL C_3H_7NO : 3 mL $(CH_3)_2SO$: 2 mL CH_3OH : 1 mL H_2O : 0.5 mL
Intensidad	1.2 μA	
Tiempo	15 días	

En una misma síntesis siempre aparecen cristales con dos hábitos cristalinos diferentes: (i) plaquetas finas y alargadas y (ii) plaquetas gruesas prismáticas.

La adición de CH_3OH y $(CH_3)_2SO$ en los compartimentos de la celda electroquímica no es necesaria para la obtención de cristales de la sal radical $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}]$, pero cuando están presentes, la mayoría de cristales presentan el hábito (i). Cuando estos dos disolventes no están presentes, la mayoría de cristales que crecen sobre el electrodo presentan el hábito (ii).

Estas mismas condiciones de síntesis no dan resultado cuando se utiliza otro anión con estructura de Dawson-Wells distinto al $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. Los ensayos de otras condiciones de síntesis utilizando los polianiones de la serie $X_2M_{17}Z$ o los polioxomolibdatos $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ y $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ no han dado ningún producto; tan solo ha sido posible obtener un polvo cristalino en el caso del último polianión.

I.1.3- DIFRACCION DE RAYOS X.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental de la Universidad de Valencia con el aparato descrito en la parte experimental del primer capítulo.

Se examinaron un gran número de monocristales de la sal radical que poseían dos hábitos cristalinos distintos: (i) plaquetas finas y alargadas y (ii) plaquetas gruesas. Ambos tipos de cristales difractaban débilmente y los perfiles de las reflexiones eran bastante anchos, sin embargo se pudo encontrar la celda unidad de varios cristales con los dos hábitos cristalinos. En ambos casos los parámetros de celda unidad fueron los mismos. Finalmente se eligió un monocristal con el hábito (i) (de dimensiones $0.05 \times 0.15 \times 0.35 \text{ mm}^3$). Los parámetros de la celda unidad y la matriz de orientación para la toma de datos se obtuvieron mediante la indexación unívoca de 25 reflexiones independientes tomadas al azar. Durante la toma de datos se midieron tres reflexiones estándar cada hora que no mostraron fluctuaciones significativas en su intensidad. Se aplicó una absorción empírica⁴ a los datos afinados isotrópicamente. Todos los cálculos fueron realizados en un micro-VAX, utilizando el paquete de programas MolEN⁵. La estructura se resolvió por métodos directos con el programa MULTAN⁶ con sucesivos afinamientos por mínimos cuadrados y mapas de diferencias de Fourier, que mostraron todos los átomos del anión, de las moléculas orgánicas y de tres átomos de oxígeno asignados a moléculas de H_2O . Sin embargo, no se descarta la presencia de un mayor número de moléculas de disolvente. Aproximadamente las últimas 5000 reflexiones medidas tuvieron que excluirse de la resolución de la estructura, seguramente debido a que el cristal se desorientó en ese punto. Los programas de resolución de MolEN daban error cuando se consideraban estas últimas reflexiones. Esto causó que el número de datos para la resolución fuera muy bajo, sobre todo teniendo en cuenta el gran número de variables a refinar.

⁴Walker, N.; Stuart, D. An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects (DIFABS). *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 158.

⁵MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.

⁶Main, P.; Germain, G.; Woolfson, MULTAN-11/84, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. University of York, **1984**.

I.2- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.2.1- ESTRUCTURA DE LA SAL RADICAL

Los datos cristalográficos relativos a esta sal están detallados en la **tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Datos cristalográficos, toma de datos y afinamiento de la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$.

A - Datos cristalográficos.

Fórmula	$C_{110}H_{94}S_{88}P_2W_{18}O_{65}$
Peso molecular	8647.62
Sist. crist.	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/m$
a, Å	14.597(6)
b, Å	42.271(6)
c, Å	18.418(6)
β , deg	107.82(3)
V, Å ³	10819
Z	2
D_{calc} , g cm ⁻³	2.682
F(000)	8164
μ (Mo K α), cm ⁻¹	106.863
Tamaño, mm	0.15 x 0.15 x 0.35

B - Toma de Datos y Afinamiento.

Temp, °C	20
Radiación	Mo K α , graphite ($\lambda = 0.71069$)
Método scan	θ - 2θ
Intervalo 2θ , deg	2 - 50
Intervalo h, k, l	0-17, 0-50, ± 22
Factores de transmisión	0.740 - 1.430
N° total de refl. medidas	14597
Rint	0.074
N° de refl. con $F_o \geq 3\sigma(F_o)$	4817
N° de parámetros afinados	846
R(F) ^a , R(F) ^b _w	0.078, 0.104
GOF ^c	2.252
$\Delta\rho$	0.20
$\Delta\rho$ (max), e Å ⁻³	3.22

$$^a R = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum F_o, \quad ^b R_w = [\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}, \quad \omega = 4F_o^2 / [\sigma^2(I) + (p \cdot |F_o|^2)^2].$$

$$^c \text{Goodness Of Fit (G.O.F.)} = [\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{obs.} - N_{var.})]^{1/2}.$$

La estructura de esta sal está formada por capas alternadas de polioxoaniones y de moléculas orgánicas paralelas al plano *ac* (Ver **figura 3.3**).

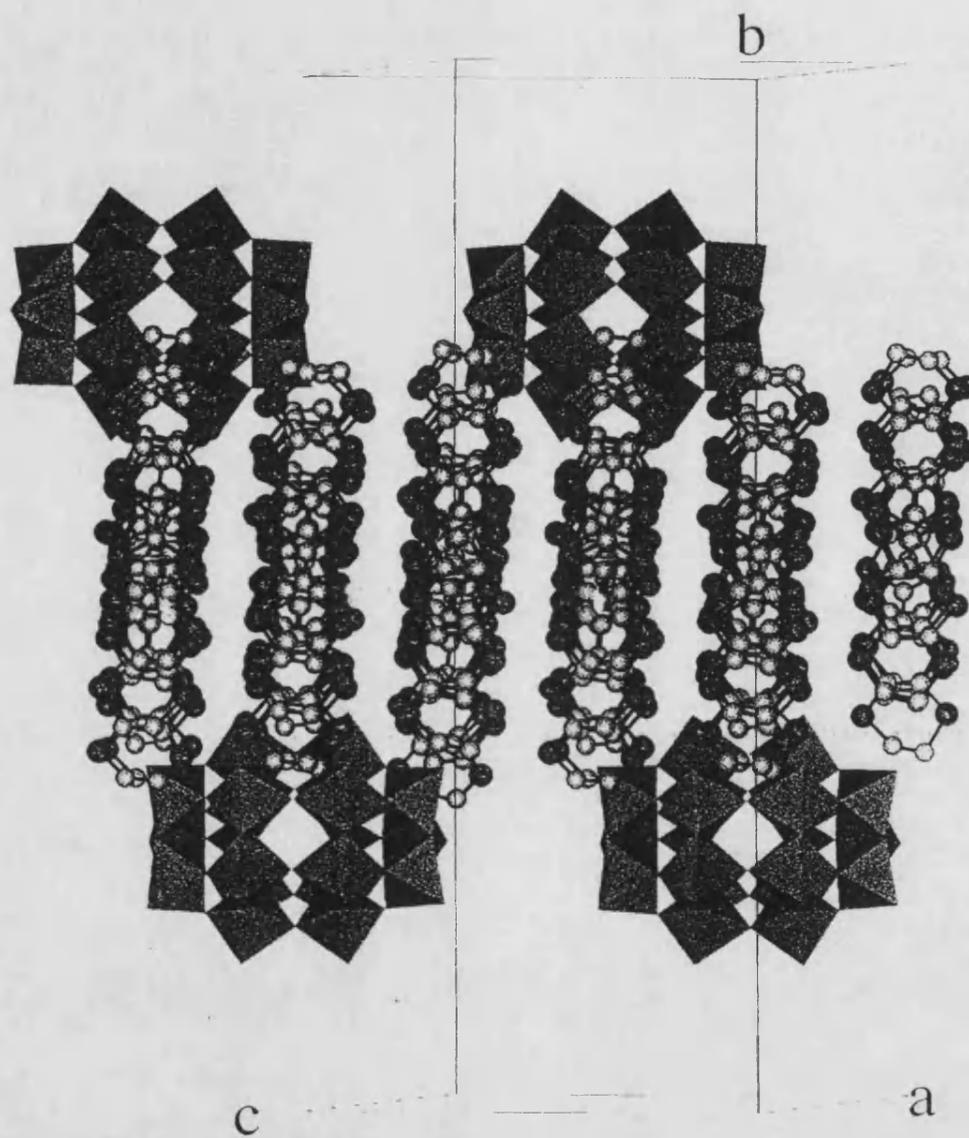


Figura 3.3. Estructura de la sal radical $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la que se ven las capas orgánicas e inorgánicas alternándose.

Las capas inorgánicas están formadas por aniones con empaquetamiento compacto con el eje ternario de cada anión paralelo a la dirección a . Las capas inorgánicas están separadas entre sí por una distancia $b/2$, y las distancias anión-anión dentro de cada capa coinciden con los parámetros de celda a y c en las direcciones de esos ejes (ver **figura 3.4**).

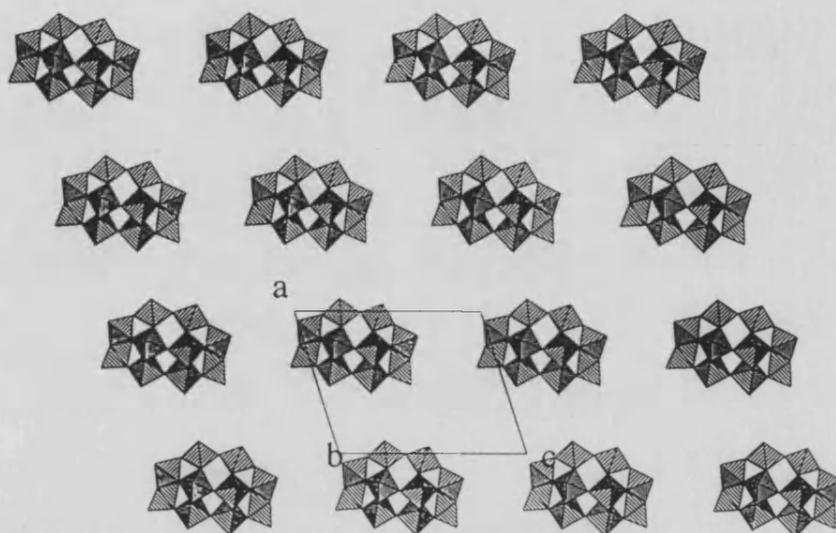


Figura 3.4. Vista de una capa de polianiones $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

Las capas orgánicas están formadas por cadenas infinitas de moléculas de ET paralelas a la dirección $[401]$. Todas las cadenas son del mismo tipo. Si se observa la capa orgánica en el plano ac , (**figura 3.5**) se aprecia que los planos moleculares de los dadores ET de cadenas contiguas son paralelos entre sí, dando lugar a lo que se denomina una fase β (ver anexo I sobre conductores orgánicos).

Este tipo de ordenación estructural de las moléculas de ET ha sido observado en un gran número de sales radicales de ET, pero es la primera vez que se da en una sal radical con un polioxometalato como contraión. En el primer capítulo vimos que en las series de sales radicales formadas por ET y polianiones de Keggin las moléculas orgánicas adoptaban siempre ordenamientos de tipo α y que existían dos tipos de cadenas orgánicas diferentes formadas por hasta 3 moléculas de ET cristalográficamente independientes. En el segundo capítulo vimos que la sal $(BEDS)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot (CH_3CN) \cdot (CH_2Cl_2)$ presentaba cinco moléculas de BEDS independientes. En la sal radical $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$ encontramos seis moléculas de ET cristalográficamente independientes, que hemos llamado A, B, C, D, E y F. Por lo tanto, este compuesto con seis moléculas de ET independientes, representa la sal radical con el mayor número de tipos diferentes de moléculas de ET.

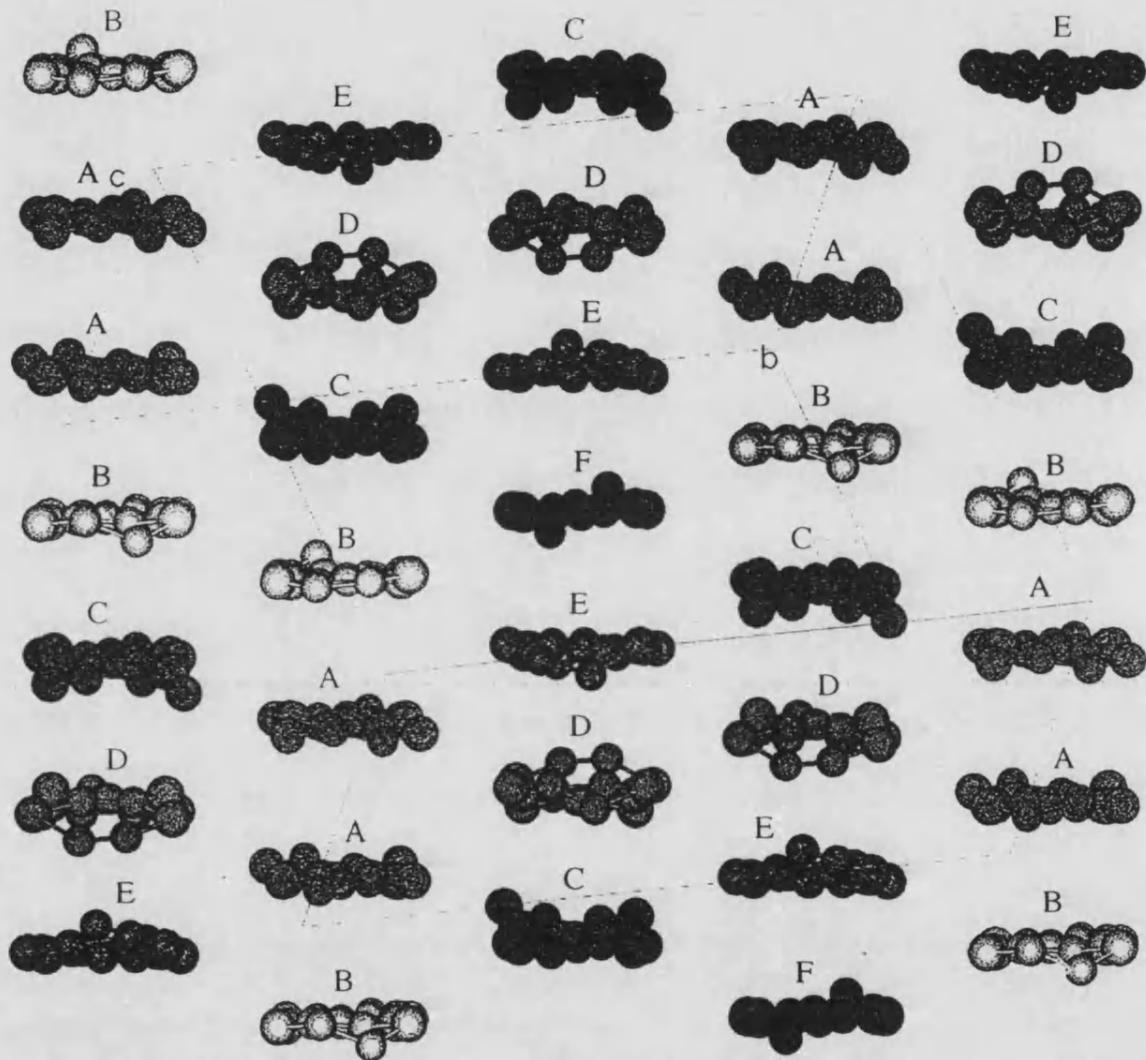


Figura 3.5. Vista de la capa orgánica en el plano ac donde se observa que las moléculas orgánicas forman una fase β .

En esta sal cada cadena orgánica está formada por la repetición de grupos de 11 moléculas de ET siguiendo la secuencia ...ABCDEFEDCBA... que se encuentran apiladas en zigzag (ver la **figura 3.6**). En la celda unidad encontramos dos aniones de Dawson-Wells y 22 moléculas de ET (cuatro de los tipos A, B, C, D y E, y dos del tipo F), dando una estequiometría 11:1. Esta estequiometría significa que tenemos que repartir seis cargas positivas entre 11 moléculas orgánicas y que, por tanto, debemos tener un estado de valencia mixta en la parte orgánica. Los diferentes tipos de moléculas de ET se distinguen unos de otros en que muestran diferencias estructurales notables, lo que es una indicación de la presencia de grados de ionicidad diferentes para estas moléculas. Así por ejemplo, observamos que las moléculas de tipo C y D están muy distorsionadas y se alejan mucho de la planaridad, lo que puede indicar que estas moléculas son neutras. Sin embargo, en este caso resulta imposible hacer una asignación fiable de los grados de ionicidad de las diferentes moléculas de ET a partir de sus distancias de enlace ya que estas distancias presentan unas desviaciones estándar demasiado elevadas. Con el fin de poder hacer dicha asignación tenemos previsto abordar en un futuro el estudio estructural de esta sal a bajas temperaturas.

Al igual que para otras sales bidimensionales de ET, las distancias S...S entre cadenas (comprendidas entre 3.32(3) y 3.65(3) Å) son más cortas que las distancias S...S dentro de las cadenas (comprendidas entre 3.67(3) y 4.18(3) Å). En esta estructura hay otra característica importante y es la presencia de dos fuertes contactos intermoleculares entre las moléculas orgánicas y los clusters inorgánicos. El primero tiene lugar entre un átomo de azufre de una molécula de tipo E y un oxígeno terminal de uno de los anillos ecuatoriales (distancia S-O de 2.80(7) Å). El segundo tipo de interacción es un enlace de hidrógeno entre varios átomos de oxígeno terminales del anión y los átomos de carbono de los grupos etilénicos de las moléculas de ET (la distancia C-O más corta es de 3.1(1) Å). La fuerza de estas interacciones C-H...O es mayor que en otras sales conocidas de ET, lo cual puede deberse a la alta carga del polianión. En la **tabla 3.3** se exponen algunas distancias intermoleculares.

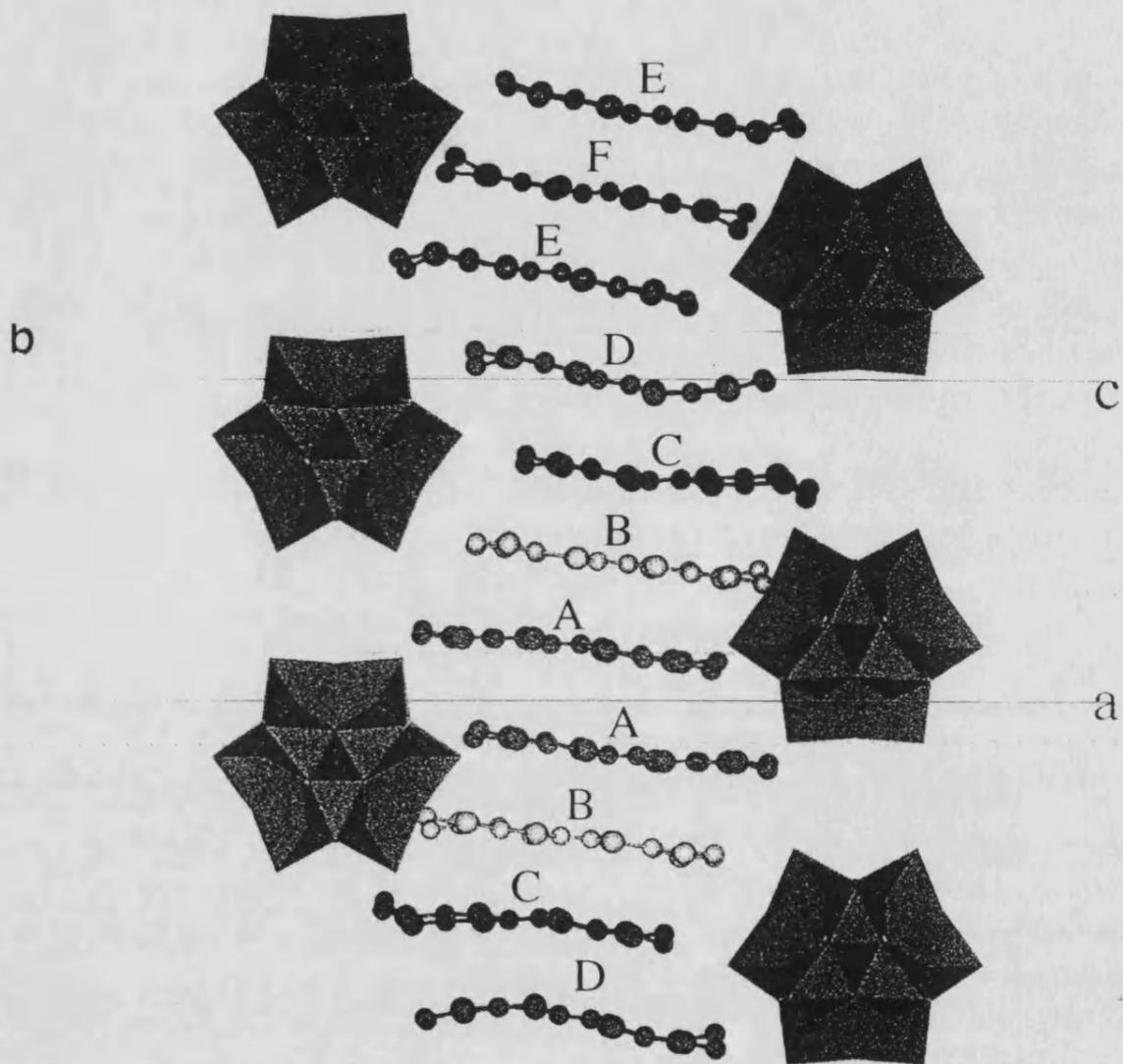


Figura 3.6. Vista del apilamiento en zigzag de una cadena de moléculas de ET.

Tabla 3.3. Distancias intermoleculares más cortas en la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tipo de distancia	denominación (moléculas)	átomos	distancia (Å)
intra-cadena	d1(A-A)	S1-S8	4.18(3)
	d2(A-B)	S2-S11	3.80(3)
	d3(B-C)	S9-S17	3.70(3)
	d4(C-D)	S17-S28	3.67(3)
	d5(D-E)	S29-S33	3.71(3)
	d6(E-F)	S33-S41	3.81(3)
inter-cadenas	d7(A-C)	S5-S24	3.37(5)
	d8(A-D)	S7-S29	3.65(3)
	d9(A-D)	S6-S29	3.33(3)
	d10(A-E)	S6-S37	3.61(3)
	d11(B-B)	S14-S16	3.48(4)
	d12(B-C)	S16-S20	3.63(3)
	d13(B-E)	S15-S33	3.59(4)
	d14(B-F)	S13-S44	3.41(3)
	d15(C-E)	S21-S40	3.32(3)
	d16(C-F)	S21-S41	3.50(3)
	d17(D-D)	S30-S32	3.53(2)
	d18(D-E)	S30-S40	3.54(4)
S(ET)-O(Anión)	d19(A)	S6-O8	3.22(5)
	d20(B)	S14-O30	3.09(4)
	d21(C)	S24-O6	3.19(4)
	d22(D)	S32-O5	3.20(5)
	d23(E)	S37-O3	2.80(7)
	d24(F)	S43-O21	3.23(6)
C(ET)-O(Anión)	d25(A)	C10-O10	3.1(1)
	d26(B)	C18-O33	3.2(1)
	d27(C)	C28-O7	3.1(1)
	d28(D)	C37-O8	3.3(2)
	d29(E)	C47-O3	3.3(1)
	d30(F)	C54-O15	3.4(1)
C=C central	d31(A)	C1-C2	1.2(1)
	d32(B)	C11-C12	1.2(1)
	d33(C)	C21-C22	1.3(1)
	d34(D)	C31-C32	1.3(1)
	d35(E)	C41-C42	1.2(1)
	d36(F)	C51-C51*	1.2(1)

Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar en el último dígito significativo.

I.2.2- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Las medidas de conductividad eléctrica fueron realizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona por V. Laukhin. Se pusieron cuatro contactos sobre la cara más desarrollada de un monocristal con un tamaño aproximado de $1.5 \times 0.2 \text{ mm}^2$. Esta cara se corresponde con el plano *ac*.

La conductividad a temperatura ambiente tiene un valor aproximado de 5 S.cm^{-1} y la dependencia con la temperatura indica un comportamiento de tipo metálico con un máximo en la conductividad a 220-230 K (ver la **figura 3.7a**). Por debajo de esta temperatura la conductividad desciende lentamente alcanzando un valor de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 9 K, siendo este comportamiento típico de un régimen semiconductor con una energía de activación muy pequeña.

Aunque dado el comportamiento térmico de la conductividad a altas temperaturas, cabría pensar que esta sal es el primer compuesto metálico con un polianión, sin embargo, la existencia de una transición del tipo metal-aislante relativamente ancha que tiene lugar a temperaturas cercanas al ambiente ($T_{M-I} \approx 230 \text{ K}$) y el hecho de que en la representación $\ln \sigma$ en función de $1/T$ la pendiente no cambie a la temperatura de la transición, permite suponer que se trata de un semiconductor con un gap de energía muy pequeño.⁷ Este tipo de comportamiento ha sido observado en otras sales radicales tales como la familia $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$, donde [NMP] es N-metilfenacina, [Phen] es fenacina y [TCNQ] es tetraciano-p-quinodimetano. Epstein et al⁸ han propuesto un modelo para explicar el comportamiento eléctrico de estas y otras sales semiconductoras que considera la conductividad como el producto del número de portadores de carga, n , por la carga del electrón, e , y por su movilidad, μ :

$$\sigma = ne\mu$$

Dado que el número de portadores de carga sigue una ley de Arrhenius, $n = A' e^{-E_a/kT}$ y que la movilidad varía con la temperatura de la forma $\mu = A'' T^{-\alpha}$, podemos expresar la conductividad mediante la expresión:

$$\sigma = A T^{-\alpha} e^{-E_a/kT}$$

En los casos en los que E_a sea muy pequeña, a altas temperaturas el término que depende de la movilidad de los portadores de carga llega a ser importante comparado

⁷ Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 287.

⁸ (a) Epstein, A. J.; Conwell, E. M.; Sandman, D. J.; Miller, J. S.; *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 355;
(b) Epstein, A. J.; Conwell, E. M. *ibid.* **1977**, *24*, 677

con el número de portadores de carga, n , lo que explica el comportamiento tipo metálico (figura 3.7b).

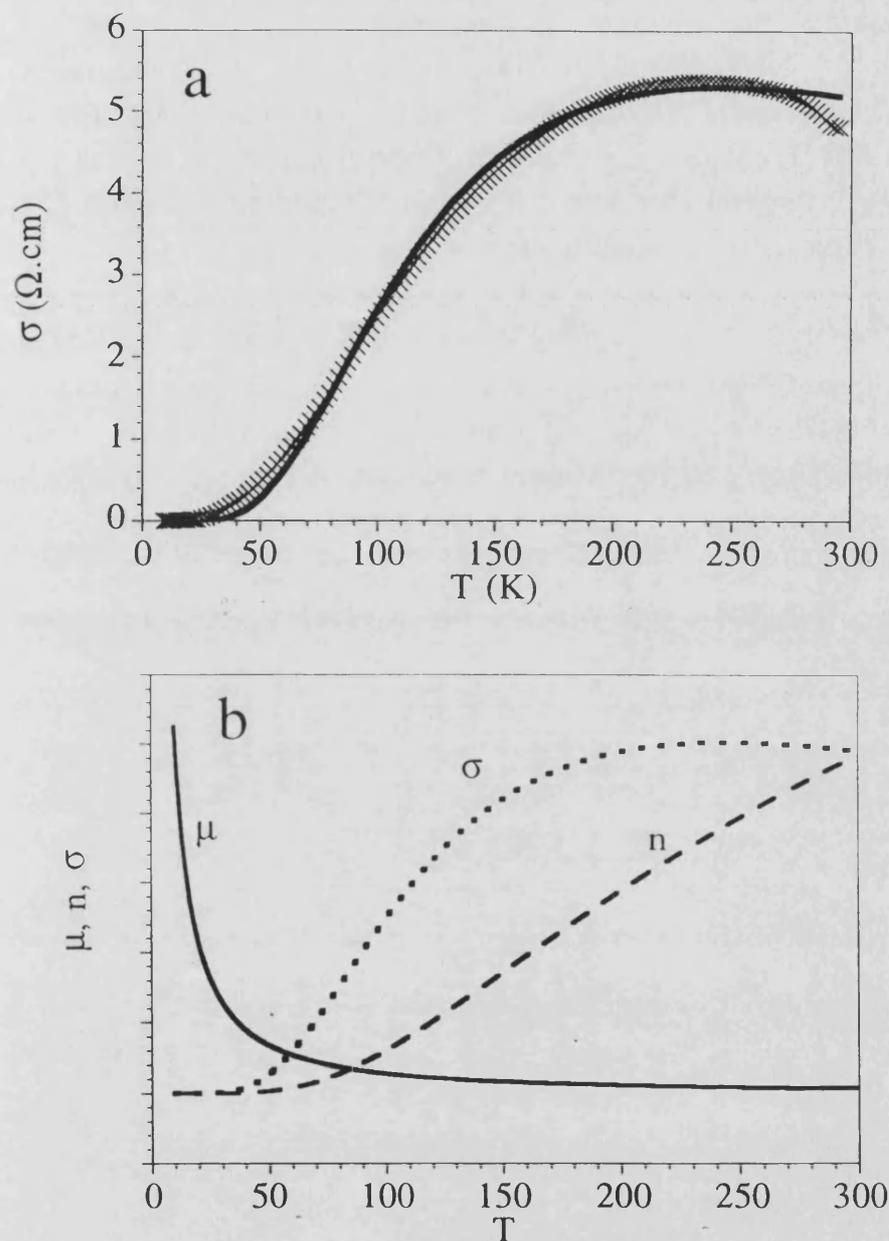


Figura 3.7. (a) Conductividad eléctrica en función de la temperatura en el plano cristalográfico ac de un monocristal de $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La línea continua representa el mejor ajuste al modelo explicado en el texto. (b) Esquema de la dependencia con la temperatura del número de portadores de carga, n , la movilidad, μ , y la conductividad σ .

Con esta ecuación hemos ajustado el comportamiento eléctrico de la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ y hemos encontrado unos valores de $A = 22006 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\alpha = 1.28$ y $E_a = 27 \text{ meV}$ (línea continua en la figura 3.7a). El valor de la energía de activación es un orden de magnitud menor al encontrado en las sales de estructura α del mismo dador

con los aniones de Keggin (capítulo 1) y explica la mayor conductividad de la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ a temperatura ambiente así como su variación a altas temperaturas.

I.2.3- PROPIEDADES OPTICAS (IR)

El espectro IR de la sal radical $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se muestra en las figuras 3.8 y 3.9. Las bandas principales y sus asignaciones son (cm^{-1}): 1439 (ν_{27}); 1400 y 1379 ($\nu_2 + \delta\text{CH}_2$); 1343 (ν_3); 1281 (ν_{29}); 1253 (ν_{46}); 1170 (ν_{67}); 1124 y 1050 (ν_{47}); 1020 (ν_{30}); 1088 (P-O); 957 (W=O^d); 901 (W-O^c-W); 782 (W-O^b-W); ≈ 683 (ν_{33}); 640 (ν_{51}); 526 (P-O); 473 (ν_9).

Las posiciones de las bandas son casi las mismas que las que aparecen en otras sales radicales del dador ET en las que éste se encuentra completamente ionizado⁹. La presencia de otras moléculas de ET con diferente carga no puede inferirse del espectro IR, ya que estas moléculas de ET darían lugar a bandas muy débiles como ya señalamos en los capítulos anteriores.

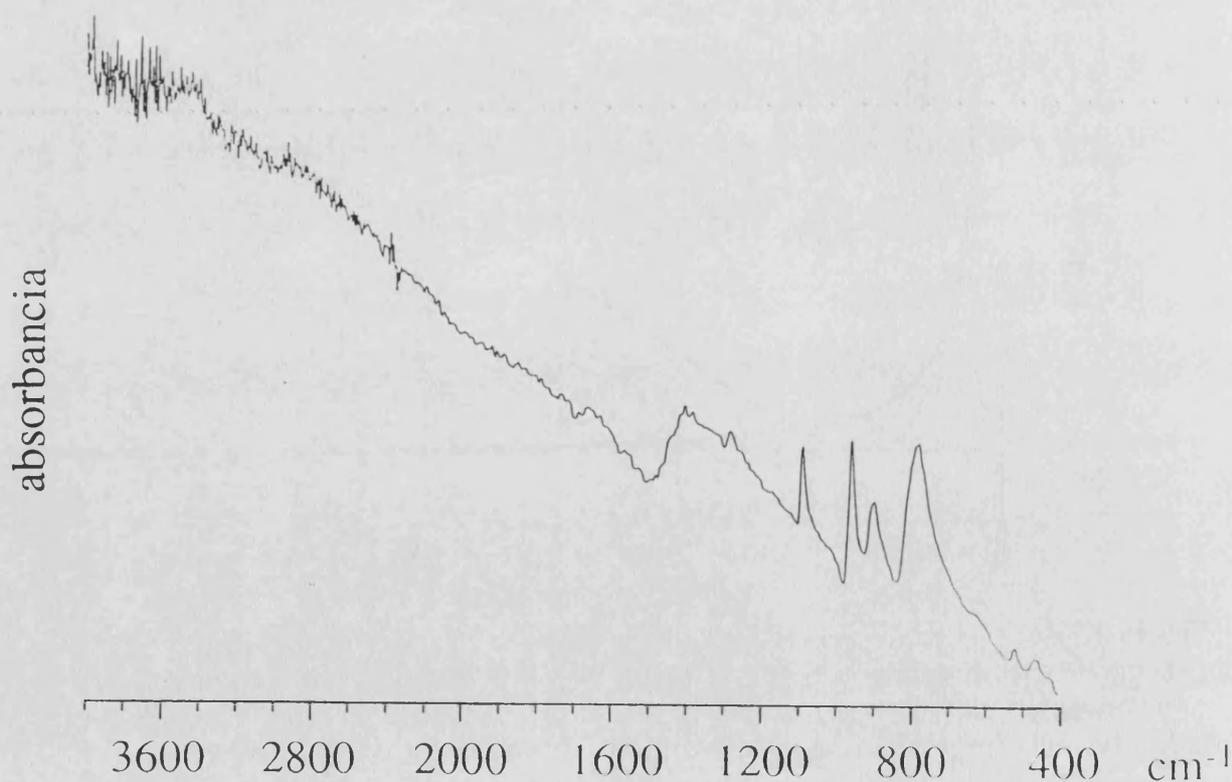


Figura 3.8. Espectro IR de la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

⁹Kozlov, M.E., Pokhodnia, K. I., Yurchenko, A. A. *Spectrochim Acta* **1989**, 45A, 431

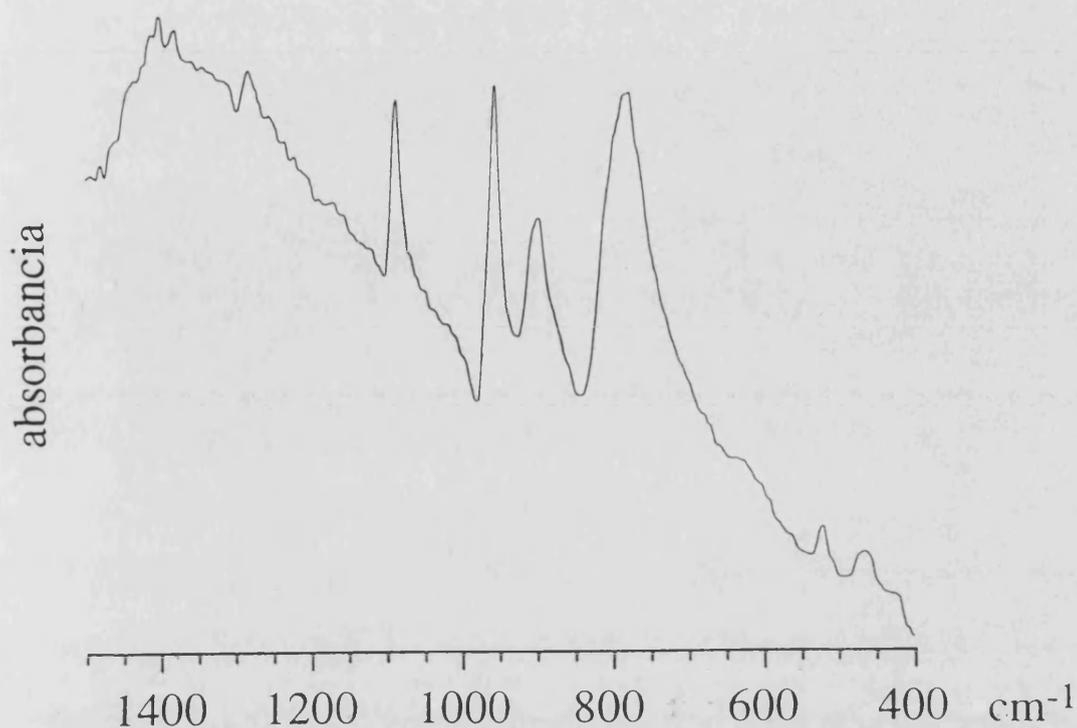


Figura 3.9. Ampliación del espectro IR de la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$.

1.2.4- PROPIEDADES MAGNETICAS

Se han realizado medidas de R.S.E. sobre un monocristal de $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$. La variación de la anchura de línea (ΔH) y del factor g con la orientación se ha medido tomando como ejes de rotación a^* (rotación ω), c^* (rotación ψ) y b (rotación ϕ). Los ejes a^* y c^* están dentro del plano cristalográfico ac y son perpendiculares entre sí y perpendiculares al eje b (ver figura 3.10).

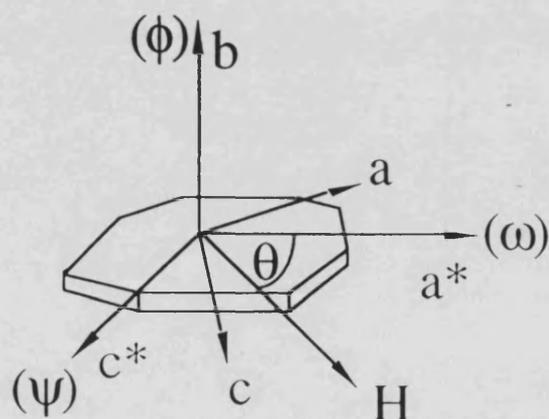


Figura 3.10. El cristal de $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$ y los tres ejes de rotación según los que se midieron ΔH y g a temperatura ambiente.

En las **figuras 3.11, 3.12 y 3.13** se muestran los espectros de R.S.E. en función del ángulo entre el campo magnético y el cristal para cada una de las tres rotaciones.

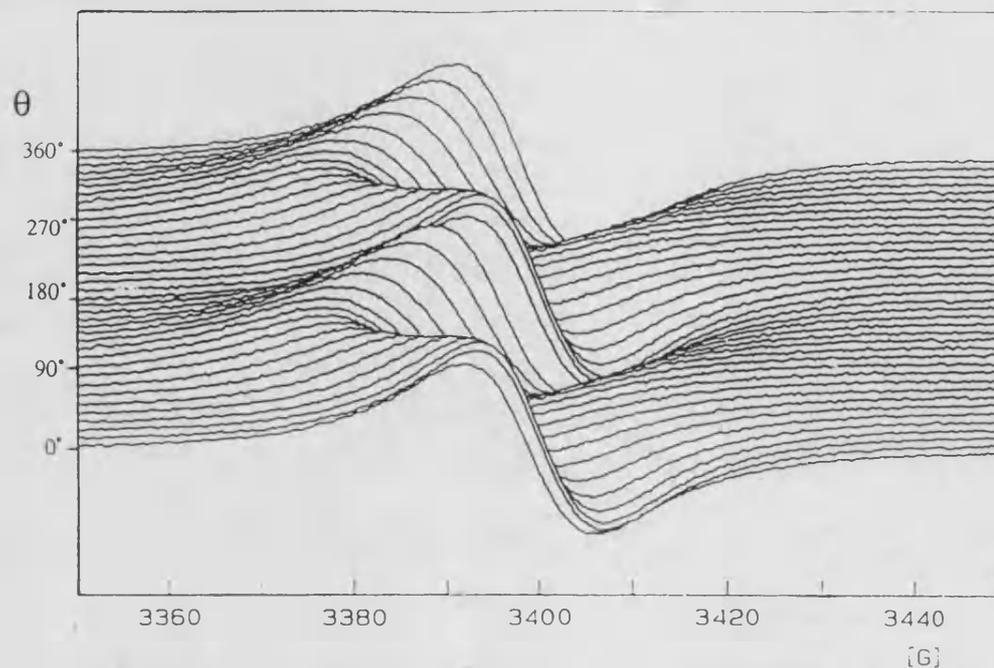


Figura 3.11. Espectros R.S.E. de la sal radical $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$ a diferentes ángulos para la rotación alrededor del eje a^* (rotación ω).

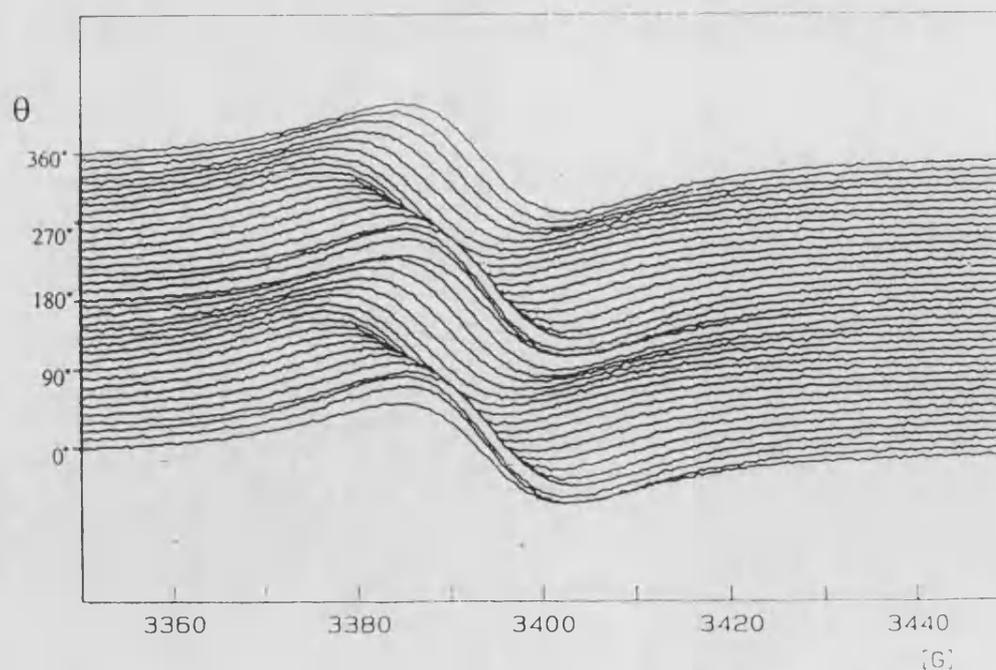


Figura 3.12. Espectros R.S.E. de la sal radical $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$ a diferentes ángulos para la rotación alrededor del eje c^* (rotación ψ).

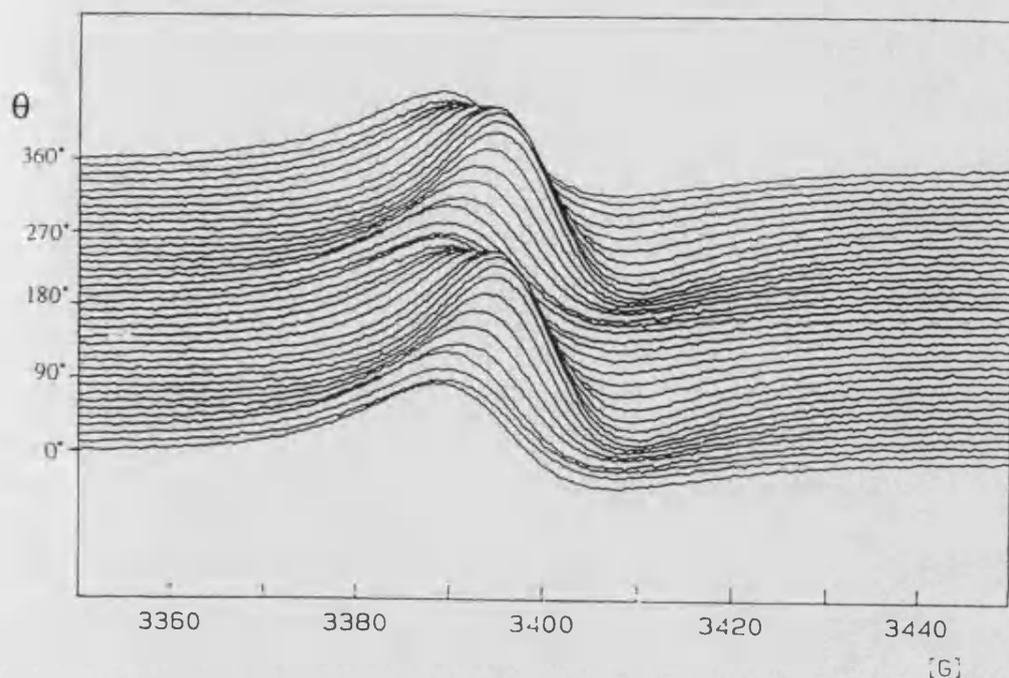


Figura 3.13. Espectros R.S.E. de la sal radical $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a diferentes ángulos para la rotación alrededor del eje b (rotación ϕ).

En las rotaciones a temperatura ambiente según los ejes a^* y c^* aparece siempre una única señal lorentziana con valores de g comprendidos entre 2.0027-2.0104 para la rotación alrededor del eje a^* , y 2.0058-2.0104 para la rotación alrededor del eje c^* . Estos valores de g son muy similares a los encontrados en otras muchas sales de ET^{10} . En la rotación según b , encontramos para todos los ángulos una señal Dysoniana (con una relación entre picos $A/B \approx 1.8$). En esta orientación, el campo eléctrico de microondas es paralelo a la cara más desarrollada del cristal, y la aparición de una señal de este tipo indica que debemos tener una conductividad elevada en este plano, tal y como se observa en las medidas de conductividad. Los valores de g para la rotación alrededor del eje b dependen menos del ángulo que para las otras dos rotaciones (varían entre 2.0027-2.0058), lo que indica que la anisotropía eléctrica en este plano es algo menor, tal y como se observa en la estructura cristalográfica.

Los valores de ΔH para las tres rotaciones están comprendidos entre 13.0 y 19.4 G, valores que confirman que tenemos una fase β , ya que los valores de ΔH para otras fases (como α , θ o κ) son siempre mucho mayores (ver anexo IV sobre R.S.E. en conductores orgánicos).

¹⁰Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H. "Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory" Grimes, R. N. ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (USA), 1992.

Las dependencias angulares de ΔH y g para las tres rotaciones se muestran en las **figuras 3.14** y **3.15**. Estas curvas se ajustan a ecuaciones del tipo $g^2 = g_1^2 \sin^2 \theta + g_2^2 \cos^2 \theta$ y $\Delta H^2 = \Delta H_1^2 \sin^2 \theta + \Delta H_2^2 \cos^2 \theta$. Los valores máximos, mínimos y medios para ΔH y g están expuestos en la **tabla 3.4**.

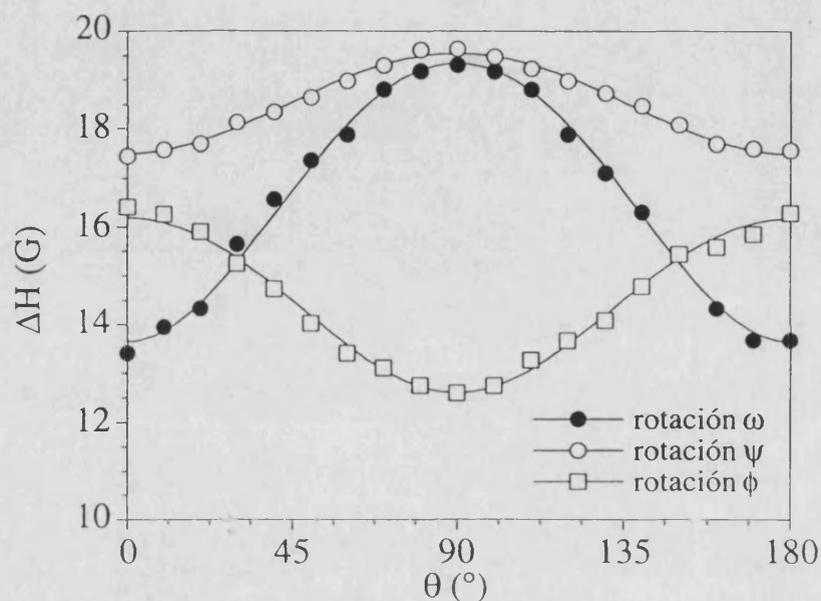


Figura 3.14. Variación angular de ΔH para las rotaciones según a^* (ω), c^* (ψ) y b (ϕ). Las líneas continuas representan los mejores ajustes a las ecuaciones descritas en el texto.

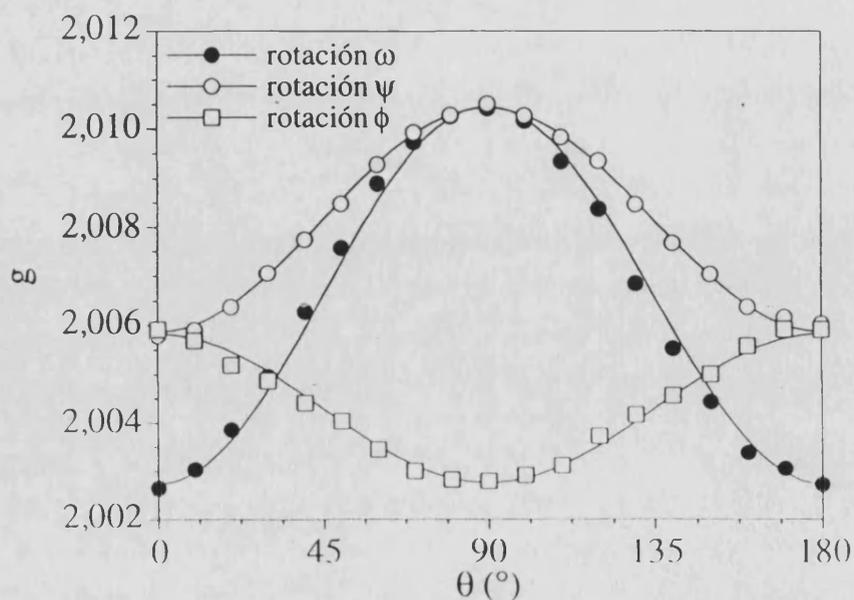


Figura 3.15. Variación angular de g para las rotaciones según a^* (ω), c^* (ψ) y b (ϕ). Las líneas continuas representan los mejores ajustes a las ecuaciones descritas en el texto.

Tabla 3.4. Valores de ΔH y g a temperatura ambiente para los tres ejes principales en la sal radical $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Valor	ΔH (Gauss)	g
Máximo	19.4(2)	2.0104(1)
Medio	17(1)	2.0058(1)
Mínimo	13(1)	2.0027(1)

Los números entre paréntesis son las desviaciones estándar en la última cifra significativa

Los valores de g máximo, intermedio y mínimo, corresponden aproximadamente a orientaciones en las que el campo magnético estático (con respecto a las moléculas de ET en el cristal) es paralelo al eje largo molecular, el eje corto molecular y perpendicular al plano molecular:¹¹. Este hecho también concuerda con que el plano cristalográfico ac (plano de las moléculas orgánicas) coincide con la cara más desarrollada del cristal, ya que cuando el campo magnético es perpendicular a dicha cara ($\theta = 90^\circ$ en las rotaciones alrededor de a^* y c^*) es cuando encontramos el máximo en g (ver **figura 3.15**).

En la **figura 3.16** se han representado los espectros R.S.E. registrados variando la temperatura a una orientación fija del cristal: $\theta = 90^\circ$ en la rotación a^* , en la que g y ΔH presentan sus valores máximos.

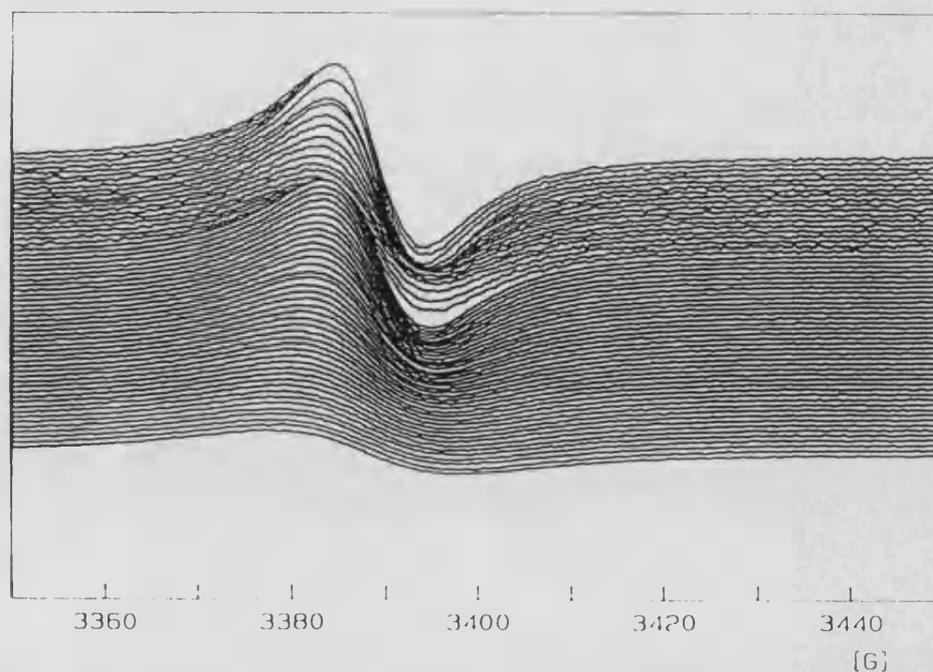


Figura 3.16. Espectros R.S.E. registrados variando la temperatura en la orientación $\theta = 90^\circ$ (rotación a^*).

¹¹Supano, T., Saito, G., Kinoshita, M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1987, 35, 6554

Las variaciones de ΔH y g con la temperatura se representan en la **figura 3.17**. En esta figura vemos que ambos parámetros tienen un comportamiento similar: entre 300 y 90 K, ambos disminuyen de manera casi continua, como es normal en compuestos que poseen la fase β . Sin embargo, a unos 100 K esta disminución se hace más suave y a unos 95 K ambas curvas alcanzan un mínimo. A $T \approx 60-70$ K ambas curvas alcanzan un máximo amplio y finalmente tanto ΔH como g comienzan a disminuir de manera continua para temperaturas por debajo de 60 K. La variación de la susceptibilidad de spin normalizada muestra a unos 70 K una anomalía (ver **figura 3.18**). Estos resultados sugieren la presencia de una transición alrededor de 70 K. La naturaleza de esta transición será estudiada en un futuro.

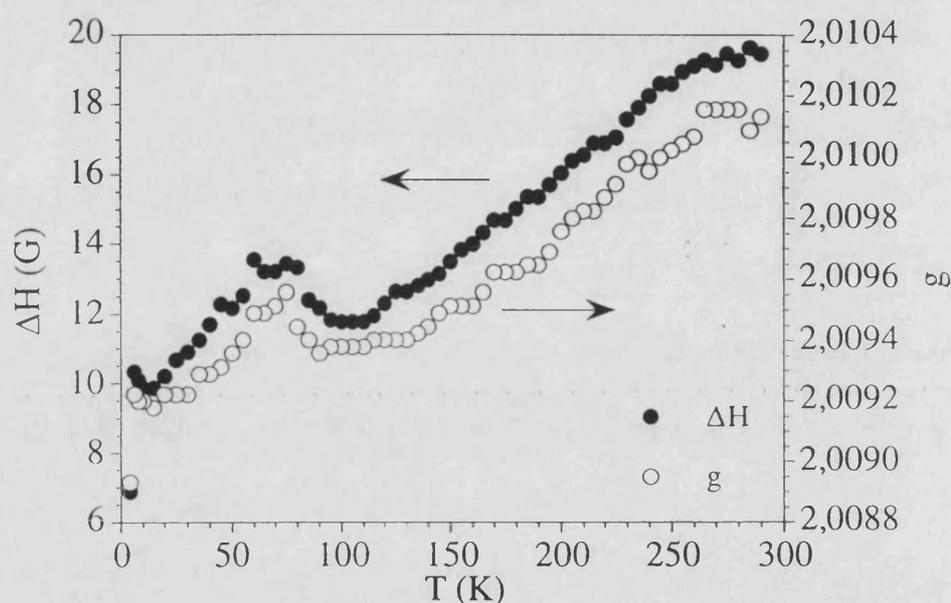


Figura 3.17. Variación térmica de la anchura de la señal (ΔH) y la posición (g) para la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$.

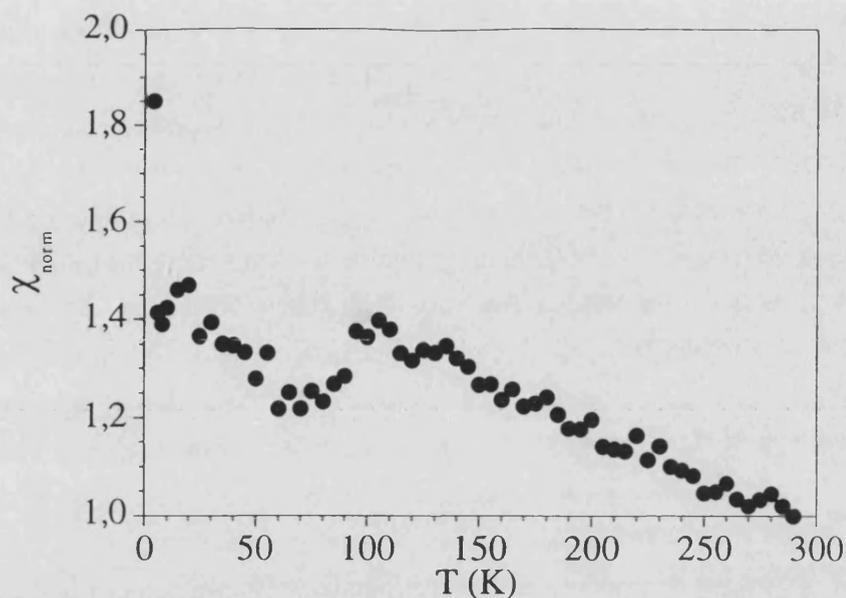


Figura 3.18. Variación de la susceptibilidad de spin normalizada en función de la temperatura.

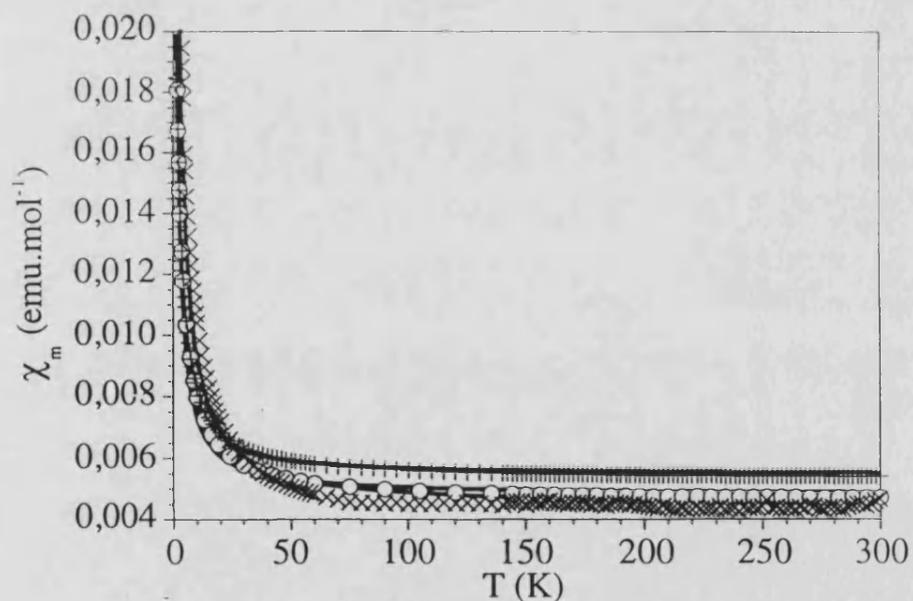


Figura 3.19. Variación de la susceptibilidad estática en función de la temperatura para 3 muestras diferentes de la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$. Las líneas continuas representan los mejores ajustes a la ecuación indicada en el texto.

La susceptibilidad magnética estática fue medida con un susceptómetro SQUID en varias ocasiones debido a que la señal de esta sal radical era más débil que la del portamuestras a altas temperaturas. La susceptibilidad magnética en las medidas realizadas para tres muestras diferentes muestra un valor de unos 0.005 emu/mol a

temperatura ambiente. Al descender la temperatura la susceptibilidad permanece constante hasta aproximadamente 50 K. Por debajo de esta temperatura la susceptibilidad aumenta de manera exponencial (**figura 3.19**). Este comportamiento indica la presencia de un débil paramagnetismo de Pauli (responsable del valor constante a altas temperaturas) y de una cola paramagnética (responsable de la subida a bajas T) similar a la que se observaba en las sales de ET con los polianiones de Keggin (capítulo 1 de esta Tesis). Así, hemos ajustado las medidas de susceptibilidad estática de un total de tres muestras a una ley del tipo $\chi_m = N\alpha + C/T$ (línea continua en la **figura 3.19**). Los valores del paramagnetismo de Pauli encontrados ($N\alpha = 4.38(6) \cdot 10^{-3}$, $4.77(3) \cdot 10^{-3}$ y $5.42(2) \cdot 10^{-3}$ emu/mol) son próximos a los observados para otras sales radicales con comportamiento metálico o alta conductividad a temperatura ambiente¹². Asimismo, los valores de la cola de Curie ($C = 0.0491(4)$, $0.0264(2)$ y $0.0247(1)$ emu.K/mol) son ligeramente inferiores a los encontrados en las sales de ET con los polianiones de Keggin (ver capítulo 1). Este valor puede ser explicado por la presencia de impurezas paramagnéticas en forma de moléculas de ET aisladas con grado de ionicidad +1. Si calculamos el porcentaje de estas moléculas ionizadas aisladas, resulta un valor en torno al 10%, es decir, una molécula de ET ionizada y aislada cada 10 moléculas de ET aproximadamente.

¹² Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kmi, A. M.; Whangbo, M. H. "*Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*" Grimes, R. N. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (USA), 1992

PARTE II. SALES RADICALES DE ET CON LOS POLIANIONES $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}$ y Mn^{II})

II.1- SINTESIS

II.1.1- SINTESIS DE LAS SALES PRECURSORAS

Como sales de partida utilizamos las sales potásicas de ambos polianiones, para cuya síntesis, previamente debemos preparar el precursor $Na_8HPW_9O_{34}$, siguiendo el método de Finke et al¹³: se disuelven 30 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en 37 mL de agua y, mientras se agita vigorosamente, se añaden a la disolución 0.75 mL de H_3PO_4 85% y 5.5 mL de ácido acético glacial, en ese orden y gota a gota. Tras unos minutos comienza a aparecer un precipitado blanco que se filtra en un embudo Büchner. Este precipitado se deja secar a temperatura ambiente durante al menos 24 horas y después se deja secar en estufa a 140 °C durante 1-2 horas, obteniéndose así el precursor $Na_8HPW_9O_{34}$ deseado.

Para sintetizar ahora la sal $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$, se sigue también el procedimiento de Finke et al¹³: Se disuelven 0.41 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.4 mmol) en 15 mL de agua. A esta disolución rosa se le añaden (con agitación) 2 g (0.7 mmol) de la sal precursora $Na_8HPW_9O_{34}$. Tras ello, la mezcla resultante se calienta hasta que la disolución queda homogénea y de color violeta. Entonces, se añade un exceso de KCl (4-6 g), precipitando un sólido de color azul-violeta que se recoge mediante filtración en un embudo Büchner. Una vez seco el sólido se redissuelve en 5-10 mL de agua caliente y se deja cristalizar a temperatura ambiente. Al cabo de algunos días se obtienen cristales con forma de prisma rectangular y color violeta que se filtran en un embudo Büchner.

Para sintetizar la sal $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$, utilizamos el método de C. J. Gómez¹⁴: se disuelven 0.2366 g (1.4 mmol) de $Mn(SO_4) \cdot H_2O$ en 15 mL de agua y se añaden 2 g (0.7 mmol) de $Na_8HPW_9O_{34}$. Se calienta suavemente hasta la total disolución de la sal precursora y se añaden 5 g de KCl a esta disolución naranja, con lo que se produce la precipitación inmediata de un sólido naranja. Este precipitado se filtra en un embudo Büchner y, una vez seco, se recrystaliza de la misma manera que para el

¹³ Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886-3896.

¹⁴(a) Tesis Doctoral de Gómez-García C. J. Universidad de Valencia, **1991**. (b) Gómez García, C. J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ Pastor, N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 89

compuesto de Co^{II} , con lo que se obtienen cristales de color naranja y de morfología idéntica a la de los cristales de Co^{II} .

Los espectros IR de ambas sales potásicas (ver **figuras 3.20 y 3.21**) son muy similares. Las asignaciones de las bandas se encuentran en la **tabla 3.5**.

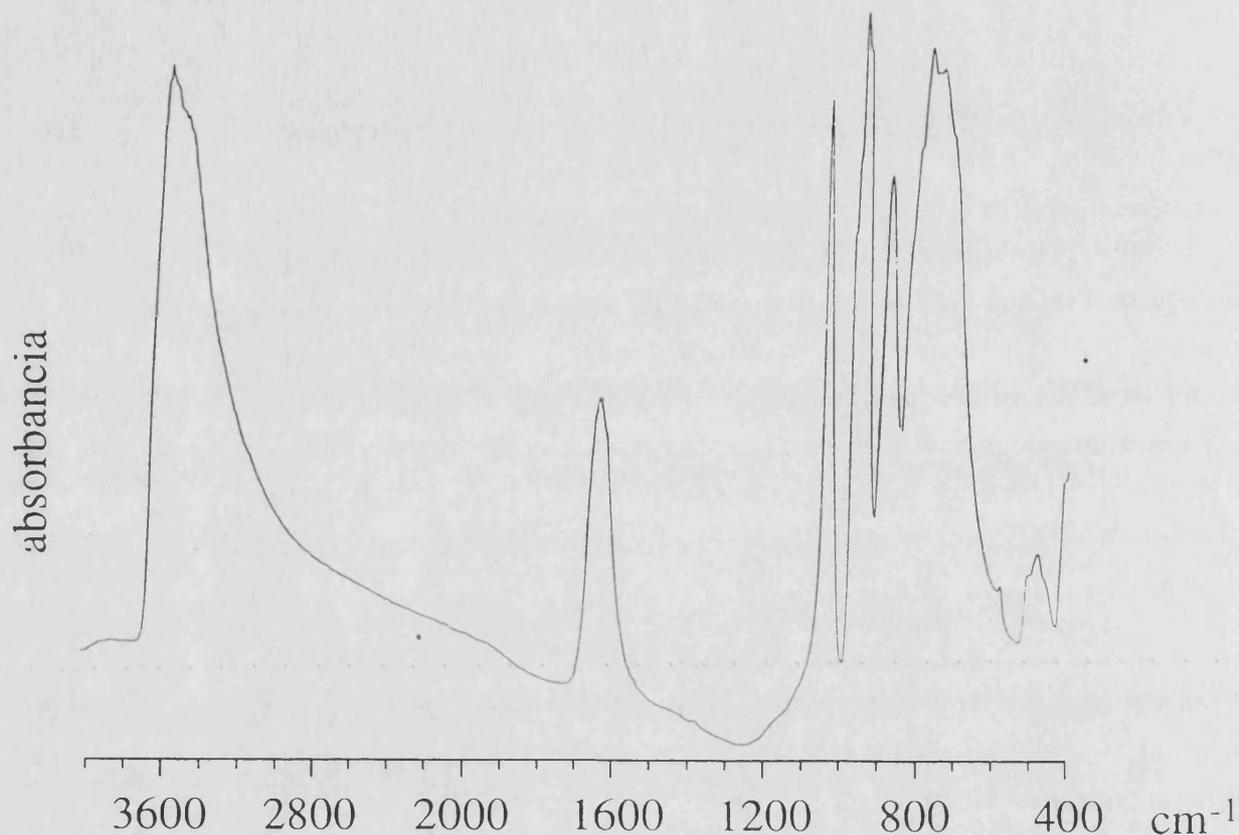


Figura 3.20. Espectro IR de la sal $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 3.5. Asignaciones de las bandas en las sales $\text{K}_{10}[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$ y Mn^{II}).

ASIGNACIONES	$\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$	$\text{Z} = \text{Mn}^{\text{II}}$
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	3533	3524
$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	1629	1621
P-O	1037 ≈ 970	1031 ≈ 970
$\text{W}=\text{O}^{\text{d}}$	947	937
$\text{W}-\text{O}^{\text{c}}-\text{W}$	880	874
$\text{W}-\text{O}^{\text{b}}-\text{W}$	777 ≈ 730	≈ 780 746
Z-O	508 488	515 487

O^{a} = oxígeno de un tetraedro; O^{b} = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice; O^{c} = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^{d} = oxígeno terminal.

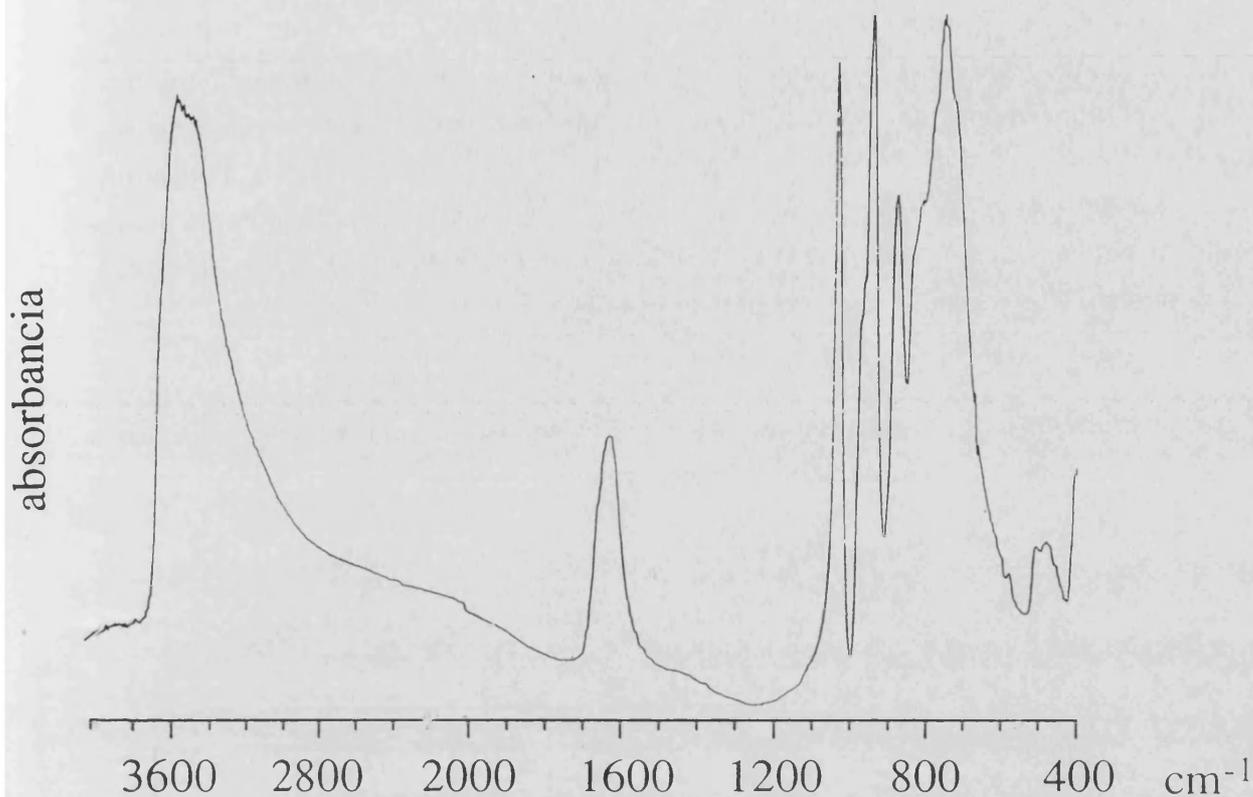


Figura 3.21. Espectro IR de la sal $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$.

II.1.2- SÍNTESIS DE LAS SALES RADICALES DE ET CON LOS POLIANIONES $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}$ y Mn^{II})

La síntesis de estas sales radicales se realiza mediante el método de síntesis electroquímica.

La síntesis de una sal precursora de estos polianiones con cationes del tipo tetraalquilamonio (como se ha hecho para los demás aniones utilizados en electrocristalizaciones en esta Tesis) no da buen resultado, ya que se suelen obtener productos amorfos e impuros. Sin embargo, estos cationes se pueden extraer en tolueno a partir de una disolución acuosa en la que se utiliza el catión tetraheptilamonio (THA^+) como responsable de la extracción. Este método ya había sido utilizado por D. E. Katsoulis¹⁵ para estudiar la química de los polioxometalatos en disolventes apolares.

¹⁵Tesis Doctoral de Katsoulis, D. E. Georgetown University, 1985

De esta forma, si se ponen en contacto una disolución acuosa (10 mL) de la sal potásica del polianión $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}$ y Mn^{II}) (0.35 g, $6.3 \cdot 10^{-5}$ moles) con otra disolución de 0.3 g ($6.1 \cdot 10^{-4}$ moles) de THABr en 7.5 mL de tolueno, en un embudo de decantación, en unos minutos el polianión correspondiente se ha transferido, casi por completo a la fase orgánica (el color característico del polianión casi ha desaparecido de la fase acuosa). En la extracción el polianión se pone ligeramente en exceso para que la concentración de Br^- que quede en la fase orgánica sea mínima.

Esta disolución del polianión en tolueno se utiliza directamente (junto a otros disolventes) en la síntesis electroquímica, repartiéndose entre los compartimentos anódico y catódico de la celda de electrocristalización.

Las condiciones concretas de la síntesis se encuentran en la **tabla 3.6**.

Tabla 3.6. Condiciones de síntesis para las sales radicales de ET con los polianiones $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}$ y Mn^{II}).

	ANODO	CATODO
DISOLVENTES	CH ₃ CN: 5 mL TCE: 2 mL H ₂ O: 0.5 mL	CH ₃ CN: 6.5 mL TCE: 2.5 mL H ₂ O: 0.5 mL
Vol. de disolución del polianión $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ en tolueno.	6 mL	1 mL
peso de ET	12 mg	
Intensidad de corriente	1.2 μ A	
tiempo de cristalización	15 días	

Los cristales que se obtienen al cabo de 15 días tienen el mismo aspecto para $Z = Co^{II}$ y Mn^{II} : son cristales de color negro brillante, con forma de plaqueta hexagonal y muy pequeños (tamaño típico $0.15 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$).

El análisis elemental de muestras de ambas sales radicales indican una estequiometría ET:polianión 6:1, y una formulación de las sales radicales como $ET_6H_4[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot CH_3CN \cdot 5H_2O$ (% encontrado: C(10.37%), H(0.96%), N(0.16%) y S(22.01%); % calculado: C(10.36%), H(0.90%), N(0.19%) y S(21.40%)) y $ET_6H_4[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 9H_2O$ (% encontrado: C(9.91%), H(1.05%), N(\approx 0%) y S(20.85%); % calculado: C(10.02%), H(1.04%), N(0%) y S(21.41%)).

II.2- CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y FISICA

II.2.1- DETERMINACION DE LA CELDA UNIDAD

Se examinaron varios cristales en un difractor de monocristal para intentar obtener la celda unidad. Todos difractaban muy débilmente (probablemente debido a su pequeño tamaño) y solo en 3 cristales del derivado de Co^{II} y uno del de Mn^{II} se pudo obtener las celdas unidad, aunque con poca precisión. En la **tabla 3.7**, se exponen las celdas unidad que dieron estos cristales y las transformaciones en celdas monoclinicas de tipo C.

Tabla 3.7. Celdas unidad de varios cristales de sales radicales de ET con polianiones $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$ y Mn^{II}).

	NRI	1ª celda unidad	Celda transformada. Monoclínico C
1er cristal $\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$	16	11.868(8); 13.255(8); 55.62(5) 83.19(6); 87.04(7); 73.82(6)	13.255(9); 110.39(5); 11.870(7) 88.89(4); 106.19(6); 89.99(5)
2º cristal $\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$	8	11.83(2); 13.26(2); 28.0(1) 81.0(3); 88.7(2); 74.4(2)	13.23(2); 55.5(1); 11.83(2) 92.4(3); 105.6(2); 85.3(2)
3er cristal $\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$	17	11.85(1); 13.23(1); 27.741(5) 83.15(5); 87.17(4); 73.85(9)	13.23(1); 55.479(5); 11.85(1) 90.97(7); 106.15(5); 83.16(5)
Cristal $\text{Z} = \text{Mn}^{\text{II}}$	8	6.615(4); 11.79(1); 54.96(2) 91.05(6); 89.96(4); 106.21(8)	22.64(3); 6.615(4); 54.96(2) 89.96(4); 91.08(6); 89.92(8)

NRI = Número de reflexiones indexadas.

A pesar de la escasa calidad de los cristales y de que no se puede establecer con seguridad una celda unidad para estas sales radicales, se observa que en casi todos los cristales se repiten varios parámetros y algunos son el doble de otros, incluyendo el cristal con $\text{Z} = \text{Mn}^{\text{II}}$, lo que nos induce a pensar que las dos sales radicales con Co^{II} y Mn^{II} son isoestructurales.

II.2.2- ESPECTROSCOPIA IR

En las **figuras 3.22, 3.23, 3.24 y 3.25** se muestran los espectros IR de las sales de ET con los polianiones $[\text{Z}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Co}^{\text{II}}$ y Mn^{II}). Los espectros demuestran la presencia de los polianiones y de las moléculas de ET. Las asignaciones de las bandas se encuentran en la **tabla 3.8**.

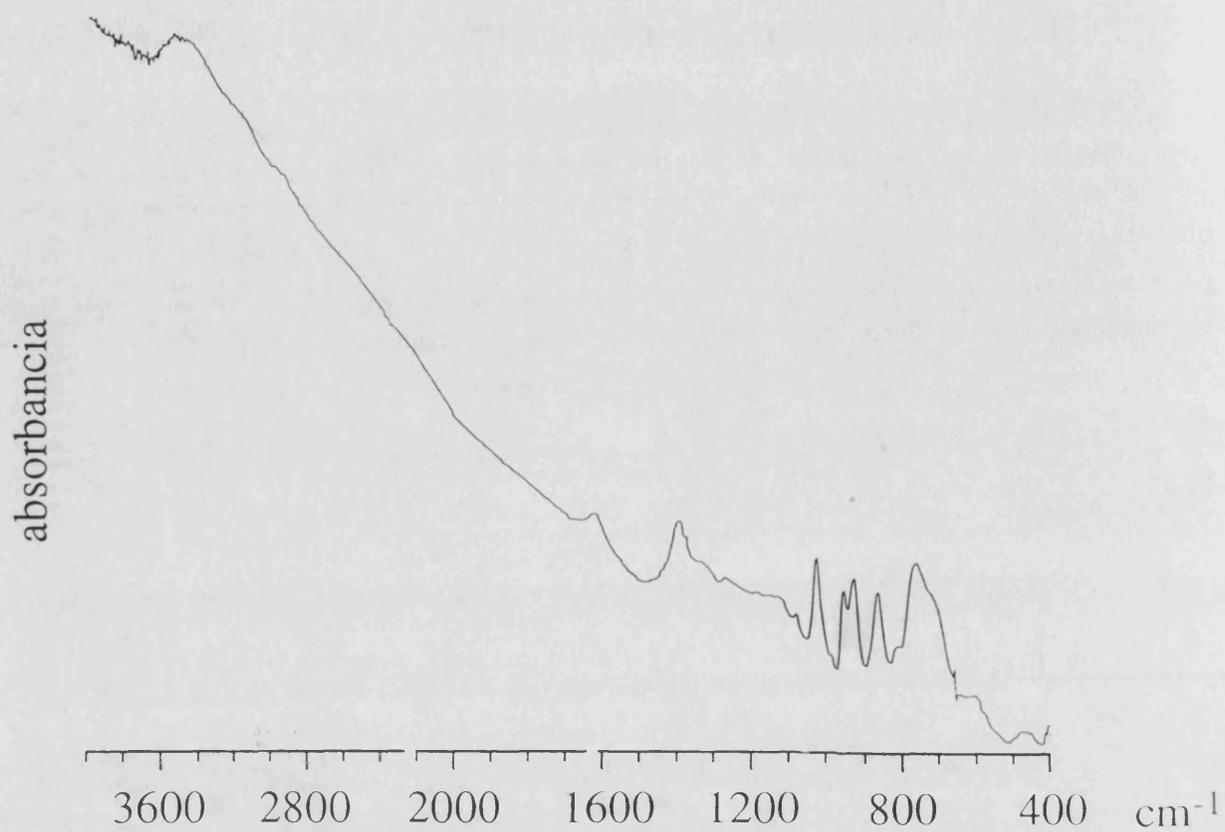


Figura 3.22. Espectro IR de la sal $\text{ET}_6\text{H}_4[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

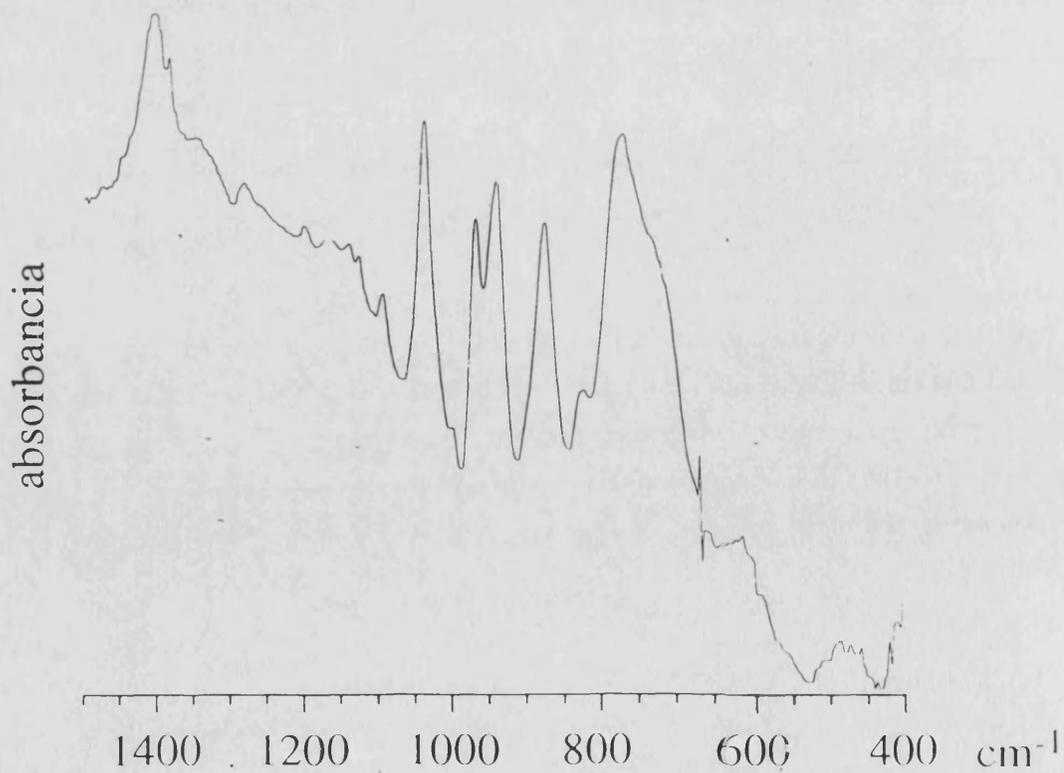


Figura 3.23. Ampliación del espectro IR de la sal $\text{ET}_6\text{H}_4[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

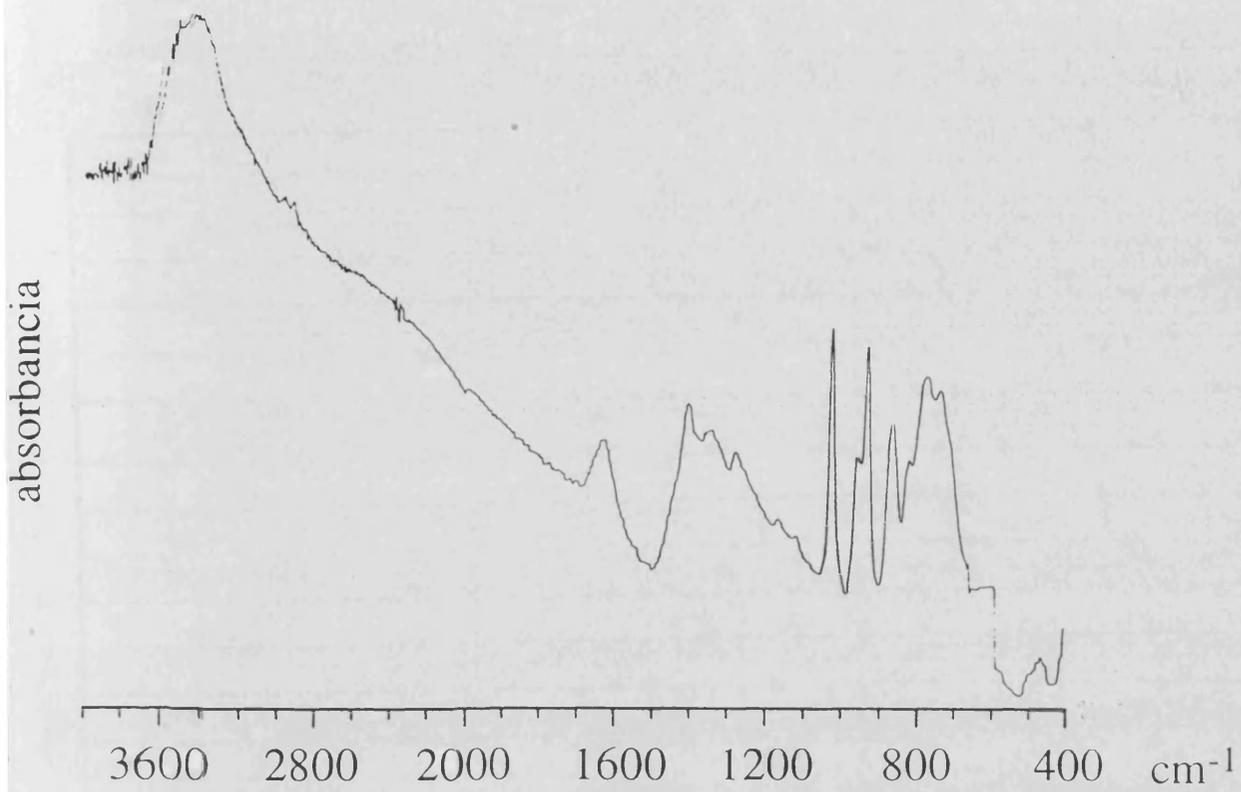


Figura 3.24. Espectro IR de la sal $\text{ET}_6\text{H}_4[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

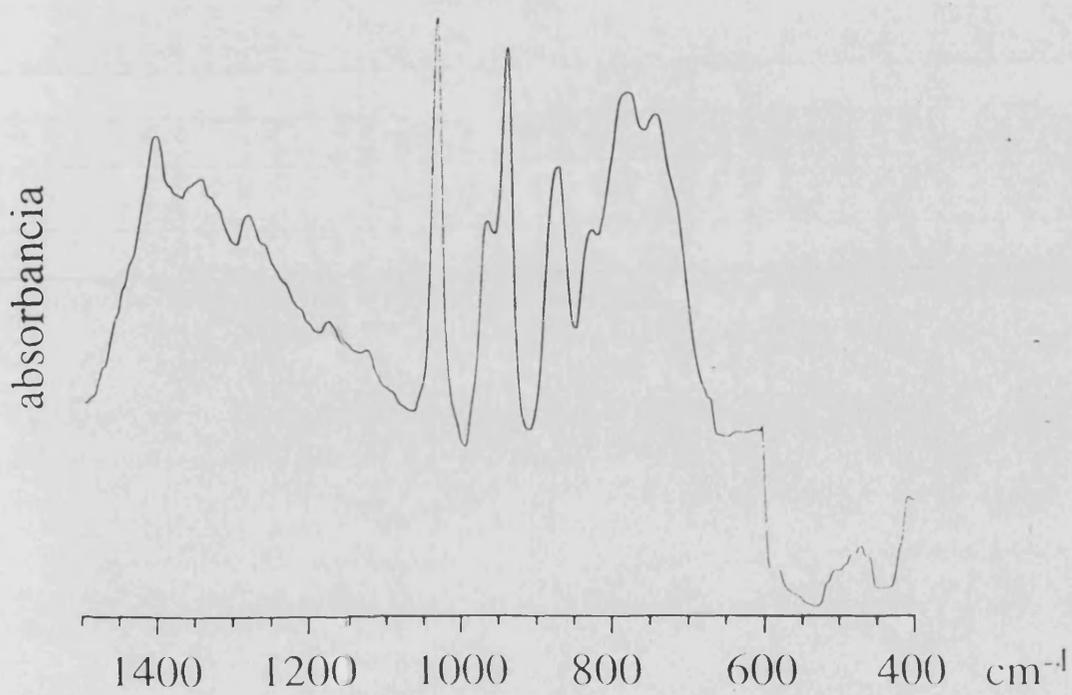


Figura 3.25. Ampliación del espectro IR de la sal $\text{ET}_6\text{H}_4[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

Tabla 3.8. Asignaciones de las bandas IR para las sales $ET_6H_4[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot CH_3CN \cdot 5H_2O$ ($Z = Co^{II}$ y Mn^{II}).

ASIGNACIONES	$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$
A	> 4000	> 4000
$\nu(CH_2)$	2965	2970
$\nu(CH_2)$	2923	2925
$\nu(CH_2)$		2890
ν_{27}	≈ 1447	1445
$\nu_2 + \delta_{CH_2}$	1404 1382	1406 ≈ 1386
ν_3	1347	1341
ν_{29}	1280	1283
ν_{46}		1259
ν_{67}	1170	1175
ν_{38}	1138	
ν_{47}	1125	1126
P-O	1091 1035	1091 1030
ν_{30}	998	1005
M = O ^d	966 939	966 937
M-O ^c -M	876 825	874 828
M-O ^b -M	772 ≈ 730	784 746
ν_{33}		≈ 682
ν_{51}	637	642
Z-O	512 488	511 487
ν_9	475	476

O^a = oxígeno de un tetraedro; O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice; O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^d = oxígeno terminal.

Las asignaciones de las bandas se han realizado siguiendo la nomenclatura de Swietlik et al¹⁶ con las interpretaciones de Maceno¹⁷ y Kozlov¹⁸, al igual que en las sales ET₈[Keggin] del capítulo primero.

¹⁶Swietlik, R.; Garrigou Lagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaès, P. *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 857.

¹⁷Tesis Doctoral de G. Maceno. Universidad de Burdeos, 1988

Las bandas de las moléculas de ET son muy similares a las que se han encontrado en otras sales con cationes radicales ET^+ completamente ionizados¹⁸, sugiriendo la presencia de moléculas de ET cargadas +1 en las sales radicales con los polianiones $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}, Mn^{II}$).

II.2.3- PROPIEDADES MAGNETICAS

En las **figuras 3.26 y 3.28** se presentan las variaciones del producto $\chi_m T$ con la temperatura para las sales de ET con los dos polioxoaniones. Estos resultados se comparan con los datos magnéticos de las sales de potasio correspondientes.

Se observa que en ambos casos el comportamiento de la sal de ET es muy similar a la de K^+ . Así, para la sal radical que contiene al cluster de Co^{II} podemos ver como el carácter ferromagnético del cluster, caracterizado por un aumento del producto $\chi_m T$ por debajo de 50 K y por un máximo a 6 K, se mantiene en la sal radical.

Este resultado indica que i) el cluster de Co^{II} se ha mantenido estable al formar la sal radical y ii) la subred orgánica no tiene ninguna influencia sobre el comportamiento magnético del cluster en el intervalo de temperaturas estudiado, lo que está de acuerdo con la ausencia de interacciones entre las dos subredes moleculares. Los espectros de R.S.E. a 4 K apoyan esta conclusión (**figura 3.27**). Así, se observa que la sal radical muestra el mismo espectro que la de potasio: una señal axial muy ancha que se extiende de 1000 a 4000 G centrada a $H_0 = 1620$ G ($g = 4.1$), que debe de asociarse al cluster de Co^{II} . Por otra parte, el espectro de la sal de ET no muestra ninguna señal proveniente del radical orgánico. Esto indicaría que los iones ET^+ están fuertemente acoplados y, por lo tanto, no tienen spines desapareados.

Para la sal de Mn^{II} los resultados son completamente análogos. Así, el comportamiento magnético de la sal de ET se confunde prácticamente con el comportamiento antiferromagnético del cluster de Mn^{II} caracterizado por una disminución continua del producto $\chi_m T$ al disminuir la temperatura y que tiende a cero a $T = 0$, de acuerdo con el estado fundamental no magnético ($S = 0$) del cluster (ver **figura 3.28**). Por otra parte, la coincidencia de estas dos curvas, incluso a altas temperaturas es una prueba de que la componente orgánica no contribuye al magnetismo de la sal.

¹⁸Kozlov, M.E.; Pokhodina, K. I.; Yurchenko, A. A. *Spectrochim. Acta* **1989**, *45A*, 437

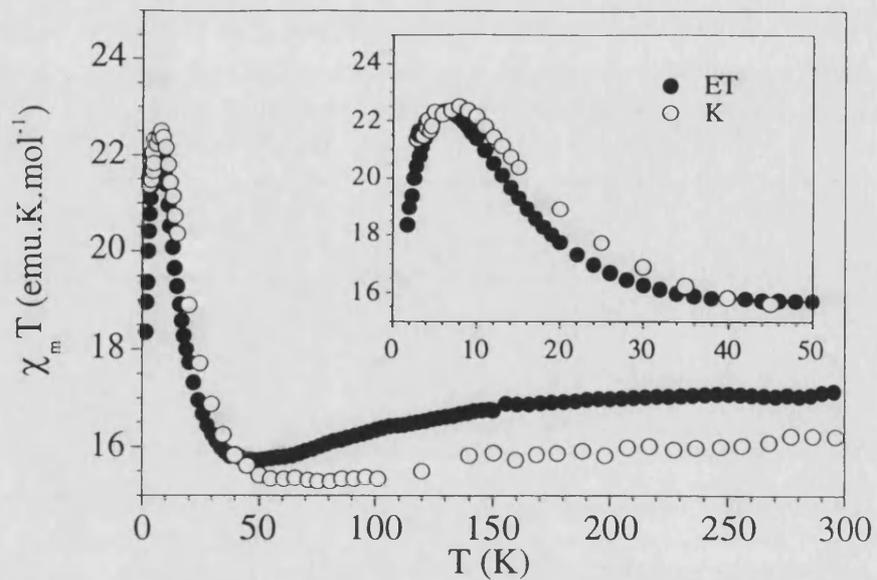


Figura 3.26. Variación del producto $\chi_m T$ en función de la temperatura para las sales $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ y $ET_6H_4[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$. Se ha insertado una ampliación de la región a bajas temperaturas

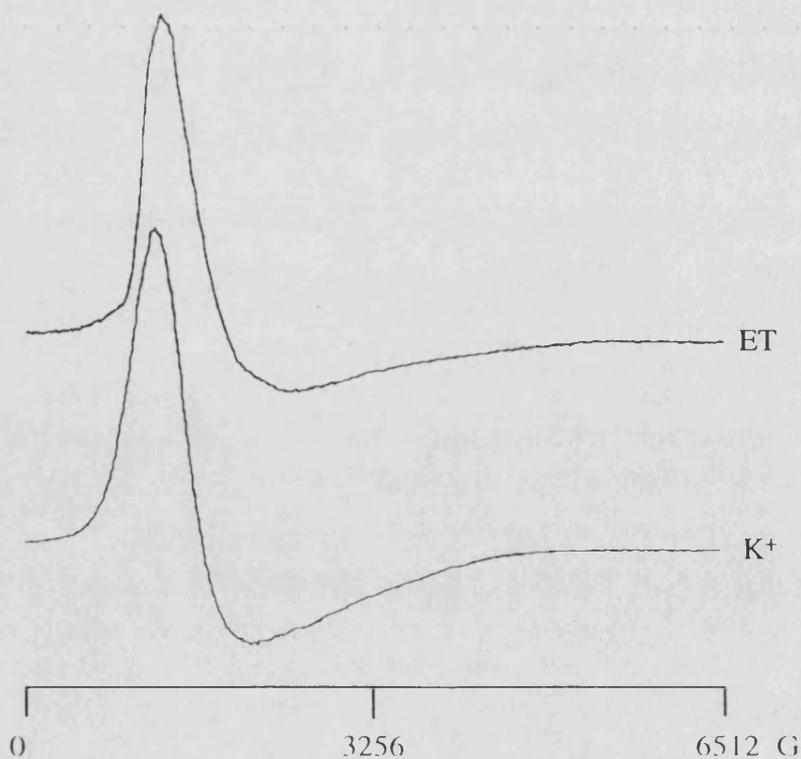


Figura 3.27. Espectro de R.S.E. a 4.2 K de las sales $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ y $ET_6H_4[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$.

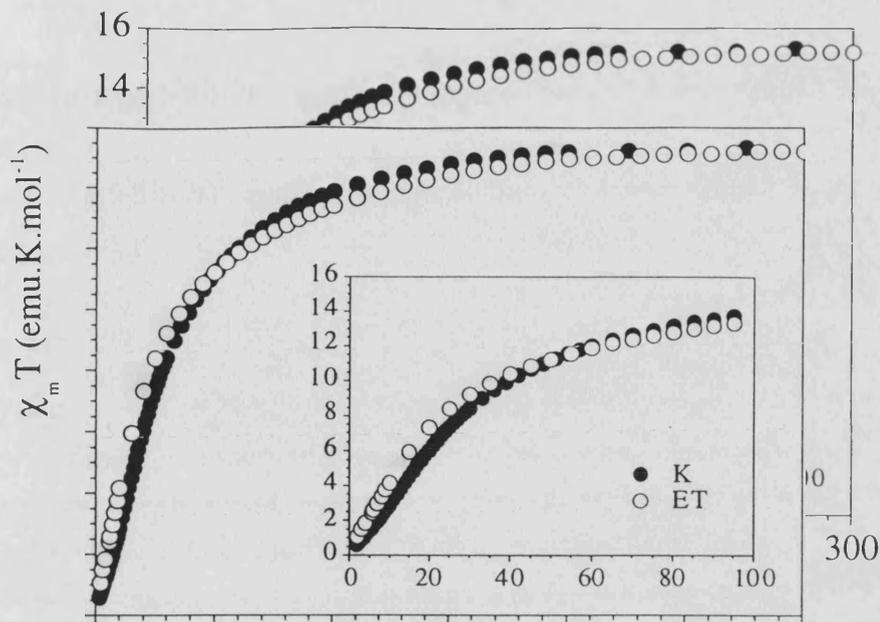


Figura 3.28. Variación del producto $\chi_m T$ en función de la temperatura para las sales $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ y $ET_6H_4[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$. Se ha insertado una ampliación de la región a bajas temperaturas.

CONCLUSIONES

En este capítulo hemos encontrado que polioxometalatos de tamaños, cargas y nuclearidades magnéticas mayores a las de los polianiones de Keggin pueden también formar sales radicales con la molécula de ET. En concreto, hemos obtenido cristales de sales radicales con el anión de Dawson-Wells y con los aniones $[Z_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($Z = Co^{II}, Mn^{II}$).

En el primer caso el cambio del anión de Keggin por el anión de Dawson-Wells, más voluminoso y más alargado que el anterior, ha tenido consecuencias muy significativas sobre el empaquetamiento de las moléculas de ET y por ende, sobre las propiedades eléctricas del sólido. Así, el apilamiento de la red orgánica ha pasado de ser α a β ; en cuanto a las propiedades eléctricas, este cambio estructural ha permitido incrementar en un orden de magnitud la conductividad eléctrica (de $0.1 S.cm^{-1}$ a $5 S.cm^{-1}$ a temperatura ambiente) y a disminuir de manera importante la energía de activación de estos semiconductores hasta hacer que esta sal exhiba un comportamiento metálico a altas temperaturas. Este resultado abre ahora la posibilidad de introducir un carácter magnético sobre el anión de Dawson-Wells con el fin de investigar la presencia de un acoplamiento indirecto entre los centros magnéticos a través de los electrones de conducción de la componente orgánica.

En el segundo caso las sales radicales obtenidas constituyen los primeros ejemplos conocidos formados por un cluster magnético (ferromagnético o antiferromagnético) y un dador orgánico. Por otra parte, estos son los aniones de mayor tamaño utilizados por el momento en la síntesis de sales radicales. Con respecto a las interacciones entre las dos subredes (orgánica-inorgánica), hemos encontrado que, al igual que en todas las sales anteriores, ambas subredes se comportan de manera independiente.

CAPÍTULO 4

**SALES RADICALES DE BET CON POLIOXOMETALATOS Y
ANIONES DE TIPO $[ZCl_4]^-$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$)**

CAPÍTULO 4

SALES RADICALES DE BET CON POLIOXOMETALATOS Y ANIONES DE TIPO $[ZCl_4]^-$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$)

En los anteriores capítulos para la síntesis de sales radicales hemos utilizado como dador orgánico las moléculas de ET y su derivado seleniado BEDS. En este capítulo queremos probar la capacidad del dador orgánico bis-etilendio-tetratiofulvaleno (BET-TTF o BET, ver **figura 4.1.a**) para formar sales radicales con polioxometalatos. Para ello utilizaremos primero los polioxometalatos simples (de poco volumen y cargas pequeñas) $[M_6O_{19}]^{2-}$ con $M = W$ y Mo , que poseen la estructura de Lindqvist¹ (ver **figura 4.1.b**), ya que estos polianiones son los que han mostrado mayor facilidad para cristalizar con los dadores orgánicos. Estos polianiones constan de 6 octaedros que comparten aristas dando lugar a una simetría global octaédrica. Después hemos utilizado polioxometalatos más voluminosos, como los que poseen la estructura de Keggin (ver **figura 4.1.c**) y que ya fueron utilizados en los 2 primeros capítulos.

También estudiaremos la formación de sales de BET con aniones magnéticos más simples como los cloruros metálicos de fórmula $[ZCl_4]^-$ (con $Z = Fe^{III}$ y Ga^{III} ; ver **figura 4.1.d**), ya que estos aniones son buenos candidatos para formar sales radicales con dadores orgánicos por su pequeño tamaño y su baja carga.

Esta parte del trabajo es el resultado de la colaboración con la Doctora Concepción Rovira y su equipo del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

¹Lindqvist, I.; Aronson, Ark. Kemi 1953, 5, 247

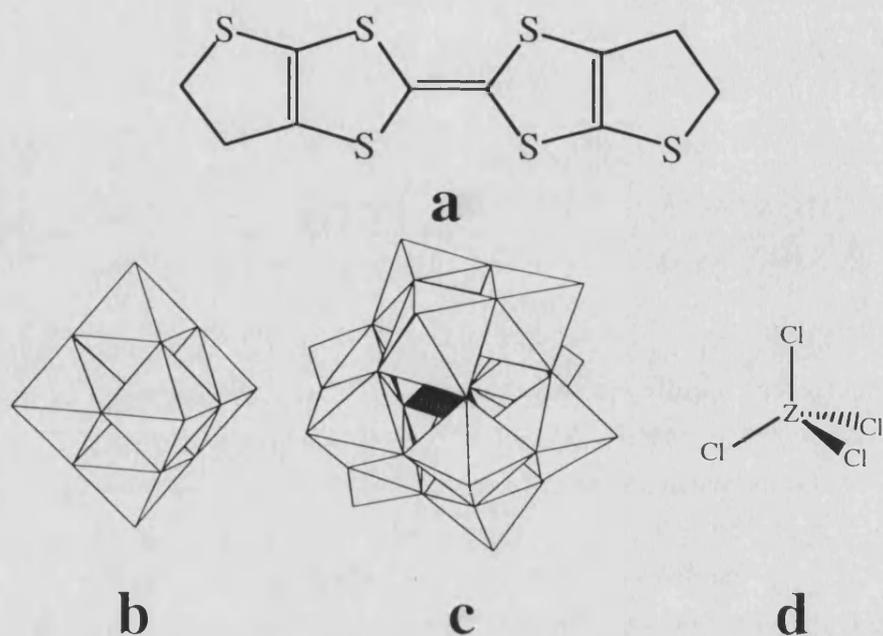


Figura 4.1. (a) Esquema del isómero *trans* del dador orgánico bis-etilendio-tetratiofulvaleno (BET-TTF o BET); (b) representación poliédrica del anión de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$ ($M = W, Mo, Nb, Ta$); (c) el polianión con estructura de Keggin $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, ($X = 2(H^+), Cu^{II}, Co^{II}, Fe^{III}, Si^{IV}, B^{III}, etc$; $M = W^{VI}, Mo^{VI}, etc$); y (d) los cloruros metálicos aniónicos $[ZCl_4]^-$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$).

PARTE I. SALES RADICALES DE BET CON POLIOXOMETALATOS

1- EXPERIMENTAL

1.1- SINTESIS DE LAS SALES PRECURSORAS

La síntesis de las sales de TBA^+ de polianiones con estructura de Keggin fue descrita en el primer capítulo. La síntesis de las sales de TBA^+ de los polianiones de Lindqvist se expone a continuación.

Síntesis de la sal $TBA_2[Mo_6O_{19}]$

Se siguió el procedimiento de N. H. Hur et al²: se disolvieron 2.5 g (10.3 mmol) de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ en 10 mL de agua y se acidificó la disolución con 2.9 mL de una disolución 6 N (17.4 mmol) de HCl. Se añadió una disolución de 1.21 g (3.75 mmol) de TBABr en 2 mL de agua que causó la formación inmediata de un precipitado blanco. La mezcla resultante se calentó a 75-80 °C mientras se agitaba, durante aproximadamente 45 minutos. Durante ese tiempo el sólido blanco cambió lentamente a amarillo. Este producto se filtró en un embudo Büchner y se lavó con agua. Una vez seco se disolvió en acetona y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente, apareciendo finalmente cristales amarillos con forma de aguja.

Síntesis de la sal $TBA_2[W_6O_{19}]$

Se siguió el método de M. Fournier³: se preparó una disolución de 33.0 g (100 mmol) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 40 mL de anhídrido acético y 30 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) y se agitó a 100 °C durante 3 horas, con lo que se obtuvo una disolución de aspecto lechoso y color blanco. Después se añadió con agitación a esta mezcla otra disolución de 20 mL de anhídrido acético y 10 mL de HCl 12 N en 50 mL de DMF y la mezcla resultante se filtró en papel para eliminar el sólido blanco que no se había disuelto. Se lavó el sólido con 50 mL de metanol que se añadieron al filtrado. Este filtrado se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se le añadió una disolución de 15 g (47 mmol) de TBABr en 50 mL de metanol mientras se agitaba vigorosamente. El precipitado blanco que se formó se filtró en un embudo Büchner y se lavó con metanol y éter. Una vez seco se recristalizó en DMF para obtener cristales transparentes con forma de diamante.

²Hur, N. H.; Klemperer, W. G.; Wang, R.-C., *Inorg. Synth.* 1990, 27, 80.

³Fournier, M. *Inorg. Synth.* 1990, 27, 77

Los espectros IR de las dos sales de TBA^+ se presentan en las **figuras 4.2 y 4.3** y demuestran la presencia del TBA^+ y de los polianiones con estructura de Lindqvist. En la **tabla 4.1** se dan las asignaciones de las bandas.

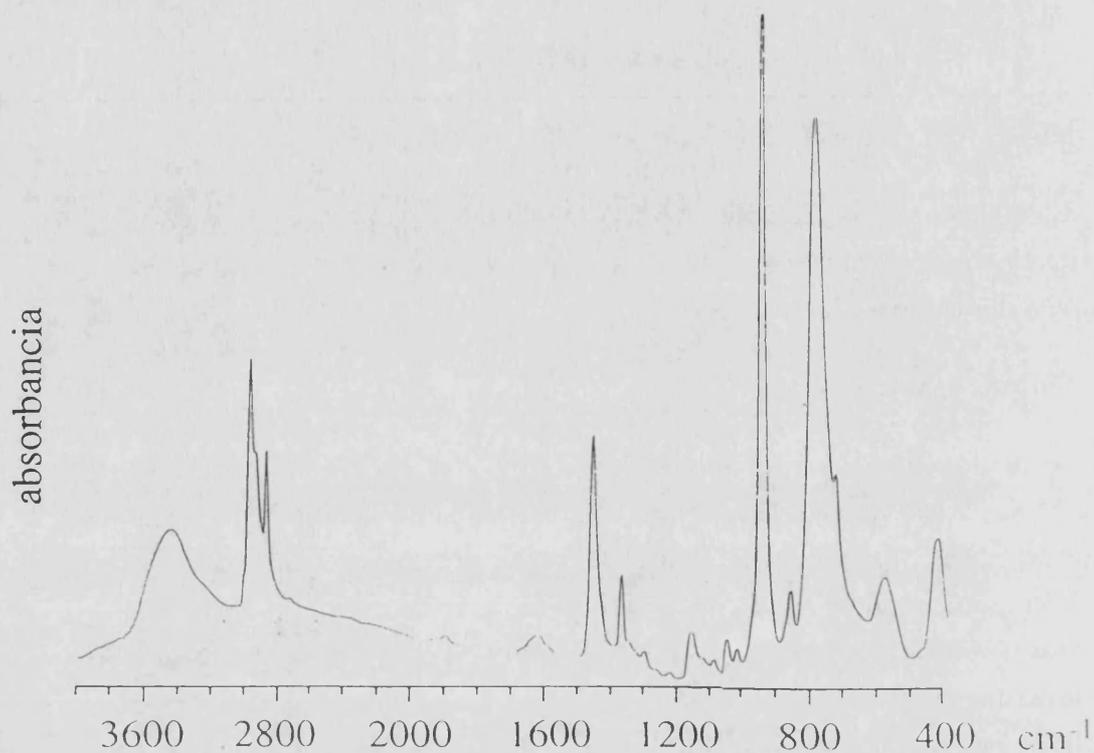


Figura 4.2. Espectro IR de la sal $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ en pastilla de KBr.

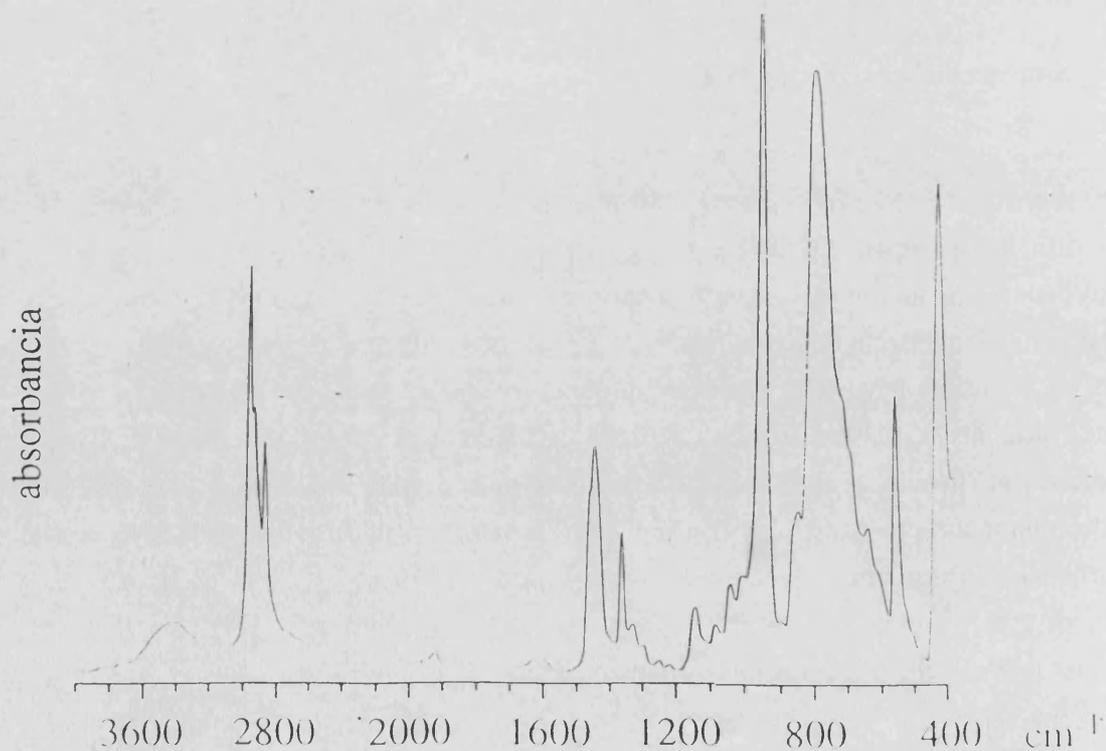


Figura 4.3. Espectro IR de la sal $\text{TBA}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ en pastilla de KBr.

Tabla 4.1. Asignaciones de las bandas IR de las sales $TBA_2[M_6O_{19}]$ ($M = Mo, W$).

	$TBA_2[Mo_6O_{19}]$	$TBA_2[W_6O_{19}]$
$\nu_1(H_2O)$	3450	3425
C-H st	2966 ≈ 2930 2872	2965 ≈ 2930 2871
$\nu_2(H_2O)$	1634	1633
-CH ₂ δ	1462	1462
-CH ₃ δ_{as}		
-CH ₃ δ_{si}	1379	1380
C-N st		1351 1317 1272
-CH ₃ ν	1242 1175 1109 1061 1033	1243 1167 1107 1064 1031
M=O ^d	956	972
M-O ^c -M	879	875
M-O ^b -M	799	819
-CH ₂ ν	741	≈ 740 ≈ 710 668
Bandas del polianión.	599 434	585 447

O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice;

O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^d = oxígeno terminal.

1.2- SINTESIS DE LAS SALES RADICALES DE BET CON LOS POLIANIONES DE LINDQVIST $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = W, Mo$)

El dador BET nos lo proporcionó la Dra. C. Rovira del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Las condiciones concretas de síntesis se han expuesto en la **tabla 4.2**.

Tabla 4.2. Condiciones de síntesis de las sales radicales $BET_2[M_6O_{19}]$ ($M = W, Mo$).

SAL RADICAL	BET (mg)	$TBA_2[M_6O_{19}]$ ANODO (mg)	$TBA_2[M_6O_{19}]$ CATODO (mg)	Disolventes ANODO (mL)	Disolventes CATODO (mL)	I (μA)
$BET_2[W_6O_{19}]$	10	100	70	DMF: 10	DMF: 10	1.2
$BET_2[Mo_6O_{19}]$	10	95	60	DMF: 10	DMF: 10	1.2

DMF = N,N-Dimetilformamida ((CH₃)₂NCHO).

Al cabo de dos semanas se recogieron cristales de ambas sales con forma de prisma rectangular, color negro y tamaño típico de 0.1 x 0.2 x 0.2 mm³.

Se observó que si en lugar del disolvente DMF se utilizaba una mezcla de CH₃CN y CH₂Cl₂ 1:1, se obtenían cristales del mismo tipo y de calidad similar.

1.3- SINTESIS DE SALES RADICALES DEL DADOR BET CON POLIANIONES CON ESTRUCTURA DE KEGGIN

Se ensayó la síntesis de sales radicales del dador BET con la mayoría de los polianiones de Keggin del tipo XM₁₂ y con algunos de tipo XM₁₁Z. Sin embargo, sólo con el polianión SiW₁₂ se obtuvieron cristales. Con el resto de polianiones no se obtuvo ninguna sal radical, excepto con los polianiones PMo₁₂ y PW₁₁Mn con los que se obtuvieron polvos depositados sobre el electrodo de platino.

Las mejores condiciones de síntesis encontradas para la sal radical del dador BET con el polianión SiW₁₂ se exponen en la **tabla 4.3**.

Tab'a 4.3. Condiciones de síntesis de la sal radical del dador BET con el polianión de Keggin SiW₁₂.

	ANODO	CATODO
Peso de TBA ₆ [SiW ₁₂ O ₄₀]	120 mg	100 mg
Peso de BET	9 mg	
Disolventes	CH ₂ Cl ₂ : 6 mL CH ₃ CN: 4 mL	CH ₂ Cl ₂ : 6 mL CH ₃ CN: 4 mL
Intensidad	1.25 μA	
Tiempo	9 días	

Los cristales obtenidos de la sal radical de BET con el anión SiW₁₂ tienen forma de aguja, color negro brillante y suelen crecer maclados (hecho que se puede apreciar a simple vista).

El análisis elemental realizado para esta sal radical indica que ésta se puede formular como BET₄[SiW₁₂O₄₀]·CH₃CN·2H₂O. (Porcentajes encontrados: C: 11.81%, H: 0.94%, N: 0.39% y S: 16.91%; porcentajes calculados: C: 11.92%, H: 0.97%, N: 0.33% y S: 18.18%).

Las sales radicales del dador BET con los polianiones de Keggin PMo₁₂ y PW₁₁Mn se obtuvieron siguiendo condiciones de síntesis similares a las descritas para sintetizar la sal radical BET₄[SiW₁₂O₄₀]·CH₃CN·2H₂O. Se ensayaron también

diferentes relaciones $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ o mezclas $\text{CH}_3\text{CN}:$ 1,1,2-tricloroetano. En todos los casos se obtuvieron pequeñas cantidades de polvo depositadas sobre el electrodo.

1.4- MEDIDAS DE DIFRACCION DE RAYOS X

Las medidas de RX sobre monocristal de las sales radicales $\text{BET}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ y $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se realizaron en Barcelona y las del compuesto $\text{BET}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ en Rennes.

Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se afinaron mediante la alternancia habitual de mapas de diferencia de Fourier y afinamientos por mínimos cuadrados.

En la resolución de la estructura de la sal radical $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se encontraron todos los átomos del polianión de Keggin y los de dos moléculas de BET. El resto de picos que aparecían en los mapas de Fourier evidenciaba la existencia de un fuerte desorden cristalográfico (de otras moléculas de BET). lo que ha impedido la asignación de estos picos. Este problema se ha visto acentuado por la escasez de datos (debido a que el cristal utilizado difractaba muy débilmente).

En los afinamientos⁴ se utilizaron todos los datos y las estructuras se afinaron con F_0^2 . En la **tabla 4.4** se encuentran los datos cristalográficos de las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$), y en la **tabla 4.9** los correspondientes a la sal $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

⁴G. M. Sheldrick, Shelxl-93 programa FORTRAN 77 para el afinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción. University of Göttingen, 1993

2.- RESULTADOS Y DISCUSION

2.1- ESTRUCTURA DE LAS SALES RADICALES $BET_2[M_6O_{19}]$ (M = W, Mo)

Las dos sales $BET_2[M_6O_{19}]$ (M = W, Mo) son isoestructurales. Los parámetros de la celda unidad y otros datos cristalográficos se encuentran en la **tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Datos cristalográficos de las sales $BET_2[M_6O_{19}]$ (M = W, Mo).

A - Datos Cristalográficos

Fórmula	$C_{20}H_{16}S_{12}W_6O_{19}$	$C_{20}H_{16}S_{12}Mo_6O_{19}$
Peso molecular	2048.21	1520.75
Sist. crist.	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	8.362(5)	8.352(6)
b, Å	10.925(6)	10.919(6)
c, Å	11.664(4)	11.666(5)
α , deg	65.28(3)	65.30(4)
β , deg	79.11(2)	79.02(3)
γ , deg	80.73(3)	80.64(4)
V, Å ³	946.5(8)	944.7(8)
Z	1	1
Dcalc, g cm ⁻³	3.593	2.673
F(000)	924	732
μ (Mo K α), cm ⁻¹	18.896	2.672
Tamaño, mm	0.15 x 0.25 x 0.20	0.1 x 0.1 x 0.15

B - Toma de Datos y Afinamiento.

Temp, °C	293(2)	293(2)
Radiación	MoK α , grafito ($\lambda=0.71069$)	
Método scan	$\theta - 2\theta$	$\theta - 2\theta$
Intervalo 2θ , deg	2 - 60	2 - 60
Intervalo h, k, l	-10 11, -13 14, 0 15	$\pm 11, 0 -15, -15 16$
N° de refl. medidas	4558	5983
Rint	0.036	0.0249
N°. refl. con $F_o \geq 6\sigma(F_o)$	4379	4379
N°. de parám afinados	259	259
R(F) ^a , R(F) ^b _w	0.0363, 0.1214	0.0288, 0.0846
GOF ^c	1.028	1.114
$\Delta\rho$	0.00	0.00
$\Delta\rho$ (max, min), e Å ⁻³	1.48, -3.79	1.000, -0.6470

$$^a R = S[|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o| \quad ^b R_w = [S_w(|F_o| - |F_c|)^2 / S_w |F_o|^2]^{1/2} \quad ^c w = 4F_o^2 / [S^2(|F_o| - (0.07|F_o|^2))]$$

$$^c \text{Goodness Of Fit (G.O.F)} = [S_w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})]^{1/2}$$

En la **figura 4.4** se representa la celda unidad de las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$. Encontramos un anión $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ y dos moléculas de BET por celda unidad.

Sólo hay una molécula de BET cristalográficamente independiente que presenta un desorden entre los átomos de C y S de los anillos externos. Un desorden de este tipo es posible debido a que la molécula de BET no es simétrica con respecto a su eje longitudinal (ver la **figura 4.1.a**). Al afinar las estructuras encontramos que casi todas las posiciones en desorden están ocupadas por S y C con multiplicidades de 0.5, excepto en uno de los lados de la molécula en la que encontramos multiplicidades de 0.4 y 0.6. Dado que estos valores se acercan mucho a 0.5 y que la R final del afinamiento no varía significativamente ($R(F)^a$ pasa de 0.0261 a 0.0288 para la sal de Mo), hemos fijado la multiplicidad de las cuatro posiciones en desorden a 0.5, en concordancia con el hecho de que hemos partido del isómero *trans*.

Los aniones se encuentran situados en los vértices de la celda unidad (sobre centros de inversión). Las moléculas de BET se encuentran formando dímeros. Las moléculas que forman estos dímeros están relacionadas por un centro de inversión. En la **figura 4.5** se muestra uno de estos dímeros; se observa que las moléculas de BET no están eclipsadas y que un extremo de la molécula se encuentra en una conformación de *bote* mientras que los átomos del otro extremo se encuentran en el plano molecular. Las menores distancias intradímero se dan entre los carbonos del doble enlace C=C central (C1-C1: 3.34 Å) y entre los azufres de la parte central de la molécula (S1-S4: 3.45 Å; S2-S3: 3.47 Å). Las distancias entre las posiciones con desorden S/C son todas mayores de 3.71 Å. El resto de distancias intradímero son mayores que la suma de radios de Van der Waals.

En la **figura 4.6** se muestra una vista de la estructura en el plano $(10\bar{1})$. Se observa que cada anión se encuentra rodeado de 4 dímeros de BET como vecinos más cercanos. En este plano los aniones y los dímeros se disponen de forma alternada en las direcciones $[101]$ y en la $[\bar{1}2\bar{1}]$. En este plano los dímeros no están completamente aislados sino que presentan contactos cortos con los cuatro dímeros vecinos. Los más importantes se producen en la dirección del eje *b* e implican átomos de S de moléculas vecinas (distancia d3), de manera que cada dímero interacciona preferentemente con dos de los cuatro dímeros vecinos para formar una cadena que se extiende a lo largo del eje *b*. con los otros dos dímeros la distancia mínima es similar (d1, ver la **tabla 4.5**) pero implica a átomos de C del extremo del BET, por lo que las interacciones electrónicas es de esperar que sean más débiles en esta dirección. Las distancias entre aniones en este plano son mayores de 5 Å. También encontramos en este plano algunas distancias cortas entre los aniones y los dadores orgánicos (d5 y d7) (ver **tabla 4.5**).

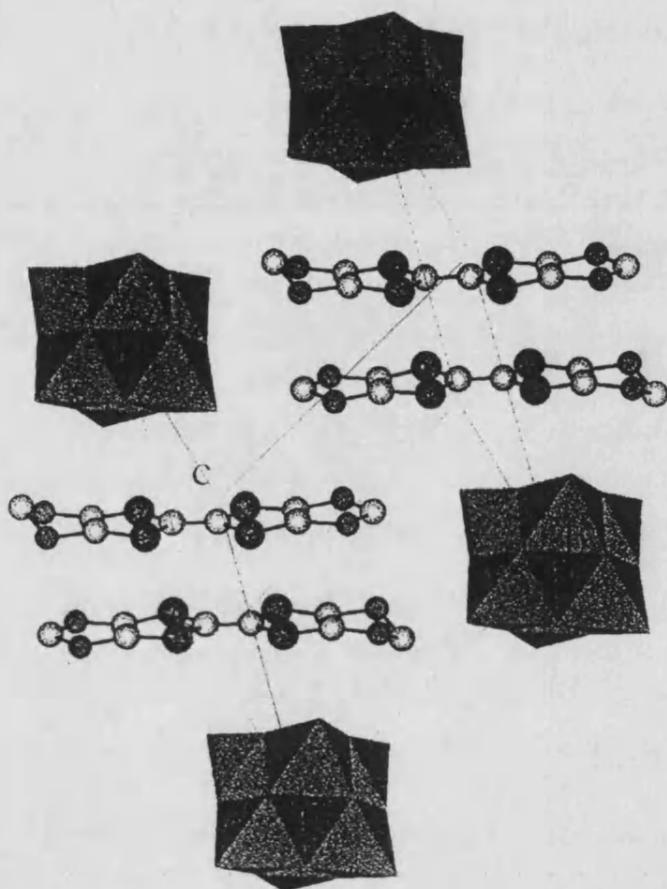


Figura 4.4. Vista de la celda unidad de las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

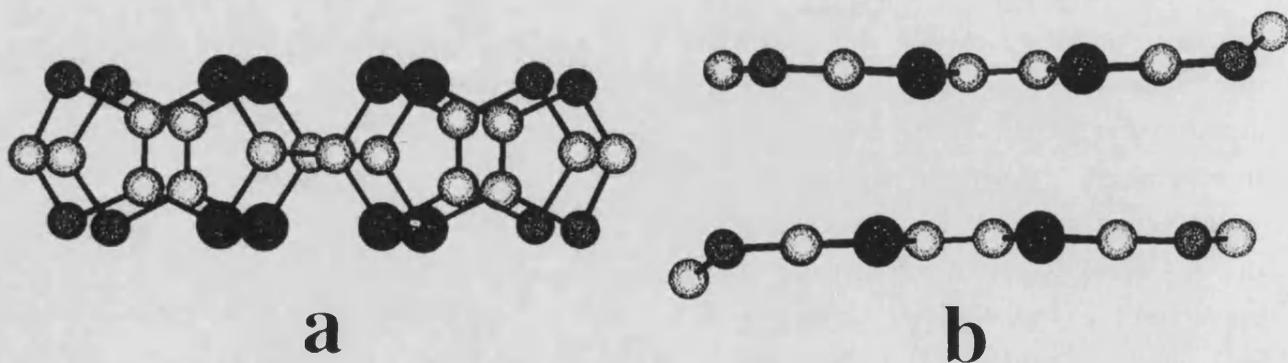


Figura 4.5. Estructura de un dímero de moléculas de BET en las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$.
(a) Vista del plano molecular y (b) vista de perfil.

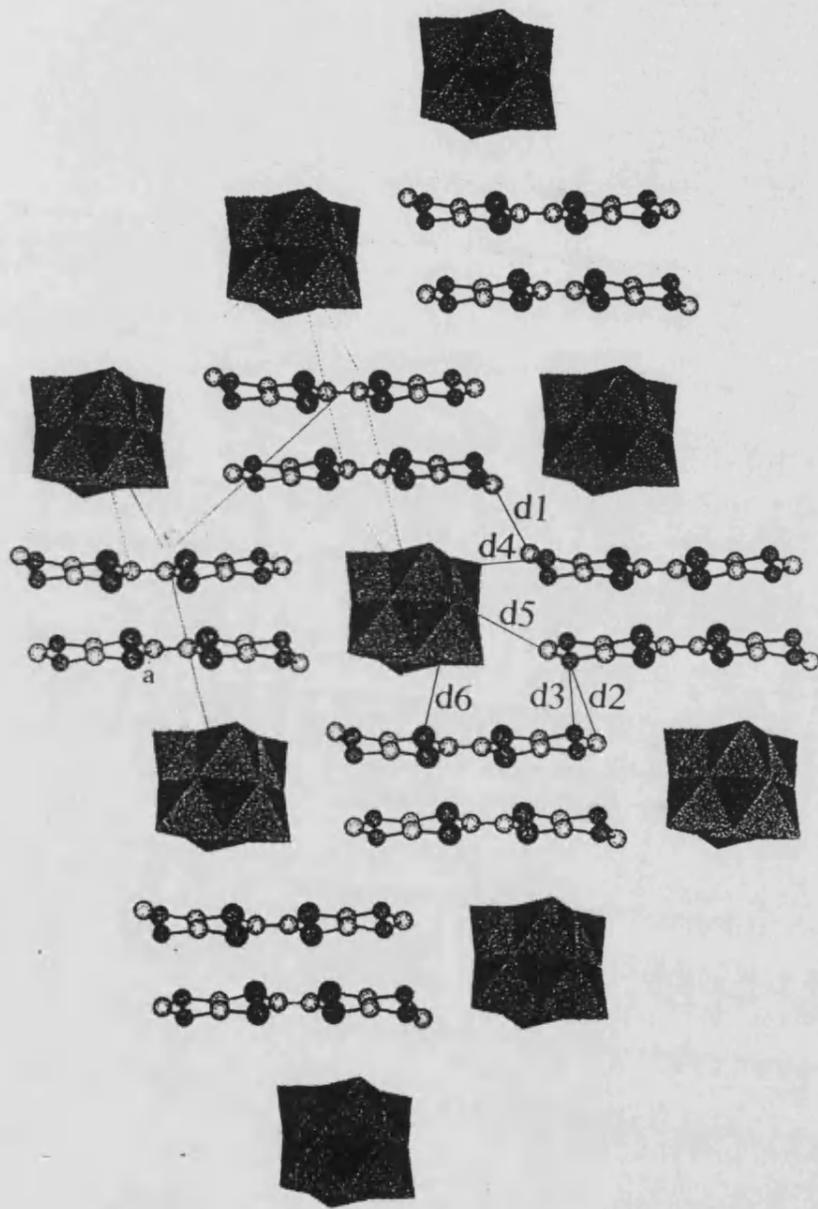


Figura 4.6. Vista de la estructura en el plano $(10\bar{1})$.

Tabla 4.5. Distancias más cortas en el plano $(10\bar{1})$ para las estructuras $BET_2[M_6O_{19}]$ ($M = W, Mo$).

	$BET_2[W_6O_{19}]$	$BET_2[Mo_6O_{19}]$
BET-BET		
d1(C12-C12)	3.69	3.67
d2(S6/C8-C11)	3.71	3.71
d3(S6/C8-S6a)	3.69	3.71
BET-ANION		
d4(S8/C10-O1)	3.18	3.16
d5(C11-O6)	3.32	3.29
d6(S4-O8)	3.13	3.12

En la **figura 4.7** se muestra una vista de la estructura en el plano (111) . Se observa que también en este plano cada anión se encuentra rodeado de 4 dímeros de BET. En este plano los polianiones y los dímeros de BET se alternan en las direcciones $[\bar{1}2\bar{1}]$ y $[\bar{1}01]$, formando una red rectangular. La distancia mínima entre aniones en este plano son también mayores de 5 Å. Los dímeros de BET en este plano están más cerca a través de las posiciones S6/C8 y S7/C9 (d7) que a través de las otras posiciones desordenadas S5/C7 y S8/C10 (d8), (ver **tabla 4.6**). Las distancias entre los polianiones y los dadores orgánicos son también muy cortas en este plano (d9 y d10).

Tabla 4.6. Distancias más cortas en el plano (111) para las estructuras $BET_2[M_6O_{19}]$ ($M = W, Mo$).

	$BET_2[W_6O_{19}]$	$BET_2[Mo_6O_{19}]$
BET-BET		
d7(S6/C8-S7/C9)	3.65	3.62
d8(S5/C7-S8/C10)	4.20	4.17
BET-ANION		
d9(S1-O1)	2.93	2.93
d10(S2-O9)	3.12	3.10

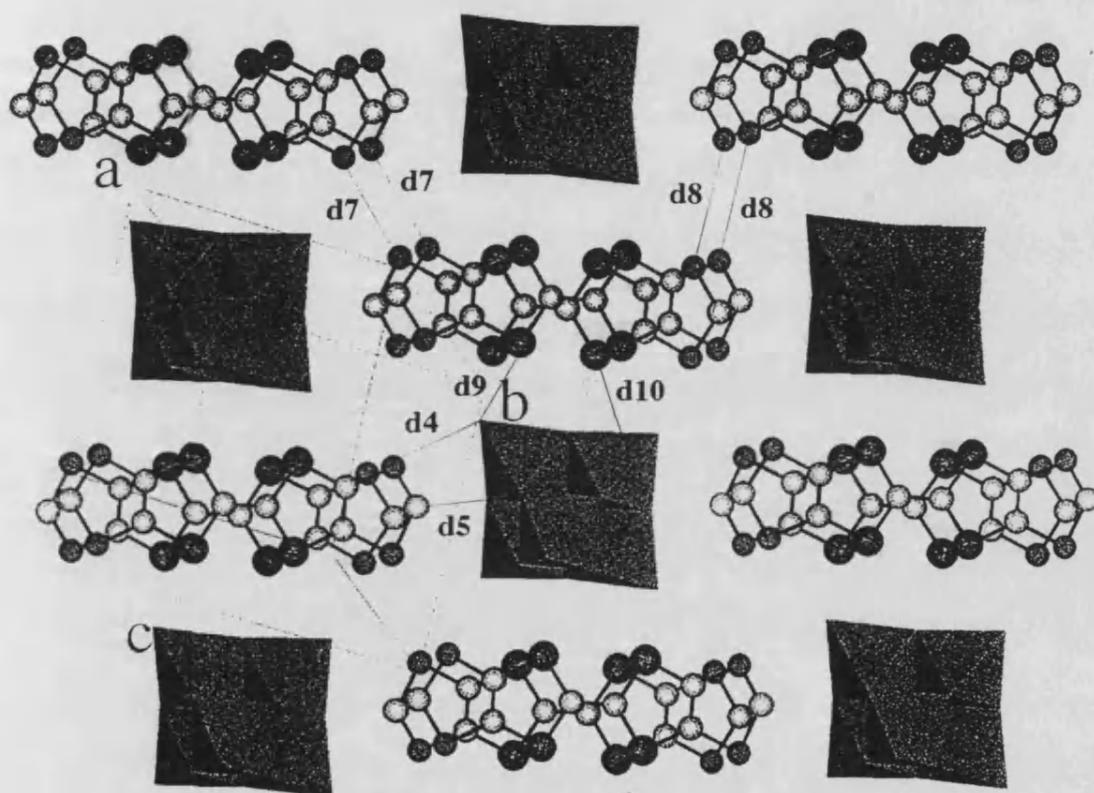


Figura 4.7. Vista de la estructura en el plano (111).

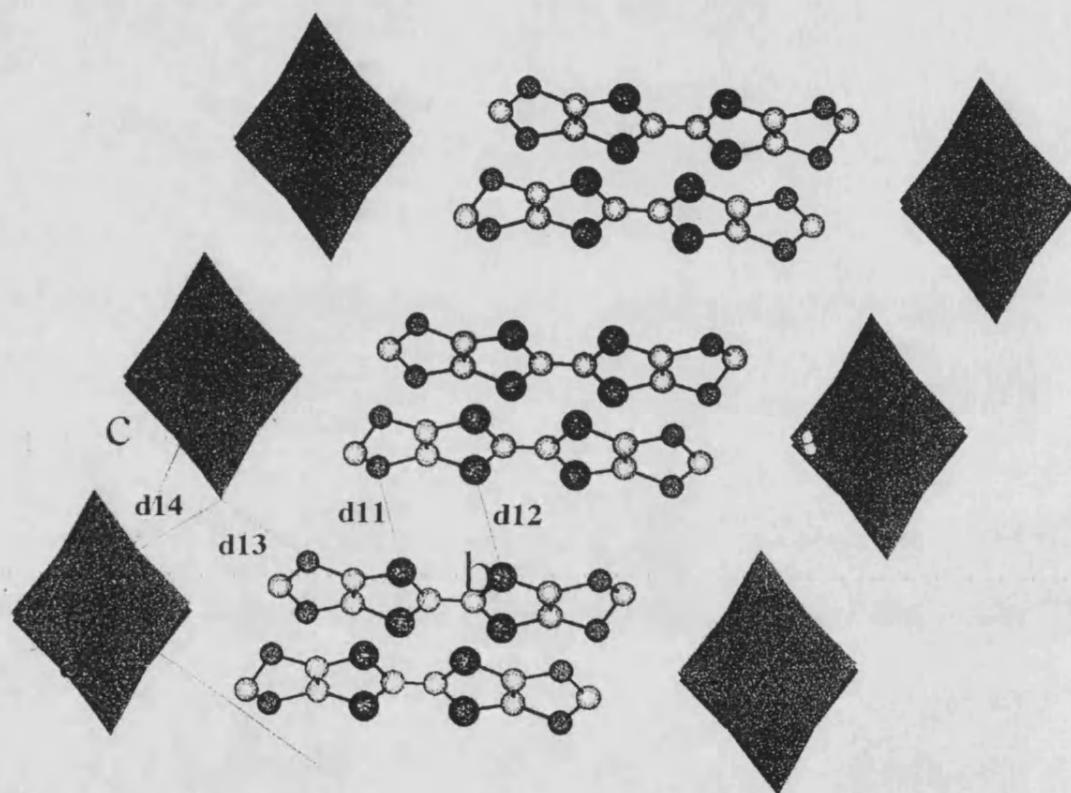


Figura 4.8. Vista de la estructura en el plano (012).

En la **figura 4.8** se muestra una vista de la estructura en el plano (012). Se observa que en este plano aparecen de nuevo cadenas de dímeros pero con distancias interdímero menores que en los planos anteriores (d11 y d12). Estas cadenas de dímeros son paralelas al eje *a*. También en este plano los polianiones están más cerca que en los planos anteriores (d14). Las distancias en este plano aparecen en la **tabla 4.7**.

Tabla 4.7. Algunas distancias en el plano (012).

	BET ₂ [W ₆ O ₁₉]	BET ₂ [Mo ₆ O ₁₉]
BET-BET		
d11(S7/C9-S1)	3.53	3.54
d12(S3-S3)	3.61	3.62
BET-ANION		
d13(S5/C7-O3)	3.43	3.42
ANION-ANION		
d14(O3-O4)	3.20	3.21

En conclusión las estructuras de las sales radicales BET₂[M₆O₁₉] (M = W, Mo) han adoptado un empaquetamiento similar al de estructuras iónicas más simples, como el NaCl (si consideramos a los aniones y a los dímeros como entidades que se empaquetan), aunque bastante distorsionado debido a la tendencia de los dadores orgánicos a pilarse y formar redes con fuertes interacciones π .

Como ya se indicó en capítulos precedentes, ciertas longitudes de enlace de las moléculas dadoras son muy sensibles al grado de oxidación que presentan las moléculas en las sales radicales. En las sales BET₂[M₆O₁₉] (M = W, Mo) sabemos por la estequiometría y por el hecho de que sólo hay una molécula de BET cristalográficamente independiente, que las moléculas orgánicas deben tener una carga +1. Vamos a examinar si las correlaciones encontradas para el dador ET por Guionneau et al⁵ entre las distancias intramoleculares y el grado de oxidación sirven para el dador BET, dado que las distancias que son sensibles al grado de oxidación son las del esqueleto de TTF central que es común en ambas moléculas.

Las distancias necesarias para la estimación del grado de oxidación están expuestas en la **tabla 4.8**, así como los grados de oxidación que se obtienen para cada molécula con las fórmulas de Guionneau et al.

⁵Q = 6.347 - 7.463{(b + c) - (a + d)}, donde Q es la carga de la molécula y a, b, c y d son las distancias intermoleculares señaladas en el texto. Guionneau, P.; Kepert, C. J.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Truter, M. R.; Kummo, M.; Day, P. *Synth. Metals* (en prensa)

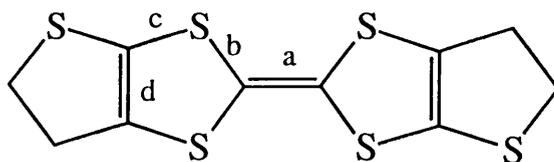


Tabla 4.8. Distancias interatómicas en la molécula de BET en las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) y grados de oxidación estimados con las fórmulas de Guionneau et al.

Sal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)	Qcalc
$\text{BET}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$	1.38(1)	1.73(1)	1.74(1)	1.33(2)	0.95
		1.73(1)	1.72(1)		
		1.72(1)	1.70(1)		
		1.73(1)	1.70(1)		
$\text{BET}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	1.392(5)	1.724(3)	1.726(3)	1.348(5)	1.07
		1.730(3)	1.731(4)	1.353(5)	
		1.734(3)	1.719(3)		
		1.719(3)	1.717(4)		

Los grados de oxidación calculados del dador BET en las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) están muy próximos a +1, lo que demuestra que las fórmulas de Guionneau et al siguen siendo válidas al pasar del ET al BET.

2.2- ESTRUCTURA DE LA SAL RADICAL $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Como se ha indicado en la parte experimental, en la resolución de esta estructura se ha encontrado un desorden cristalográfico que ha impedido la asignación de los picos de Fourier con $\Delta\rho$ menor que $2.53 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Este desorden consiste en que las moléculas de BET que faltan para completar la estequiometría 4:1 no se encuentran en las mismas posiciones u orientaciones en todas las celdas unidad del cristal, lo que provoca la aparición de un gran número de picos de Fourier correspondientes a la superposición de todas esas orientaciones de las moléculas de BET. De cualquier manera me ha parecido interesante comentar brevemente la información estructural que se ha podido extraer de los datos cristalográficos y que permite conocer el empaquetamiento de los aniones y del tipo de apilamiento que adoptan las moléculas de BET que han podido ser localizadas, y comparar estas características con las obtenidas para las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

La estructura de la parte no desordenada está formada por el polianión de Keggin y un dímero de moléculas de BET (sólo una cristalográficamente independiente). En la

tabla 4.9 se detallan los datos cristalográficos de la sal $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.9. Datos cristalográficos de la sal $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A - Datos cristalográficos.

Fórmula	$\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{NS}_{24}\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}$
Peso molecular	4233.6(3)
Sistema cris.	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
a, Å	24.807(5)
b, Å	24.194(5)
c, Å	14.357(3)
α , deg	90.00
β , deg	90.00
γ , deg	90.00
V, Å ³	8616.8(31)
Z	3
Dcalc, g cm ⁻³	3.704
F(000)	8340
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$, cm ⁻¹	24.248
Tamaño, mm	0.08 x 0.05 x 0.3

B - Toma de Datos y Afinamiento.

Temp, °C	293(2)
Radiación	MoK α , graphite($\lambda=0.71069$)
Método scan	$\theta - 2\theta$
Intervalo 2θ , deg	2 - 50
Intervalos h, k, l	0-26, 0-25, 0-15
No.total rflns med	5580
Rint	0.2107
No. rflns con $F_o \geq 3\sigma(F_o)$	2067
No. parámetros afinados	238
R(F) ^a , R(F) ^b _w	0.0723, 0.1937
GOF ^c	0.963
$\Delta\rho$	0.00
$\Delta\rho(\text{max, min})$, e.Å ⁻³	2.53, -1.34

$${}^a R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}, {}^b R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o - |F_c||)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}, w = \frac{4F_o^2}{[s^2(|F_o| - 0.07|F_o|^2)]}$$

$${}^c \text{Goodness Of Fit (G.O.F)} = \left[\frac{\sum w(|F_o - |F_c||)^2}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})} \right]^{1/2}$$

El polianión se encuentra situado en un plano de simetría. El átomo de Si central se encuentra rodeado de 4 átomos de oxígeno que confieren al anión su simetría *Td* natural, no existiendo el desorden encontrado en los polianiones de Keggin del primer capítulo.

A pesar de que hemos partido inicialmente del isómero *trans*, la molécula de BET que se ha podido localizar en la estructura se encuentra como el isómero *cis*, ya que liberando las multiplicidades de los átomos de S y C que pueden encontrarse en desorden, se encuentran multiplicidades muy próximas a 1 para la posición *cis*.

El BET que hemos utilizado como compuesto de partida es el isómero *trans* puro, de modo que ha tenido que ocurrir una conversión de un isómero en otro durante la electrocristalización. Esta isomerización puede ocurrir cuando la molécula se oxida, momento en el que el enlace C=C central puede perder su carácter de doble enlace y producirse un giro alrededor de este enlace. Esto puede dar lugar a cualquiera de los dos isómeros cuando al cristalizar la molécula se forma de nuevo el enlace doble C=C central. Una conversión de este tipo ha sido observada por Boubekeur et al en un derivado de la molécula de TTF⁶. Existe también un ejemplo de una sal radical del dador BET en la que el desorden existente en las posiciones ocupadas por S y C obliga a postular la presencia del isómero *cis*⁷, a pesar de que inicialmente se había partido del isómero *trans*.

Los polianiones se sitúan en capas paralelas al plano *ac* con un empaquetamiento hexagonal compacto, y las moléculas de BET que se han localizado se ordenan formando dímeros que se sitúan entre los aniones. En la **figura 4.9** se muestra uno de estos dímeros. Se observa que la molécula de BET no es totalmente plana y que al igual que en el caso anterior de las moléculas que constituyen los dímeros están ligeramente desplazadas según el eje longitudinal de la molécula. Las distancias mínimas intradímero son también del mismo tipo que en las sales de BET con polianiones de Lindqvist: entre los átomos de carbono del doble enlace central (2.90 Å, C2-C2), entre los átomos de azufre del esqueleto de TTF central (3.21 Å, S2-S3 y 3.33 Å, S1-S4) y entre dos átomos de carbono de los dobles enlaces no centrales (3.20 Å, C4-C5).

A diferencia del ejemplo anterior, estos dímeros están bastante alejados entre sí, siendo la distancia más corta de 3.85 Å, que se da entre carbonos etilénicos. En la **figura 4.10** se muestra una proyección de la estructura en el plano *ac* donde puede verse la localización de los dímeros ordenados y la estructura hexagonal compacta que forman los polianiones. También se observan unos canales paralelos al eje *b* en los que se encuentran las otras dos moléculas de BET desordenadas (algunos fragmentos de la parte central de estas moléculas se pueden llegar a localizar en los mapas de Fourier).

⁶Boubekeur, K.; Lenoir, C.; Batail, P.; Carlier, R.; Tallec, A.; Le Paillard, M.-P.; Lorey, D.; Robert, A. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1448.

⁷De las dos posiciones del anillo externo que pueden ser ocupadas por el S en una éste aparece con una ocupación del 25% y en la otra con un 75%. En el otro anillo las ocupaciones son idénticas (25% y 75%) y están en *cis* con respecto a las del primer anillo; Rovira, C.; Tarrés, J.; Ribera, E.; Veciana, J.; Canadell, E.; Molins, E.; Mas, M.; Laukhin, V.; Doublet, M.L.; Cowan, D.O.; Yang, S. *Synth. Metals* (en prensa)

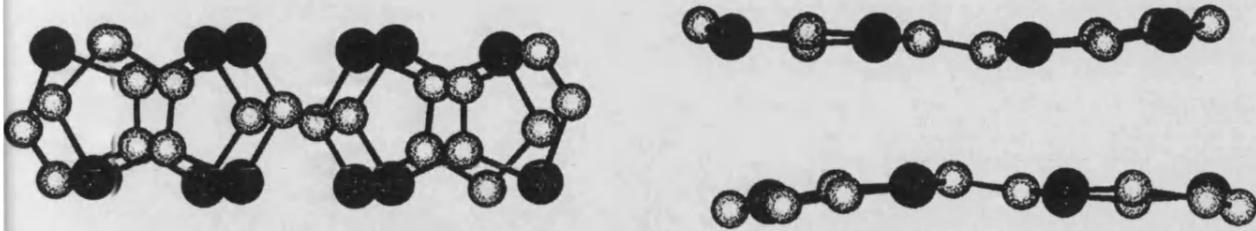


Figura 4.9. Representación de un dímero de moléculas de BET. (a) Vista del plano molecular y (b) vista de perfil.

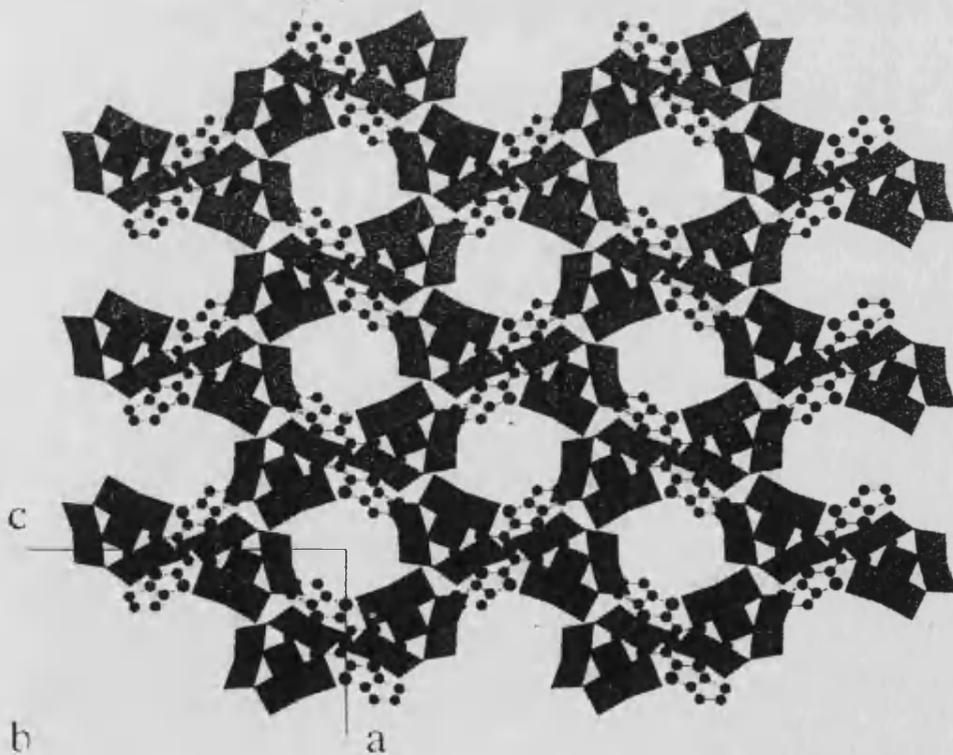


Figura 4.10. Vista de la estructura en el plano ac , donde se ven los canales en los que se sitúan las moléculas de BET desordenadas.

2.3- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LA SAL $BET_2[Mo_6O_{19}]$

Se ha medido la conductividad eléctrica sobre un monocristal de $BET_2[Mo_6O_{19}]$ utilizando sólo dos contactos debido al pequeño tamaño del monocristal. Las medidas han sido realizadas en la Universidad Politécnica de Valencia en colaboración con el Profesor Bernabé Marí.

La variación de la conductividad en función de la temperatura se representa en la **figura 4.11**. Tan sólo se ha medido en el intervalo 300-240 K debido a que a temperaturas más bajas la resistencia era demasiado elevada.

La conductividad a temperatura ambiente tiene un valor muy pequeño: $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ y, como se observa en la **figura 4.11**, disminuye rápidamente al descender la temperatura. En el intervalo estudiado, la conductividad puede ajustarse a la ecuación de Arrhenius (ver **figura 4.12**) con una energía de activación muy elevada (239 meV).

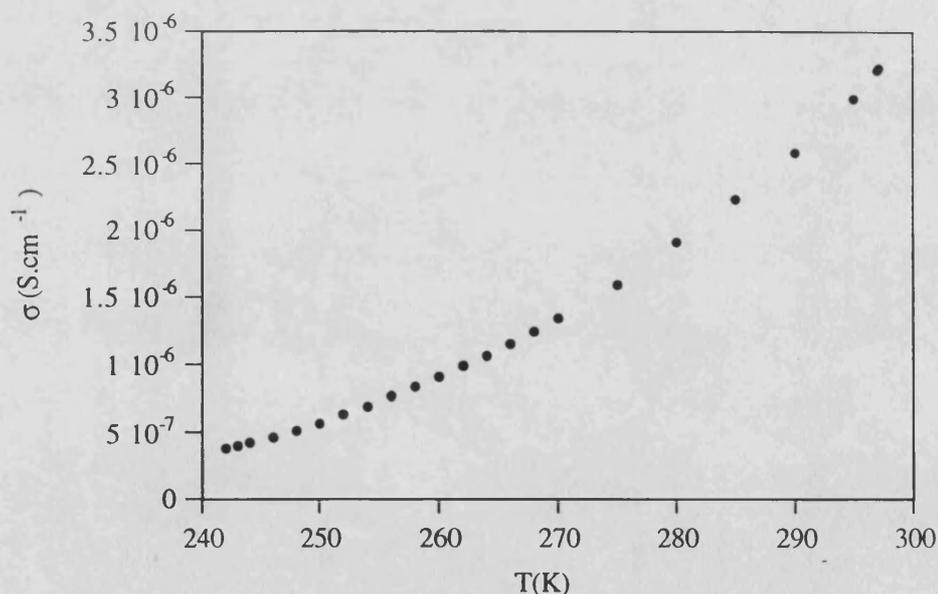


Figura 4.11. Variación de la conductividad d.c. con la temperatura en el intervalo 300-240 K para la sal radical $BET_2[Mo_6O_{19}]$.

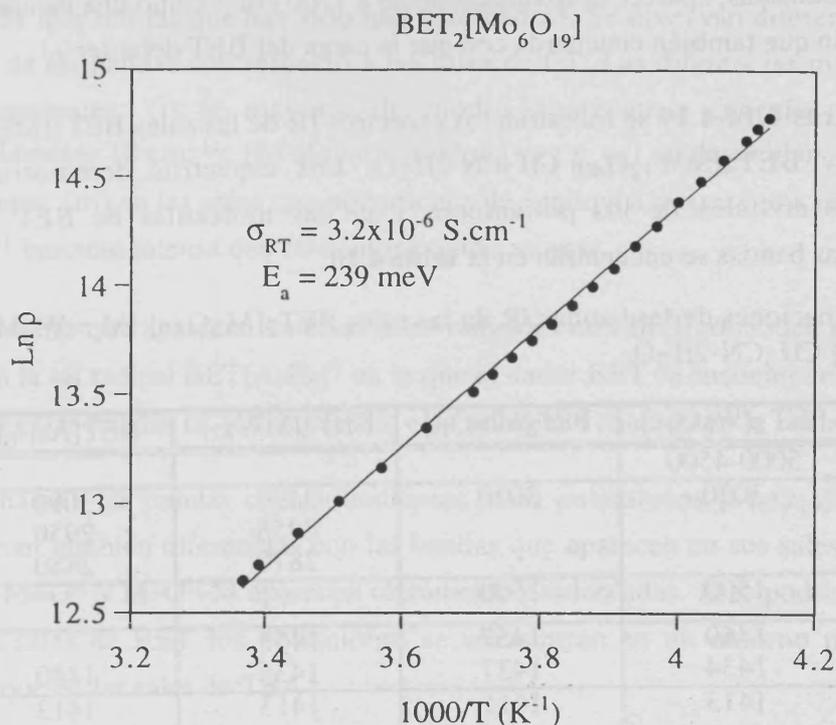


Figura 4.12. Variación del Ln de la resistividad (ρ , en $\Omega\cdot\text{cm}$) frente a $1000/T$ para la sal radical BET₂[Mo₆O₁₉]. La línea recta se ha ajustado a partir de las ecuaciones del anexo IV sobre medidas de conductividad.

Podemos considerar por tanto, que las sales radicales BET₂[M₆O₁₉] (M = Mo, W) son prácticamente aislantes, como cabe esperar por la estequiometría catión:anión 2:1, que implica una carga +1 en las moléculas de BET, lo que hace imposible una deslocalización electrónica en la parte orgánica.

2.4- PROPIEDADES OPTICAS

El espectro UV-visible de la sal BET₂[W₆O₁₉] se muestra en la **figura 4.13**. Se observa la presencia de un hombro muy poco intenso situado aproximadamente entre 4500 y 5000 cm^{-1} que es atribuible a la llamada banda A, correspondiente a la transferencia electrónica entre moléculas de BET cargadas parcialmente. Sin embargo, la débil intensidad de esta banda está de acuerdo con el hecho de que las moléculas de BET se encuentran en estas sales con carga +1. La energía a la que aparece esta banda nos indica que esta sal debe ser muy poco conductora ya que, generalmente, cuanto mayor es la energía de dicha banda, menor es la conductividad eléctrica de la sal radical (en las sales semiconductoras ET₈[Keggin] del primer capítulo esta banda aparecía a unos 4000 cm^{-1}).

La banda B, correspondiente a la transferencia de carga entre moléculas del dador completamente ionizadas, aparece aproximadamente a 7700 cm^{-1} como una banda muy ancha e intensa, lo que también concuerda con que la carga del BET debe ser +1.

En las figuras 4.14-4.19 se muestran los espectros IR de las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) y $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los espectros demuestran la presencia en los cristales de los polianiones y de las moléculas de BET. Las asignaciones de las bandas se encuentran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Asignaciones de las bandas IR de las sales $\text{BET}_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) y $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ASIGNACION	$\text{BET}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$	$\text{BET}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	$\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}]$	$\text{BET}[\text{AsF}_6]^\circ$
A	5000-4500			
$\nu(\text{CH}_2)$	3020	3020	3100 2958 2870	3090 2950 2880
	1500	1500		
ν_{27}	1460 1434	1457 1437	1458 1436	1440
$\nu_2 + \delta\text{CH}_2$	1413	1411	1413	1413
ν_3	1350	1350	1353	1352
			1336	
ν_{29}	≈ 1290	≈ 1290		1300
ν_{46}	≈ 1270	≈ 1270		
ν_{67}			1179	1180
ν_{38}	1140	1139		1140
ν_{47}	1119 ≈ 1035	1118 1032	1121	1120
ν_{30}			1009	1010
$\text{M}=\text{O}^d$	983 961	962 939	965	
$\text{Si}-\text{O}^a$			917	
$\text{M}-\text{O}^c-\text{M}$	≈ 880	≈ 875	879	
$\text{M}-\text{O}^b-\text{M}$	810 797	793	791	
ν_{33}/ν_{51}	667	661		
$\delta(\text{O}^a-\text{Si}-\text{O}^a)$			534	
ν_9	485 473	486 476	482	481 475 447
Bandas del polianión	581 442	577 424/453		

O^a = oxígeno de un tetraedro; O^b = oxígeno de dos octaedros que comparten un vértice; O^c = oxígeno de dos octaedros que comparten una arista; O^d = oxígeno terminal.

Las bandas correspondientes al dador BET se han asignado por comparación a las del dador ET que son las que han sido más estudiadas⁸. Se observan diferencias en las posiciones de las bandas con respecto a las sales de ET. Las diferencias más notables son las siguientes: (i) la mayoría de modos aparecen a energías más altas (aproximadamente 10 cm^{-1}); (ii) algunos modos (ν_{27} y ν_9) se desdoblan y aparecen como dobletes; (iii) en las sales con polianiones de Lindqvist aparece una nueva banda a 1500 cm^{-1} bastante intensa que no hemos podido asignar.

Las bandas que aparecen en estas sales radicales con BET coinciden con las que aparecen en la sal radical $\text{BET}[\text{AsF}_6]$ ⁹ en la que el dador BET se encuentra en estado de oxidación +1 (las bandas IR principales de esta sal se han añadido en la **tabla 4.10**).

Algunas de las bandas correspondientes a los polianiones $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) muestran también diferencias con las bandas que aparecen en sus sales de TBA^+ : las bandas $\text{M}=\text{O}^d$ y $\text{M}-\text{O}^b-\text{M}$ aparecen claramente desdobladas. Esto podría deberse a que en las sales de BET los polianiones se encuentran en un entorno mucho más asimétrico que en las sales de TBA^+ .

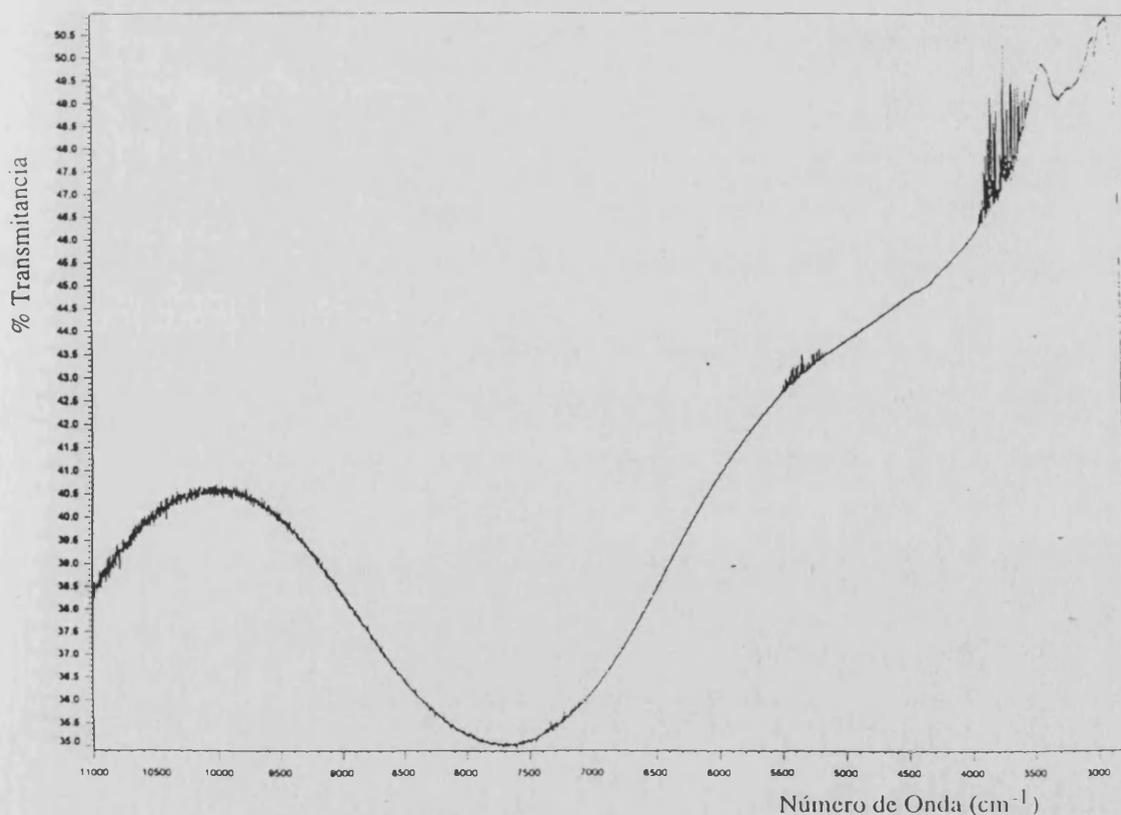


Figura 4.13. Espectro UV-vis de la sal $\text{BET}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$.

⁸Kozlov, M. E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. *Spectrochim. Acta* 1989, 45A, 417

⁹Rovira, C. (Comunicación privada)

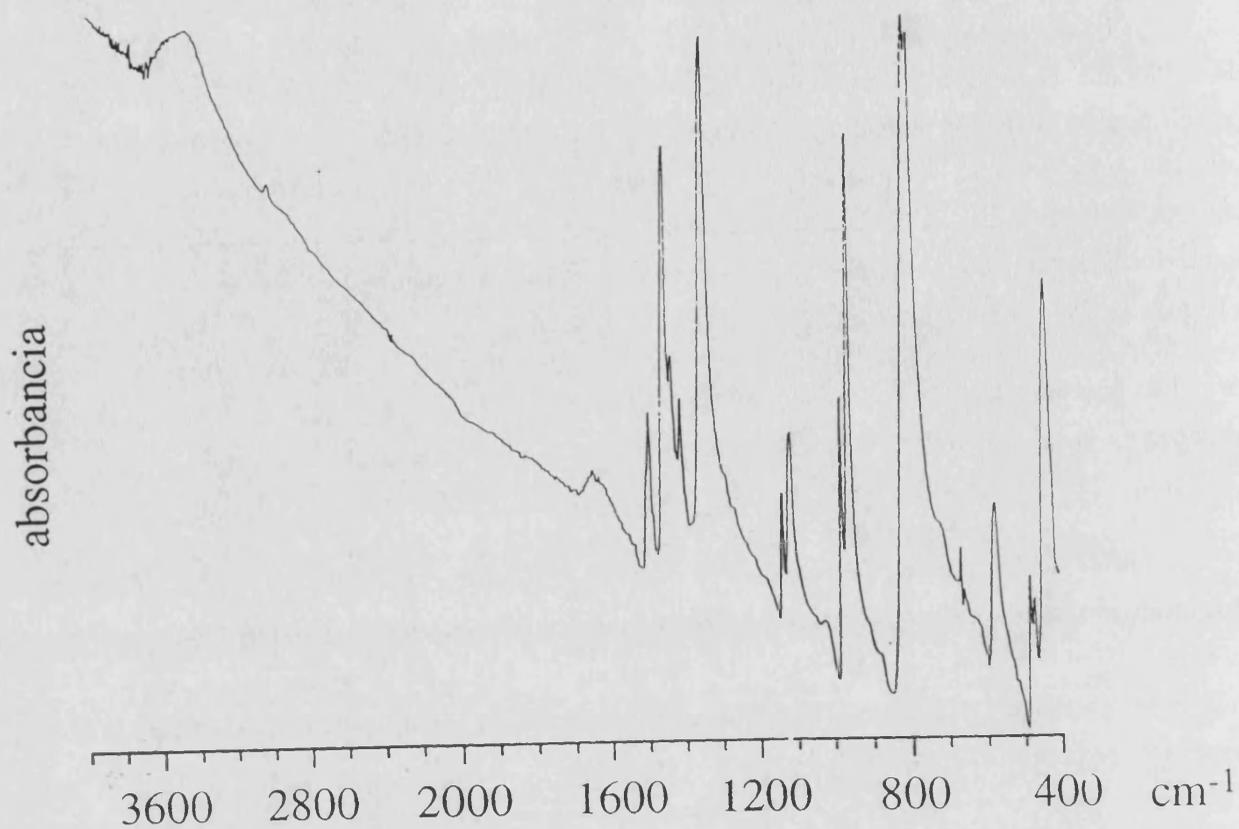


Figura 4.14. Espectro IR de la sal $\text{BET}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$.

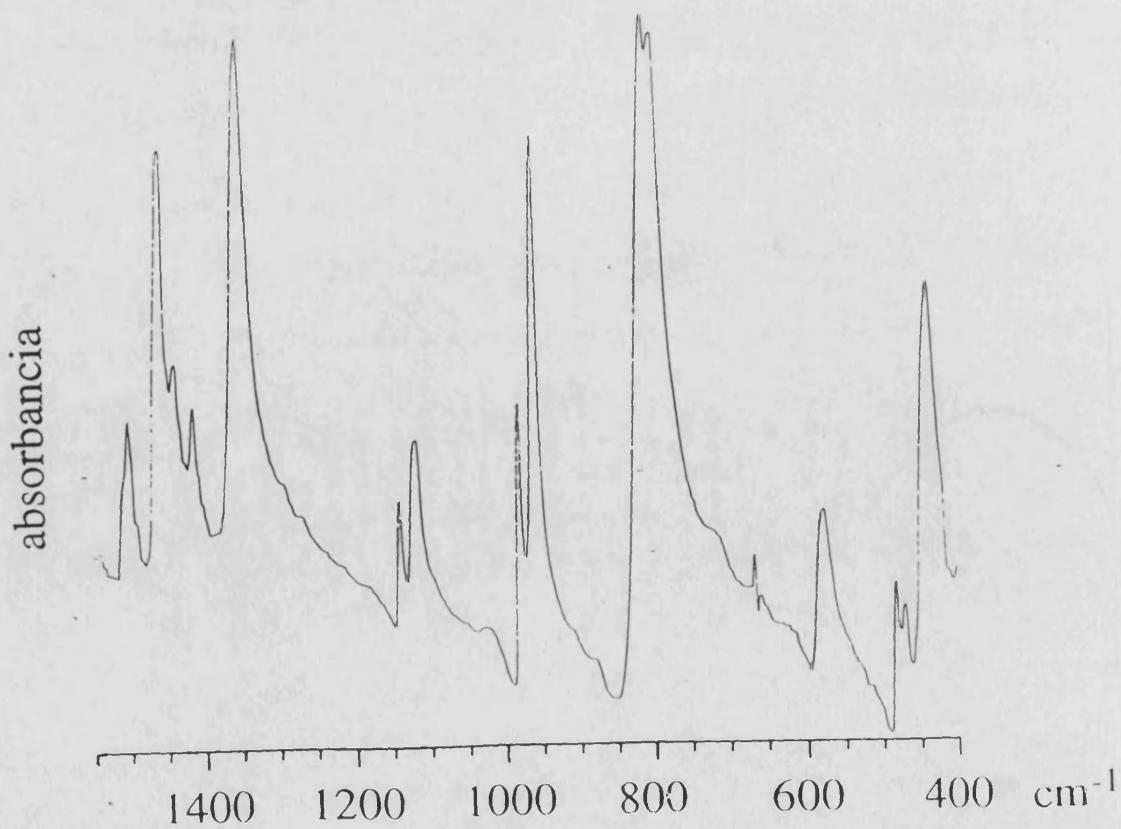


Figura 4.15. Ampliación del espectro IR de la sal $\text{BET}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$.

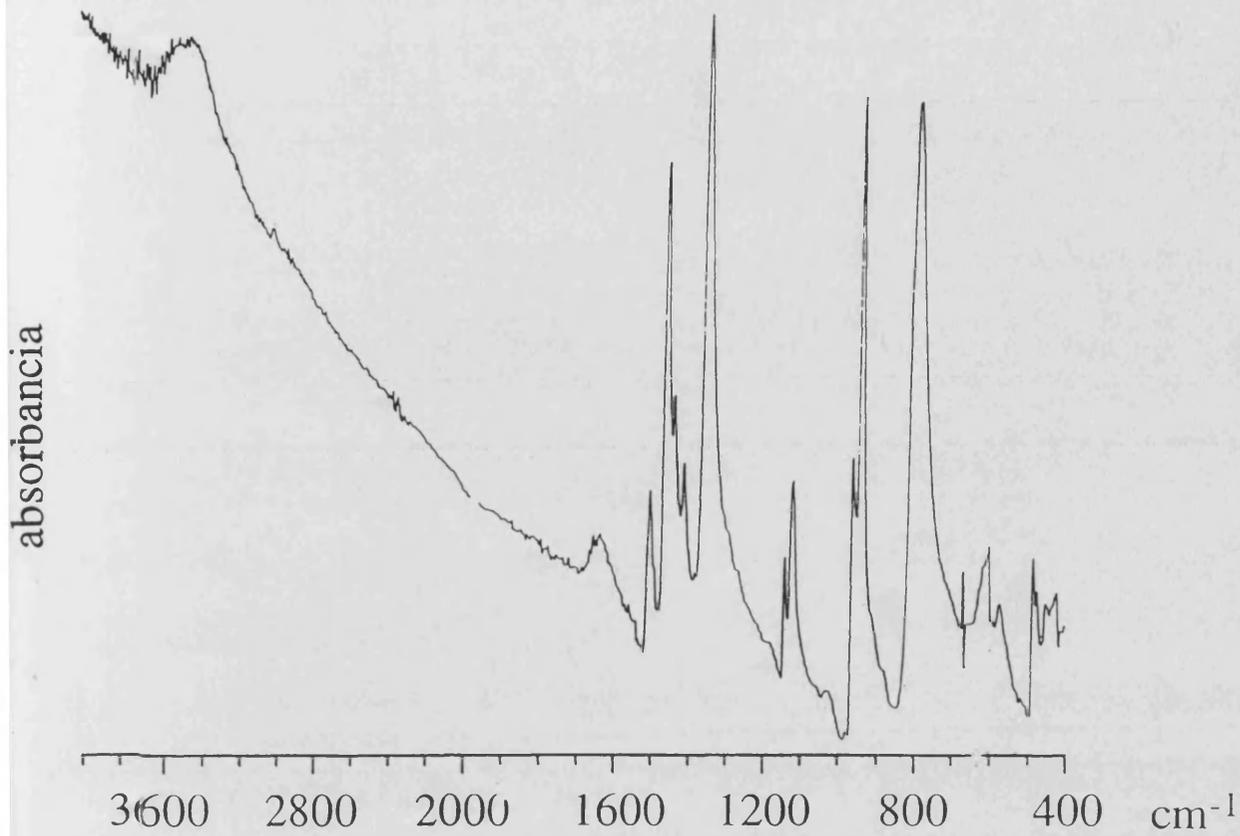


Figura 4.16. Espectro IR de la sal $\text{BET}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

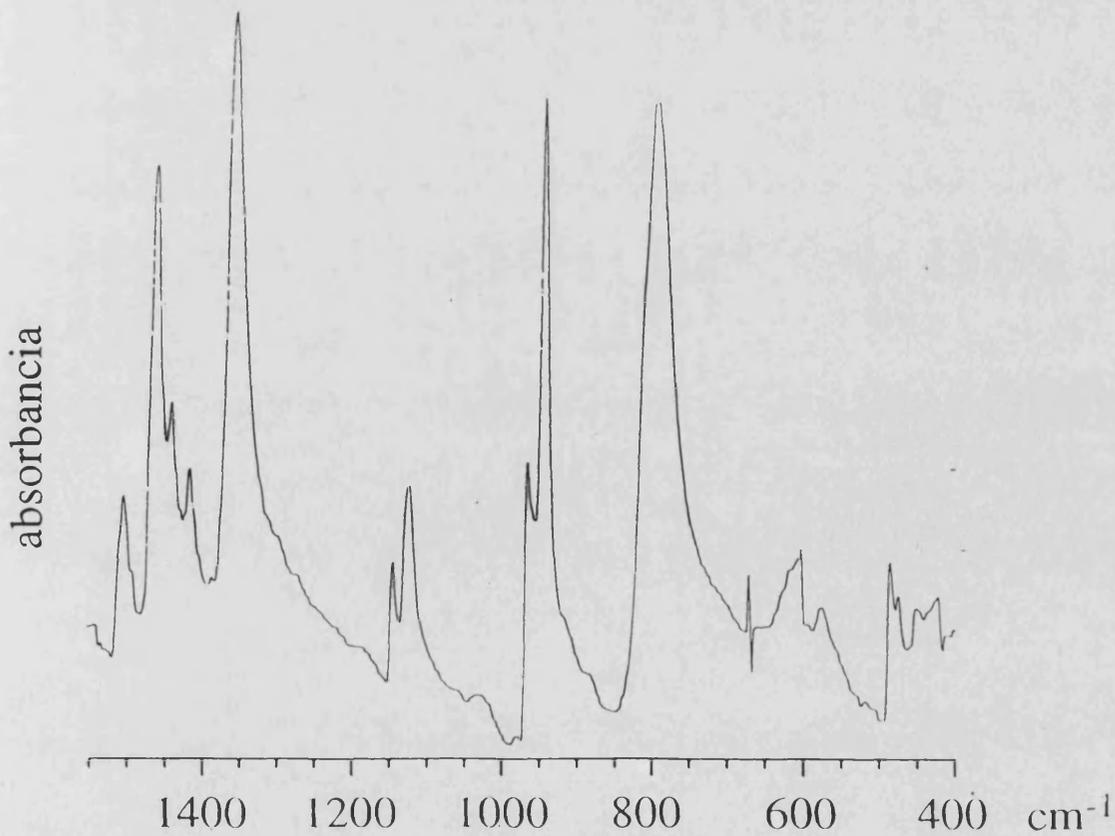


Figura 4.17. Ampliación del espectro IR de la sal $\text{BET}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

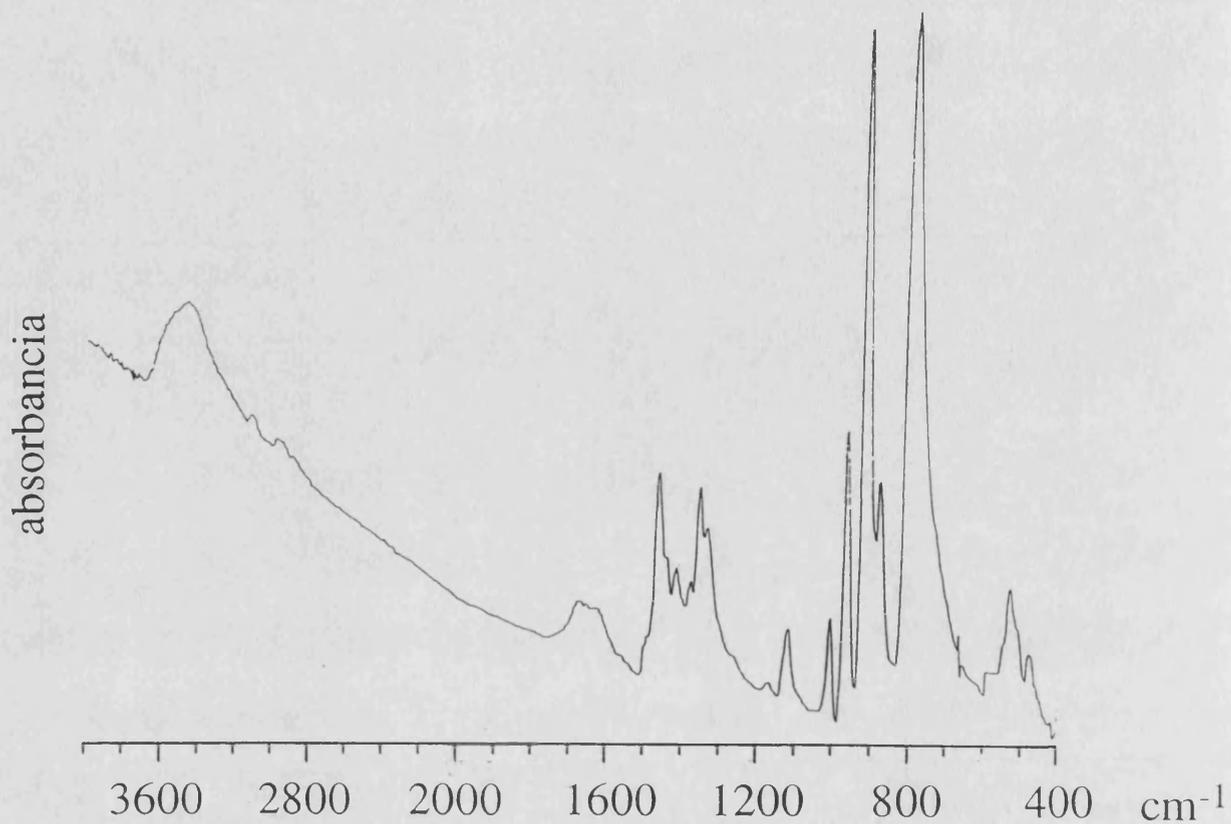


Figura 4.18. Espectro IR de la sal $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.

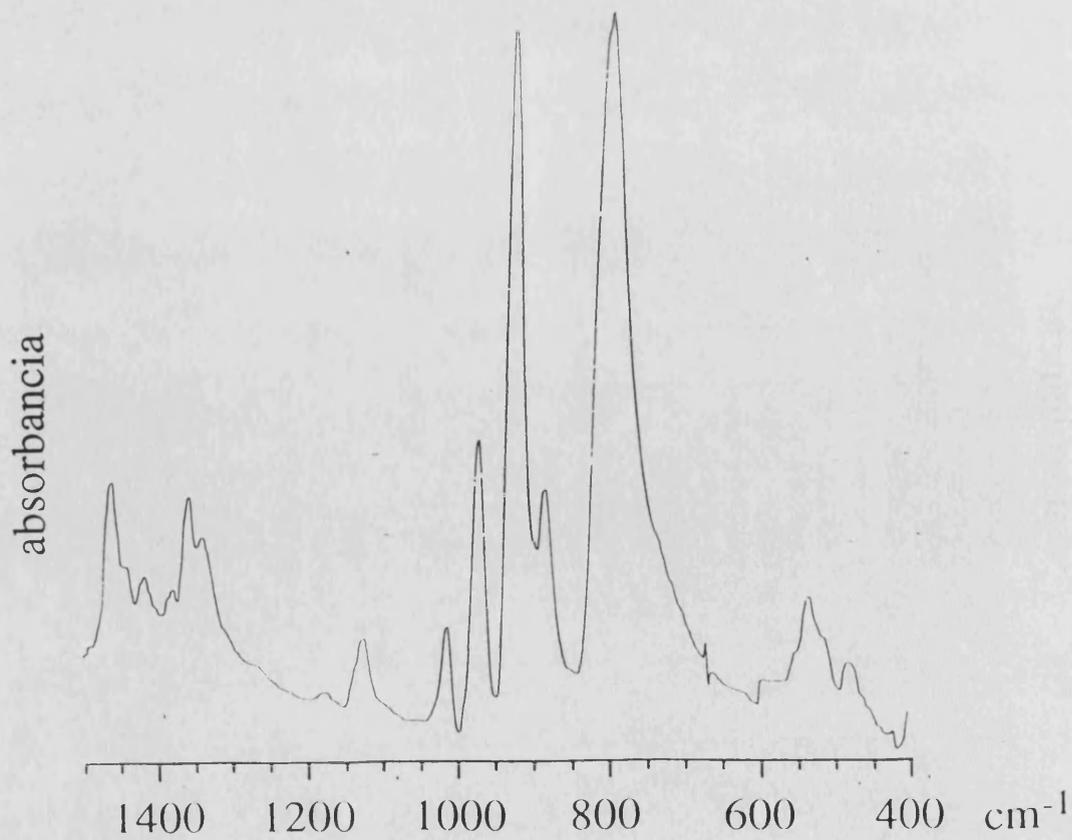


Figura 4.19. Ampliación del espectro IR de la sal $\text{BET}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.

PARTE II. LAS SALES $BET_2[ZCl_4]$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$)

II.1- EXPERIMENTAL

II.1.1- SINTESIS DE LAS SALES PRECURSORAS

Hemos utilizado como sales precursoras las sales de tetraetilamonio (TEA^+) de los aniones $[ZCl_4]^-$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$).

Para sintetizarlas seguimos el método de Gill et al¹⁰: se disolvieron 0.01 moles de ZCl_3 ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$) en 10 mL de EtOH a ebullición y se añadieron 1.988 g (0.012 moles) de $TEACl$, apareciendo un precipitado de color marrón-verdoso (para $Z = Fe^{III}$) o blanco (para $Z = Ga^{III}$). El precipitado se filtró en un embudo Büchner, se secó por succión y se disolvió en la mínima cantidad de diclorometano caliente. Al enfriarse la disolución aparecieron cristales con forma de aguja.

II.1.2- SINTESIS DE LAS SALES RADICALES

Las condiciones concretas de la síntesis electroquímica se recogen en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Condiciones de síntesis de las sales radicales $BET_2[ZCl_4]$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$).

SAL RADICAL	BET (mg)	TBA[ZCl ₄] ANODO (mg)	TBA[ZCl ₄] CATODO (mg)	Disolventes ANODO (mL)	Disolventes CATODO (mL)	I (μA)
$BET_2[FeCl_4]$	9	80	65	C ₆ H ₅ Cl: 8 CH ₃ OH: 2	C ₆ H ₅ Cl: 8 CH ₃ OH: 2	0.7
$BET_2[GaCl_4]$	9	95	60	C ₆ H ₅ Cl: 8 CH ₃ OH: 2	C ₆ H ₅ Cl: 8 CH ₃ OH: 2	0.7

Los cristales de las sales $BET_2[ZCl_4]$ ($Z = Fe^{III}, Ga^{III}$) se recogieron al cabo de dos semanas y en ambos casos son de color negro brillante y con forma de aguja muy fina. Estos cristales suelen crecer maclados, hecho que puede observarse con la ayuda de un microscopio. Los cristales con $Z = Ga^{III}$ tienen un tamaño aproximado de $0.5 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}^3$, mientras que para los cristales con $Z = Fe^{III}$ el tamaño es $0.25 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}^3$.

¹⁰Gill, N. S.; Taylor, F. B. *Inorg. Synth.* 1967, 9, 136

II.1.3- DIFRACCION DE RAYOS X

La toma de datos de difracción de rayos X sobre monocristal y la resolución estructural de la sal radical $BET_2[GaCl_4]$, se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, en colaboración con el Profesor L. R. Falvello.

Se examinaron varios cristales del compuesto $BET_2[GaCl_4]$, que difractaban muy débilmente (debido probablemente a su pequeño tamaño) y en algunos casos resultaron ser maclas. Finalmente se eligió un cristal con forma de aguja muy fina, del que se obtuvieron unos parámetros de celda a partir de las posiciones de 22 reflexiones tomadas al azar. Se tomaron fotografías axiales para verificar esos parámetros. Las fotografías pusieron de manifiesto que el eje a indexado por el difractómetro era la mitad del real, debido probablemente a la debilidad de las reflexiones con índice h impar.

La toma de datos se realizó a $123(1)^\circ C$ y se dividió en tres capas en las que los parámetros de velocidad del barrido se variaron sistemáticamente para obtener la máxima cantidad posible de datos útiles, dada la debilidad de las reflexiones. En la primera capa (2θ entre 4.0 y 35.0°) la velocidad del barrido final dependía de la intensidad de un barrido inicial para cada reflexión, de tal forma que los datos más débiles eran medidos durante más tiempo (hasta 130 segundos en el segundo barrido). En la última parte de esta capa, los datos más débiles no producían intensidades positivas en el barrido final, así que los parámetros se cambiaron para que el barrido final no se realizara para las reflexiones más débiles, pero de tal manera que todavía aparecían intensidades negativas para algunas reflexiones en las que se medía el barrido final, lo que hacía suponer que no se estaban pasando por alto reflexiones útiles. Este procedimiento se utilizó en la segunda capa (2θ entre 34.9 y 42.0°), en la que el tiempo máximo para el barrido final se fijó en 150 segundos. En la tercera capa (2θ entre 41.9 y 45.0°) los parámetros de barrido se cambiaron varias veces de tal forma que se permitían tiempos más largos a medida de que 2θ aumentaba. Al final de la toma de datos el máximo tiempo permitido del barrido final fue de 10 minutos, mientras que el barrido preliminar se realizó a velocidad más baja para obtener mejores estimaciones de la intensidad en el cálculo del tiempo del barrido final. En todos los casos los datos de los barridos preliminares se combinaron con los de los barridos finales para obtener las intensidades. Se midieron 7 reflexiones (ψ -scans) para la corrección de absorción.

La estructura se resolvió por métodos directos¹¹ y se afinó mediante la alternancia habitual de mapas de diferencia de Fourier y afinamientos por mínimos cuadrados. Todos los átomos de las moléculas de BET y de los aniones $[\text{GaCl}_4]^-$ se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier. Se encontró que el átomo de Ga se hallaba desordenado entre dos posiciones separadas por 1.25 Å y con factores de ocupación del 80 y 20%. Del mismo modo se encontraron dos átomos de Cl con el mismo desorden que el Ga. Sin embargo la estructura no pudo afinarse con una R menor que 0.1474 (ver **tabla 4.12**), sin que se encontrara una razón que justifique este bloqueo, por lo que a ese nivel de afinamiento, el desorden encontrado en el anión no es totalmente fiable. Se aplicaron matrices que suponen la existencia de maclas sistemáticas que mejoran, aunque mínimamente, el afinamiento. En la resolución se consideraron los grupos espaciales $P\bar{1}$ y $P1$ sin que se encontrara una diferencia significativa en el afinamiento de la estructura, con lo que finalmente se realizaron los afinamientos en el grupo centrosimétrico. La estructura se afinó con F_0^2 .

Se examinaron también varios cristales de la sal radical que forma el dador BET con el anión $[\text{FeCl}_4]^-$, resultando ser cristales que difractaban aún más débilmente que los anteriores. Finalmente se pudieron obtener los parámetros de celda unidad de un cristal con $[\text{FeCl}_4]^-$ con las posiciones de 9 reflexiones. Para este cristal se tuvo el mismo problema que apareció en los cristales con $[\text{GaCl}_4]^-$, en la indexación de los parámetros de celda unidad, debido a la debilidad de las reflexiones.

II.2- RESULTADOS Y DISCUSION

II.2.1- ESTRUCTURA DE LA SAL RADICAL $\text{BET}_2[\text{GaCl}_4]$

Se ha resuelto la estructura de la sal radical que forma el dador BET con el anión $[\text{GaCl}_4]^-$, de fórmula $\text{BET}_2[\text{GaCl}_4]$. Los datos cristalográficos se encuentran en la **tabla 4.12**.

Aunque la estructura no ha podido ser bien afinada y la mayoría de las distancias interatómicas tienen una gran desviación estándar, con los datos disponibles se ha podido extraer la información estructural que es relevante en relación con las propiedades eléctricas y magnéticas de estas sales, como es el tipo de apilamiento de las moléculas orgánicas y su organización en el sólido, las distancias intermetálicas y los contactos entre la parte orgánica y la inorgánica.

¹¹ Los datos se procesaron en un VAXcluster (VMS V5.5-2), con el programa XCAD4B (Klaus Harms, Philipps Universität Marburg) y con el paquete comercial de programas SHELXTL-PLUS Release 4.21/V; © 1990, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin

Tabla 4.12. Datos cristalográficos, toma de datos y afinamiento para la sal $\text{BET}_2[\text{GaCl}_4]$.**A - Datos cristalográficos**

Fórmula	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_{12}\text{Cl}_4\text{Ga}$
Peso Molecular	852.57
Sist. Crist.	Triclínico
Grupo Espacial	$\text{P}\bar{1}$
a , Å	7.604(2)
b , Å	6.2647(8)
c , Å	30.513(7)
α , deg	84.35(2)
β , deg	88.97(3)
γ , deg	88.36(2)
V , Å ³	1445.7(5)
Z	2
D_{calc} , g cm ⁻³	1.959
$F(000)$	854
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$, cm ⁻¹	2.205
tamaño, mm	0.025 x 0.025 x 0.275
B - Toma de datos y afinamiento	
Temp, °C	123±1
Radiación	Mo K α , graphite ($l = 0.71069$)
Métod.scan	θ -2 θ
Intervalo 2 θ , deg	4 - 45
Intervalos h, k, l	0 - 8, ±6, ±32
Corrección Abs: $A_{\text{min}}/A_{\text{max}}$	0.842, 0.701
Total N°. rflns med.	4037
Rint	0.076
N°. rflns con $F_0 \geq 5\sigma(F_0)$	1472
N°. de parám. afin.	173
$R(F)^a$, $R(F)^b_w$	0.1474, 0.5711
GOF ^c	1.094
$\Delta\rho$	0.00
$\Delta\rho(\text{max, min})$, e Å ⁻³	1.57, -1.65

$$^a R = \frac{\sum(|F_{\text{ol}} - |F_{\text{cl}}|)}{\sum |F_{\text{ol}}|}, ^b R_w = \left[\frac{\sum \omega(|F_{\text{ol}} - |F_{\text{cl}}|)^2}{\sum \omega |F_{\text{ol}}|^2} \right]^{1/2}, \omega = 4F_0^2 / [\sigma^2(|F_{\text{ol}}|) - (0.07|F_{\text{ol}}|^2)]$$

$$^c \text{Goodness Of Fit (G.O.F)} = [\sum \omega(|F_{\text{ol}} - |F_{\text{cl}}|)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})]^{1/2}.$$

También se ha medido la celda unidad de un cristal de la sal radical que forma el dador BET con el anión $[\text{FeCl}_4]^-$, encontrándose los siguientes parámetros de celda unidad: $a = 7.726(8)$, $b = 6.270(3)$, $c = 30.4(1)$, $\alpha = 87.9(1)$, $\beta = 6.270(3)$, $\gamma = 88.09(5)$; $V = 1470(6)$ Å³. Como podemos ver, estos parámetros de celda son muy similares a los encontrados para la sal de Ga, lo que indica que las dos sales radicales son isoestructurales. Por lo tanto, en la discusión que sigue consideraremos que las características estructurales relevantes para explicar las propiedades físicas no varían de una sal a otra.

Como se ha comentado en la parte experimental, el anión $[\text{GaCl}_4]^-$ aparece desordenado entre dos posiciones muy próximas separadas por 1.25 \AA (con factores de ocupación de 0.8 y 0.2); tres de los átomos de Cl tienen un factor de ocupación de 1, mientras que el átomo de Cl restante aparece desordenado entre dos posiciones con los mismos factores de ocupación que las posiciones del Ga al que se une (ver **figura 4.20**).

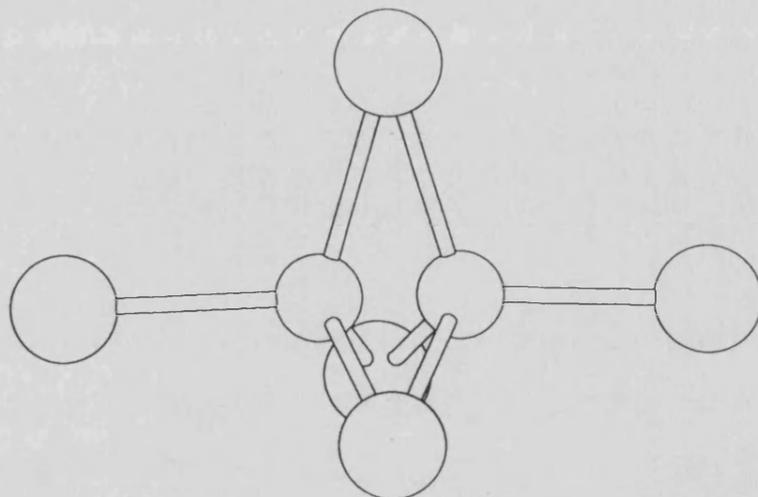


Figura 4.20. Representación del anión $[\text{GaCl}_4]^-$ desordenado.

En cada celda unidad encontramos dos aniones y cuatro moléculas de BET, dos de ellas son cristalográficamente independientes. Las moléculas de BET se ordenan en dos capas diferentes que son paralelas al plano ab y se hallan separadas por capas de aniones (ver **figura 4.21**).

En la **figura 4.22** se ve cómo en el plano ab los aniones forman cadenas paralelas al eje b . El desorden puede explicarse si en el 20% de estas cadenas los aniones se han situado de manera inversa a las cadenas restantes. Esto no altera las distancias mínimas entre los átomos de Ga. Dentro de una de estas cadenas los aniones no pueden encontrarse desordenados, ya que esto implicaría que dos átomos de Cl de aniones vecinos se encontrarían a menos de 1 \AA de distancia. Por lo tanto, la distancia mínima entre átomos de Galio se da en la dirección b ($6.2647(8) \text{ \AA}$); en la dirección a la distancia entre átomos de Ga es mayor de 7 \AA .

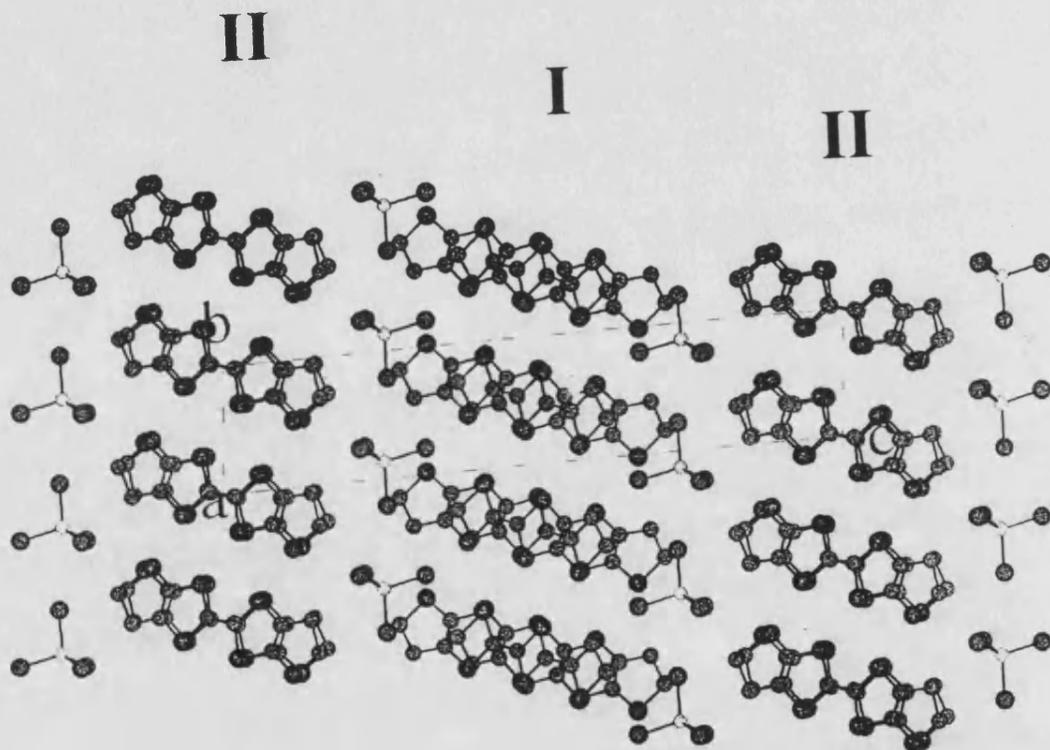


Figura 4.21. Proyección de la estructura en la dirección del eje *a* donde se observan las dos capas diferentes de dadores orgánicos. El desorden en los aniones no se ha dibujado para mayor claridad.

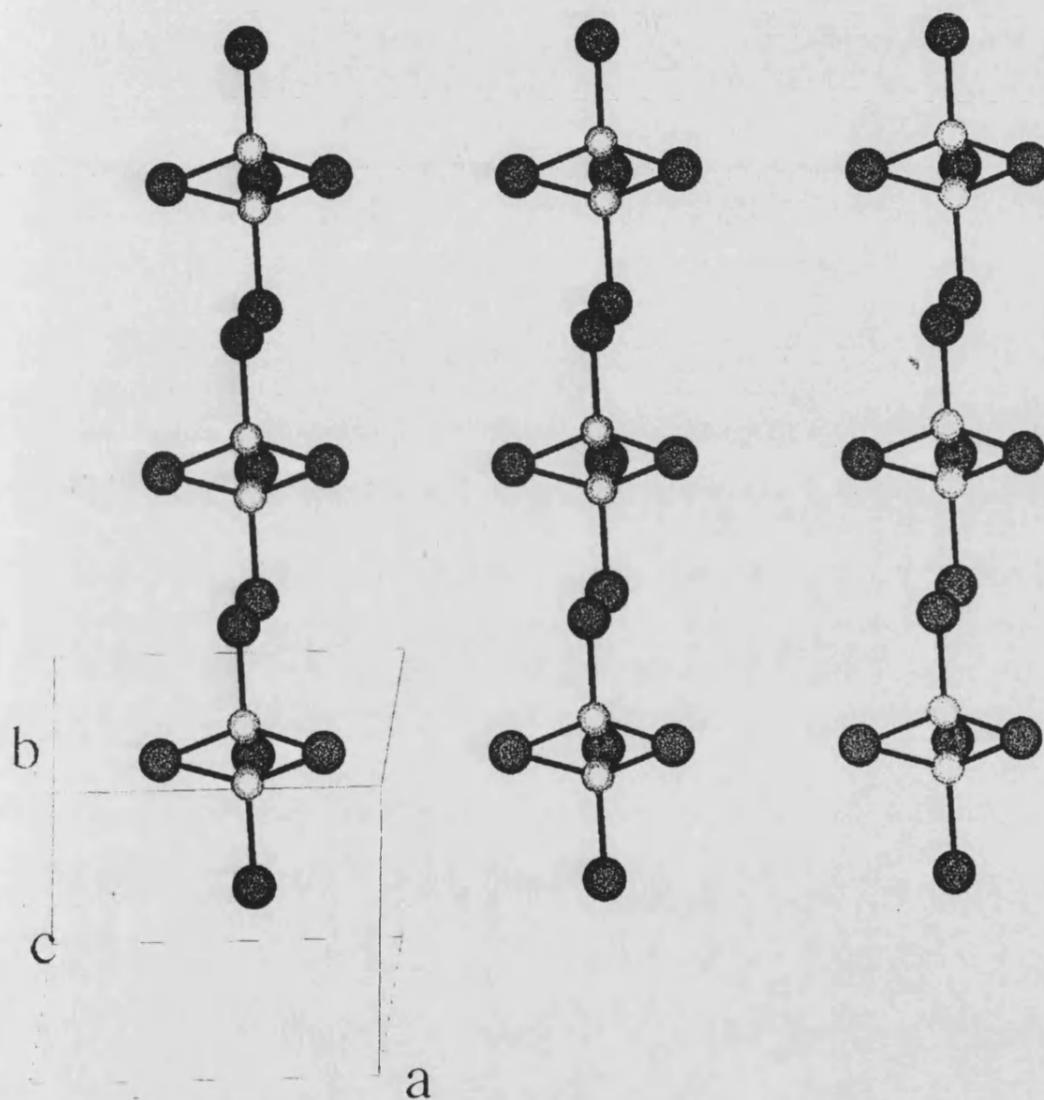


Figura 4.22. Vista de la capa de aniones en el plano ab (se ha representado el desorden).

Cada capa orgánica está constituida por una sola molécula de BET cristalográficamente independiente. Las moléculas orgánicas se apilan formando cadenas que son paralelas al eje *a* en ambas capas, formando las moléculas orgánicas un ángulo de aproximadamente 25° con el eje de las cadenas, cuando se observan éstas en la dirección del eje *b*. En una de las capas (que hemos llamado I en la **figura 4.21**) las moléculas orgánicas forman cadenas eclipsadas, mientras que en la capa II las moléculas se disponen formando cadenas en zigzag. En ambas capas las moléculas de BET son paralelas a sus vecinas por lo que forman una fase β (ver **figura 4.23**).

En ambas capas hay bastantes distancias S-S menores a 3.7 Å (suma de radios de Van der Waals para el azufre). Como es típico en otras fases β de ET¹² y BET¹³, las distancias más cortas S-S intercadenas son menores que las intracadenas (3.46 Å frente a 3.70 Å (en la capa orgánica I) y 3.51 Å frente a 3.70 Å (en la capa orgánica II)).

En la **figura 4.24** se representa una proyección de la estructura en la dirección del eje *b*, donde podemos ver que los aniones se disponen en los huecos que dejan las cadenas en zigzag. El desorden en los aniones prácticamente no afecta en las distancias mínimas anión-cación ya que los átomos de Cl más cercanos a las moléculas orgánicas son los que no están desordenados. Hay tres distancias más pequeñas (o del orden (*d*3)) que la suma de radios de Van der Waals¹⁴ entre átomos de Cl y átomos de C etilénicos ($d_1(\text{Cl}2-\text{C}4) = 3.29 \text{ \AA}$; $d_2(\text{Cl}4-\text{C}19) = 3.46 \text{ \AA}$ y $d_3(\text{Cl}11-\text{C}20) = 3.55 \text{ \AA}$) y otras tres entre Cl y átomos de S ($d_4(\text{Cl}2-\text{S}1) = 3.47 \text{ \AA}$; $d_5(\text{Cl}11-\text{S}11) = 3.57 \text{ \AA}$ y $d_6(\text{Cl}2-\text{S}5) = 3.58 \text{ \AA}$), (ver **figura 4.24**).

¹²Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo M. H. *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Ed.: R. N. Grimes), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (USA) 1992.

¹³Por ejemplo las sales radicales de BET con aniones octaédricos: Tarrés, J.; Santaló, N.; Mas, M.; Molins, E. Veciana, J.; Rovira, C.; Yang, S.; Lee, H.; Cowan, D. O.; Doublet, M. L.; Canadell, E. *Chem. Mater.* 1995, 7, 1558-1567.

¹⁴Los radios de Van der Waals de S, Cl y C son 1.85, 1.80 y 1.70 Å, respectivamente.

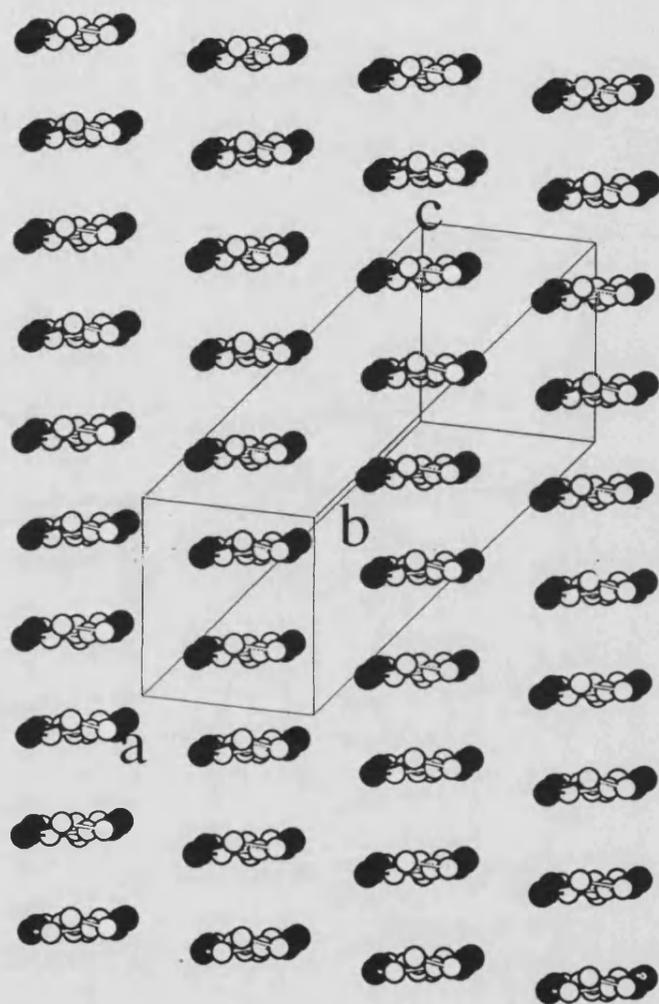


Figura 4.23. Vista de la capa orgánica I en la dirección del eje de las moléculas de BET, en la que se aprecia la formación de una fase β .

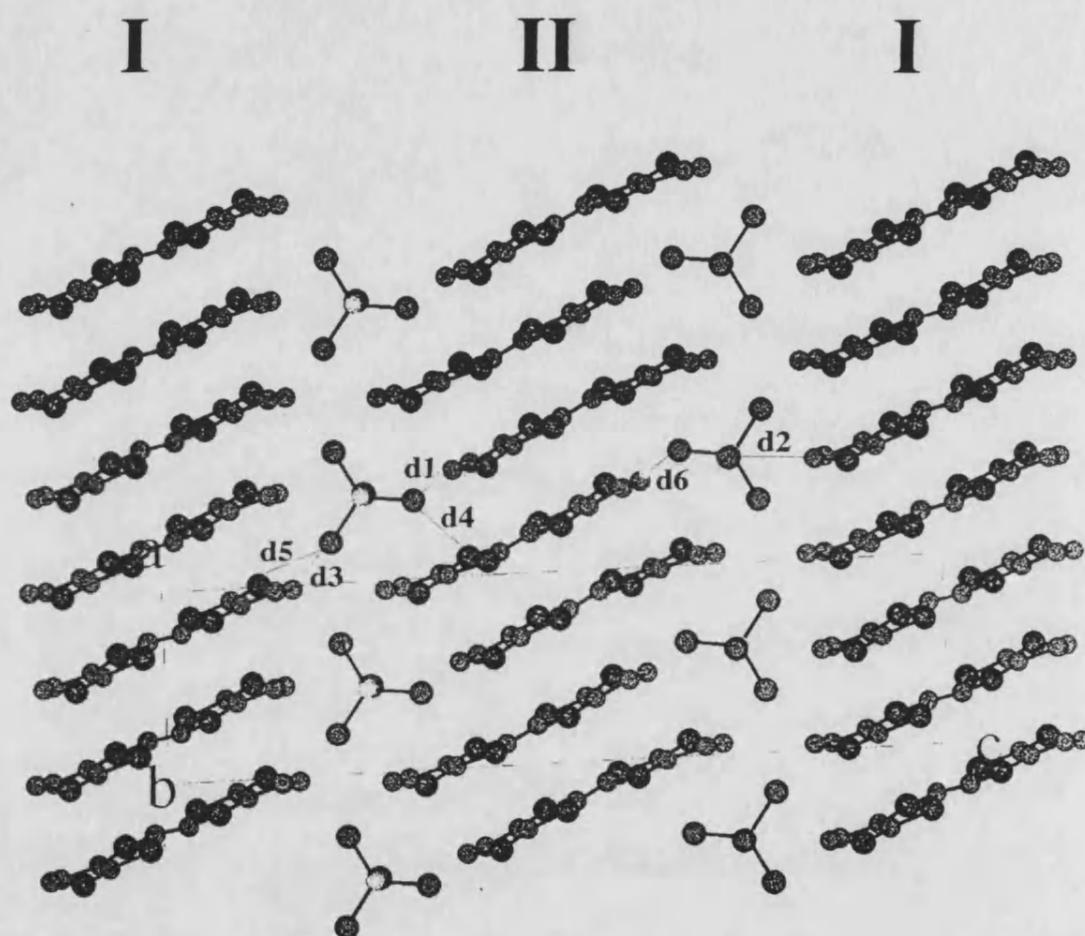


Figura 4.24. Proyección de la estructura en la dirección del eje *b*.

II.2.2- PROPIEDADES ELECTRICAS

La conductividades eléctricas de las sales $BET_2[ZCl_4]$ ($Z = Ga^{III}$ y Fe^{III}) fueron medidas por V. Laukhin por el método de los cuatro contactos. En la **figura 4.25** se representa la variación de la resistividad relativa, $\rho(T)/\rho(295)$, con la temperatura para la sal de Ga. La conductividad de esta sal radical a temperatura ambiente tiene un valor de 33 S.cm^{-1} .

La variación térmica de la resistividad muestra el comportamiento de un metal hasta temperaturas de unos 25 K, que se caracteriza por una disminución continua de la resistividad al disminuir la temperatura. Por debajo de esta temperatura la resistividad aumenta de forma muy acusada, lo que puede estar asociado con una transición metal-aislante.

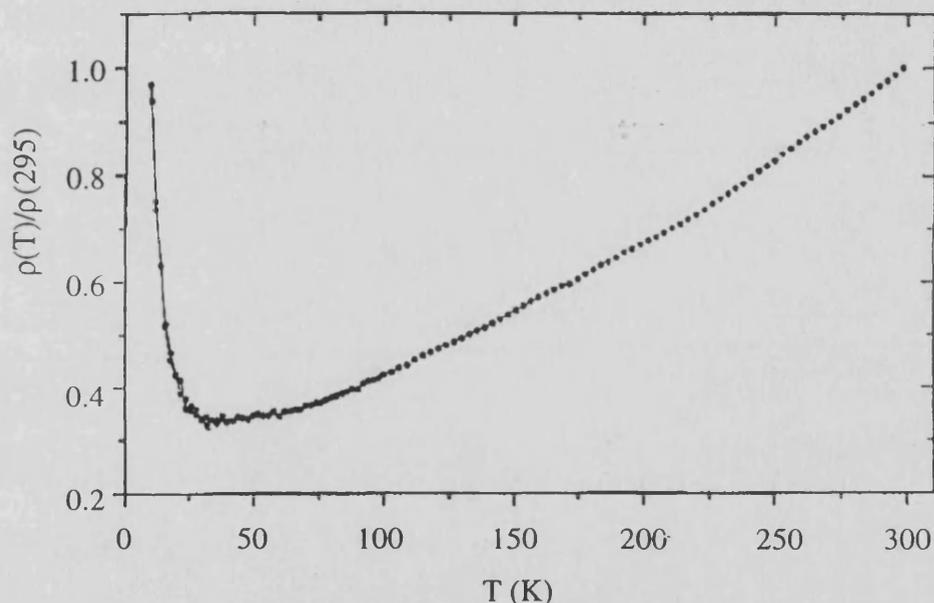


Figura 4.25. Representación de la resistividad normalizada vs. T para la sal $BET_2[GaCl_4]$.

En la **figura 4.26** se muestra la variación de la resistividad relativa para la otra sal radical, $BET_2[FeCl_4]$. Cualitativamente, el comportamiento observado para esta sal es similar. Así, este compuesto presenta una conductividad elevada a temperatura ambiente de unos 60 S.cm^{-1} y un comportamiento metálico seguido por una transición metal-aislante a bajas temperaturas. Sin embargo, en este caso la disminución de ρ con la temperatura en el régimen metálico es mucho menor que la observada en la sal de Ga (con el fin de visualizar mejor este comportamiento se ha insertado la curva de resistividad en escala logarítmica en la **figura 4.26**). Además, la transición

metal-aislante es muy ancha y ocurre a mayores temperaturas (se observa un mínimo de ρ centrado alrededor de 125 K). De cualquier manera, las diferencias observadas en el comportamiento de las dos sales no podemos considerarlas como significativas ya que los cristales de la sal de Fe eran excesivamente pequeños y de escasa calidad, por lo que las características de la transición metal-aislante en esta sal pueden deberse a estas dos razones.

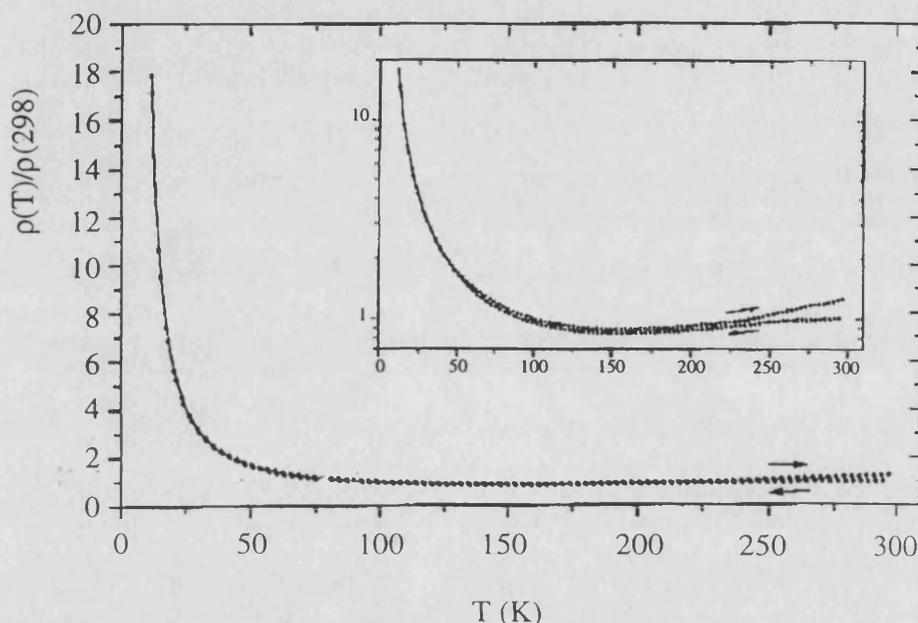


Figura 4.26. Representación de la resistividad normalizada en función de T para la sal $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$. Se ha insertado también la misma curva en escala logarítmica.

II.2.3- PROPIEDADES MAGNETICAS

Se ha medido la susceptibilidad magnética de la sal radical $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$ en función de la temperatura. En la **figura 4.27** se muestra la variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura para la sal radical y también para la sal $\text{TEA}[\text{FeCl}_4]$ para comparar ambas curvas. El producto $\chi_m T$ correspondiente a la sal $\text{TEA}[\text{FeCl}_4]$ tiene un valor de $4.7 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a altas temperaturas y se mantiene constante hasta aproximadamente 10 K, donde comienza una disminución hasta un valor de $3.6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 2.4 K. Los valores de $\chi_m T$ correspondientes a la sal radical $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$ son casi coincidentes a altas temperaturas, pero por debajo de 40 K, el momento magnético de la sal radical comienza a descender mucho más rápidamente que el de la sal $\text{TEA}[\text{FeCl}_4]$ llegando a un valor de $1.7 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 2.4 K y de $1.16 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 1.7 K.

El momento magnético de la sal $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$ a altas temperaturas ($4.7 \text{ emu.K.mol}^{-1}$) concuerda con la estequiometría 2:1 de la sal radical. La disminución del momento magnético a bajas temperaturas en la sal de TEA^+ se puede

atribuir al desdoblamiento a campo nulo del spin $S = 5/2$ del ión Fe^{III} . Este comportamiento puede ajustarse con un Hamiltoniano $H = DS_z^2$ para dar un valor de $D = 2.9 \text{ cm}^{-1}$. El hecho de que para la sal radical el momento magnético disminuya mucho más rápidamente a bajas temperaturas sugiere la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los centros metálicos Fe-Fe. Para cuantificar esta interacción, el producto $\chi_m T$ de la sal radical se ha ajustado con un Hamiltoniano $H = -2JS_1S_2 + D[Sz_1^2 + Sz_2^2]$ en el que se fija el parámetro D encontrado en la sal de TEA^+ , y en el que se ha incluido una interacción de canje isotrópica entre los metales. De este ajuste (línea continua en la **figura 4.27**) se obtiene un parámetro de canje $J = -0.15 \text{ cm}^{-1}$, el cual es 20 veces mayor que el correspondiente a las interacciones dipolares Fe-Fe (aproximadamente 0.007 cm^{-1})¹⁵. Por lo tanto, es razonable asumir que esta débil interacción debe producirse mediante un mecanismo de canje indirecto debido a los electrones de conducción, que deben interactuar con los momentos magnéticos a través de los contactos cortos catión-anión (**figura 4.24**).

En la **figura 4.27** se representa el espectro de R.S.E. de la sal $\text{BET}_2[\text{GaCl}_4]$ a varias temperaturas. A temperatura ambiente se observa una única señal debida al dador orgánico centrada a 3418 G con anchura de línea $\Delta H = 13.6 \text{ G}$. Este valor de ΔH es del orden del que aparece en las fases β de otras sales radicales con el dador ET^{16} . A bajas temperaturas se sigue observando la misma señal. El espectro R.S.E. a varias temperaturas de la sal $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$ se representa en la **figura 4.27**. A temperatura ambiente se observa de nuevo una única señal pero centrada a 3336 G y con ΔH mucho mayor ($\approx 400 \text{ G}$). Esta única señal se mantiene casi inalterada hasta una temperatura de 7.8 K. El hecho de que ambas subredes (orgánica e inorgánica) den lugar a una única señal (en lugar de dos señales independientes) en todo el intervalo de temperaturas estudiado confirma la presencia de una interacción entre las dos subredes.

¹⁵ La interacción dipolar Fe-Fe se ha estimado a partir de la expresión: $J_{\text{DIP}}(\text{cm}^{-1}) = 0.433(g_{\text{AB}})^2/(r_{\text{AB}})^3(\text{Å})$, donde r_{AB} es la distancia más corta Fe-Fe (6.26 Å).

¹⁶ Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo M. H. *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Ed.: R. N. Grimes), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (USA) 1992

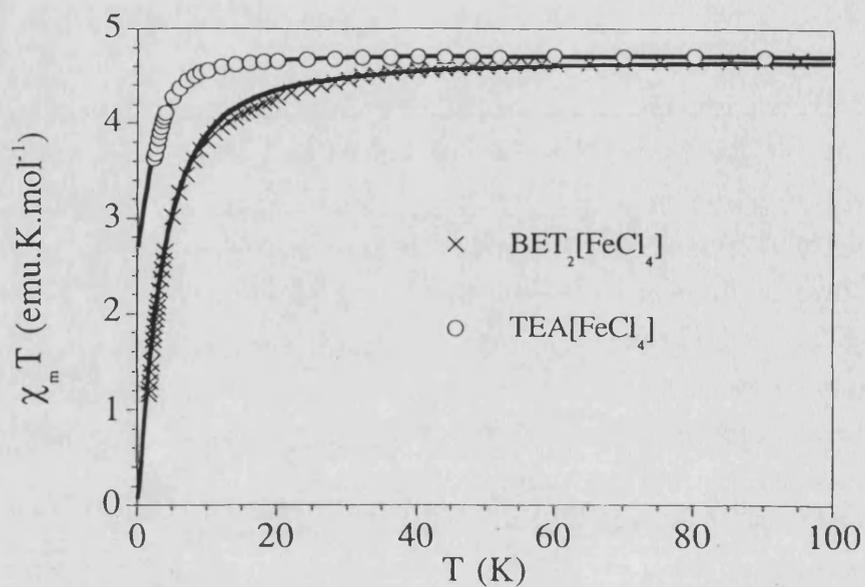


Figura 4.27. Representación de la variación del producto $\chi_m T$ con la temperatura para las sales $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$ y $\text{TEA}[\text{FeCl}_4]$. Las líneas continuas representan los mejores ajustes a las ecuaciones del texto.

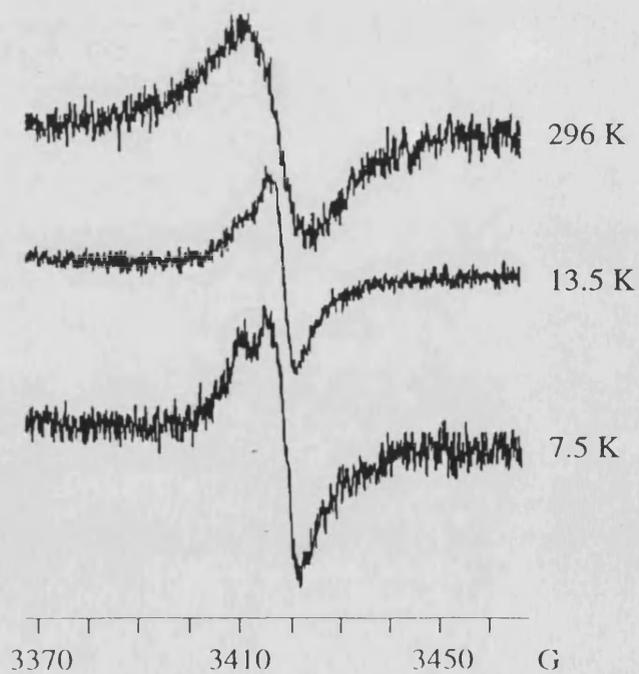


Figura 4.28. Espectros de R.S.E. de la sal $\text{BET}_2[\text{GaCl}_4]$ a 296, 13.5 y 7.5 K.

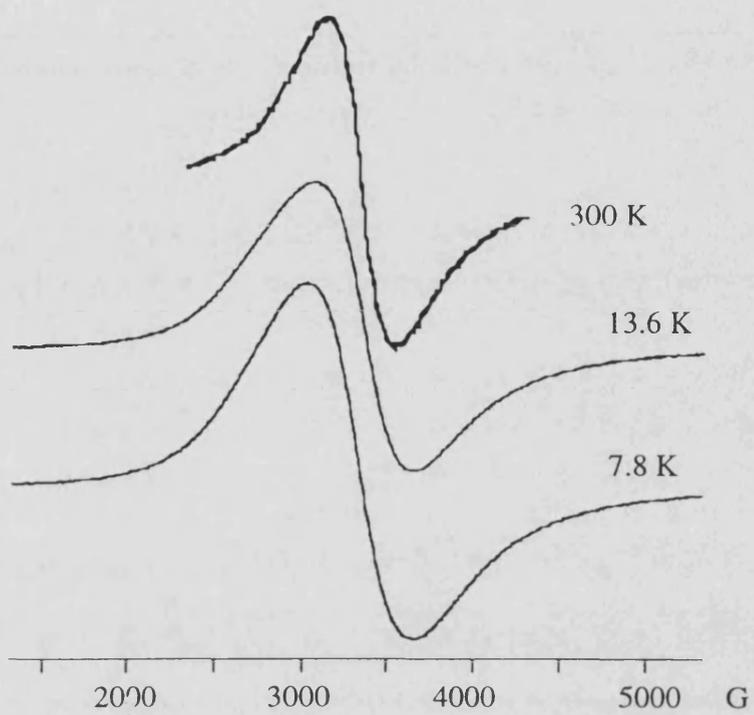


Figura 4.29. Espectros de R.S.E. de la sal $\text{BET}_2[\text{FeCl}_4]$ a 300, 13.6 y 7.8 K.

CONCLUSIONES

En este capítulo hemos presentado los primeros resultados obtenidos de la combinación de la molécula de BET con polioxometalatos y aniones magnéticos simples (del tipo ZCl_4^-).

En general, hemos encontrado que las sales radicales de BET son mucho más difíciles de cristalizar que las de ET. Así por ejemplo, con los polioxometalatos la técnica de electrocristalización ha permitido obtener únicamente cristales a partir de aniones de Linqvist (con una carga de -2) y de Keggin (con una carga de -4). Con aniones de cargas mayores o/y nuclearidades mayores sólo ha sido posible obtener, en el mejor de los casos, polvos depositados sobre el electrodo. Esta diferencia entre ambos dadores puede estar relacionada con el mayor número de contactos S-S que son posibles en el caso de la molécula de ET. Los puentes de hidrógeno, que implican a los átomos de C periféricos, también han mostrado ser importantes en la obtención de sales con polioxometalatos. En este sentido, la molécula de ET también podría jugar con ventaja con respecto a la molécula de BET.

Con respecto a las estructuras obtenidas con los polioxometalatos, hemos encontrado que con los dos polianiones utilizados, las moléculas de BET se encuentran asociadas formando dímeros, aunque en el caso de los aniones de Linqvist estos dímeros se encuentran fuertemente conectados entre sí formando cadenas de dímeros que se extienden en las direcciones *a* y *b* del cristal.

Con respecto a las propiedades físicas, el resultado más destacable ha sido la observación de un comportamiento metálico en las sales radicales con los aniones ZCl_4^- ($Z = Ga^{III}, Fe^{III}$). En este caso, la introducción de un carácter magnético en el anión ha permitido poner de manifiesto la presencia de un acoplamiento antiferromagnético débil entre los centros paramagnéticos a través de los electrones de conducción de la componente orgánica. Este es uno de los pocos ejemplos donde el acoplamiento indirecto entre los spines localizados ha sido observado en un sistema molecular conductor y, hasta donde nosotros conocemos, es el primer ejemplo donde este acoplamiento ha podido ponerse de manifiesto a través de medidas de susceptibilidad magnética (en los otros casos conocidos donde este acoplamiento ha sido propuesto, su efecto ha podido detectarse únicamente a partir de medidas de R.S.E.).

CONSIDERACIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

CONSIDERACIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

A lo largo de este trabajo hemos investigado la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades físicas de materiales moleculares híbridos orgánicos-inorgánicos formados básicamente por la combinación de la molécula orgánica de ET y otras moléculas similares con polioxometalatos magnéticos de nuclearidades crecientes. Los diferentes sistemas estudiados se resumen en el esquema de la página siguiente.

La finalidad de este trabajo ha sido crear compuestos formados por una componente magnética y una componente conductora. Con los polianiones hemos observado la coexistencia de ambas propiedades, aunque en ningún caso ha existido acoplamiento entre las dos componentes. Esta ausencia de interacciones puede ser debida a la localización electrónica generada en la componente orgánica por las cargas elevadas de los aniones y los contactos cortos anión-catión que crean moléculas no equivalentes con energías diferentes. No obstante, esta desventaja ha sido aprovechada para generar empaquetamientos inusuales de dimensionalidad elevada que han dado lugar, en el caso de la sal del polianión con estructura de Dawson, a una conductividad eléctrica elevada.

Finalmente, la utilización de aniones magnéticos más simples y del dador BET ha conducido a la preparación de uno de los pocos ejemplos conocidos y bien caracterizados donde se observan interacciones entre las sub-redes orgánica e inorgánica gracias a un mecanismo de canje indirecto.

Aunque en este trabajo tan sólo se han presentado los resultados obtenidos con la aproximación dadores conductores + polioxometalatos magnéticos, también existen otras posibles estrategias para preparar sistemas magnéticos y conductores, como la electrodeposición de polímeros conductores (polipirrol, politiofeno, polianilina...) con polioxometalatos. Los primeros resultados (obtenidos en colaboración con el profesor Toribio Fernández Otero, de la Universidad del País Vasco) han mostrado que se pueden obtener películas híbridas donde se mantiene la entidad y las propiedades magnéticas del polianión (ver **figura 1**).

Por otro lado, podemos modificar ligeramente la aproximación utilizada aumentando la dimensionalidad del sistema magnético. Así, si sustituimos los clusters magnéticos de los polioxometalatos por sistemas extendidos como los oxalatos bimetalicos (que forman capas ferromagnéticas con T_c de 6 a 40 K), es posible obtener sistemas que combinen conductividad eléctrica con sistemas ordenados

ferromagnéticamente. En nuestro grupo estamos siguiendo actualmente esta aproximación que ya ha dado lugar a los sistemas híbridos $(\text{TTF})_4\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{M}'(\text{ox})_3]_2\}$ que, aunque no presentan las capas bimetalicas ferromagnéticas, demuestran que es posible obtener sistema híbridos combinando ambos tipos de subredes.

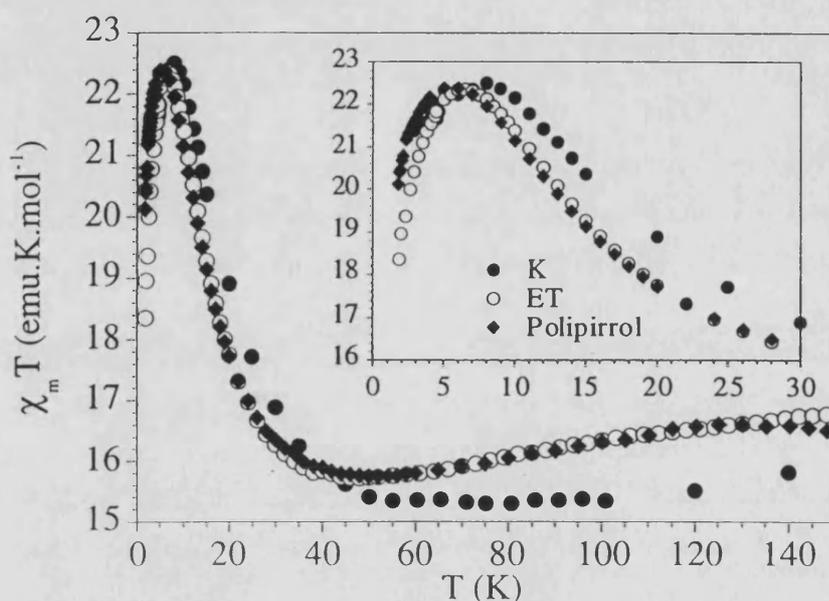
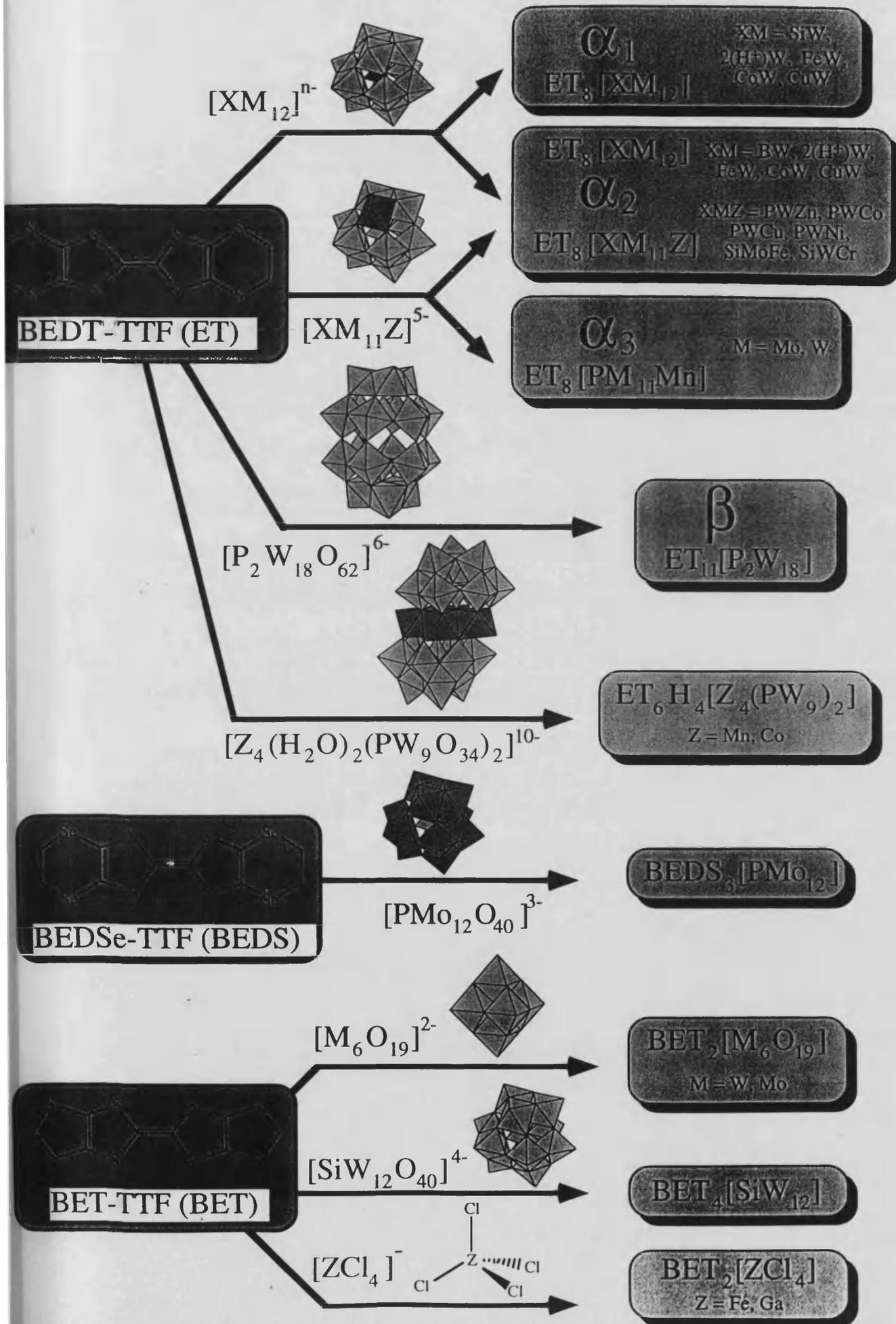


Figura 1. Variación del producto $\chi_m T$ en función de T del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ en las sales con K^+ (círculos blancos) y ET (círculos negros) y en la película preparada con polipirrol (rombos negros).

Finalmente, como perspectiva a corto o medio plazo, y manteniendo siempre la misma idea general de obtener materiales moleculares que combinen propiedades, hemos de mencionar que la combinación magnética + eléctrica no es la única posible. También podemos imaginar la inclusión de propiedades ópticas en nuestro material molecular, si elegimos de forma adecuada las moléculas constituyentes del mismo. Así, podemos preparar sólidos con propiedades ópticas (luminiscencia) y conductividad sin más que introducir en los polianiones iones de tierras raras. La coexistencia, por otro lado, de luminiscencia y magnetismo puede obtenerse insertando capas catiónicas de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ entre capas magnéticas aniónicas de oxalatos bimetalicos.

En fin, la elección de componentes moleculares (orgánicos e inorgánicos) activos tales como moléculas para óptica no lineal, biestables (transiciones de spin), foto, termo o electrocrómicas, fluxionales, etc. podrá permitir en un futuro próximo la preparación de materiales moleculares multifuncionales donde la única limitación será la de la mente del investigador.



ANEXO I
CONDUCTORES ORGÁNICOS

ANEXO I. CONDUCTORES ORGANICOS

A pesar de que la gran mayoría de los materiales orgánicos conocidos son aislantes de la corriente eléctrica ($\sigma \leq 10^{14} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), unos pocos son semiconductores ($10^{-4} \leq \sigma \leq 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), otros poseen propiedades metálicas (aumento de la conductividad eléctrica al disminuir la temperatura) e incluso existen algunos ejemplos de materiales orgánicos que son superconductores ($T_c = 1\text{-}12 \text{ K}$ para las sales de ET y $T_c = 45 \text{ K}$ para las sales de C_{60}). Los materiales orgánicos con propiedades eléctricas reciben el nombre¹ de “metales orgánicos”, “metales sintéticos”, “metales moleculares” o “sinmetales”. Su conductividad eléctrica se debe a la presencia de moléculas orgánicas aceptoras (sales de aniones radicales, ver **figura I.1**), dadoras (sales de cationes radicales, ver **figura I.2**) o ambas (complejos de transferencia de carga). La conductividad de estos sistemas a temperatura ambiente oscila entre 10 y $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La cualidad más importante y ventajosa de estos materiales radica en la posibilidad de manipulación química de sus estructuras y propiedades con el fin de obtener nuevos materiales con nuevas propiedades. Esta característica no se presenta en los metales clásicos.

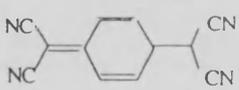
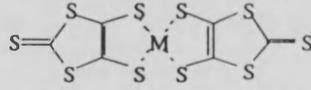
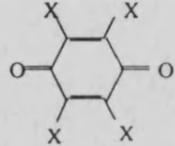
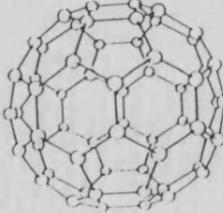
Aceptores	Aceptores	Abreviatura
7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano		TCNQ
Dicianoquinodimetano		DCNQI
1,2-Ditiolato de (metal)		M(dmit) ₂ M = Ni, Pd, Pt
haloanil		CA X = Cl, Br, F
Fullereno C ₆₀		

Figura I.1. Principales aceptores π -electrónicos.

¹Williams, J. M.; Wang, H. H.; Emge, T. J.; Geiser, U.; Beno, M. A.; Jeung, P. C. W.; Carlson, K. D.; Thorn, R. J.; Schultz, A. J.; Whangbo, M. H. *Prog Inorg Chem* 1987, 35, 51

Dadores	Estructura Quimica	Abreviaturas
Pireno		Py
Perileno		Per
Tetratietraceno		TTT (S→Se: TST)
Piranilideno		DIP (X = O, Se, Te)
Porfirinas (benzo)		Por (M = Metal)
Ftalocianinas		Pc (M = Metal)
Tetratiofulvaleno		TTF (S→Se: TSF; S→Te: TTeF)
Tetrametiltetratiofulvaleno		TMTTF (S→Se: TMTSF)
Bis-etilendiotetratiofulvaleno		BEDT-TTF o ET (S→Se: BEDT-TSF o BEDS-TTF)
Dimetil(etilenditiolo)-tetratiofulvaleno		X = S: DIMET X = Se: DMET

Figura I.2. Principales dadores π -electrónicos.

REVISION HISTORICA

La primera evidencia de que algunos sólidos orgánicos podían poseer conductividad eléctrica se tuvo en 1954 con el descubrimiento del complejo bromuro de perileno² cuya conductividad a temperatura ambiente era de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En 1960 se sintetizó el aceptor orgánico tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ)³, así como un gran número de sus sales de aniones radicales⁴. En 1970 se sintetizó el dador orgánico tetratiofulvaleno (TTF)⁵ y este hecho condujo en 1972 al primer metal orgánico: (TTF-TCNQ)⁶. La conductividad de este complejo dador-aceptor ($500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente) aumenta cuando la temperatura disminuye hasta un valor de $\sim 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 54 K donde tiene lugar una transición metal-aislante. Durante los primeros años de la década de los 70, las investigaciones se centraron en la síntesis de un gran número de nuevas sales basadas en TTF y TCNQ, junto con otros sistemas dadores y aceptores. Un importante avance fue la sustitución de los átomos de azufre del TTF por átomos de selenio. Gracias a ello se obtuvo el complejo TSF-TCNQ cuyo estado conductor se mantenía hasta una temperatura de 28 K, donde volvía a aparecer una transición metal-aislante⁷. Durante el resto de la década de los 70 se sintetizaron muchas sales basadas en moléculas dadoras que contenían átomos de Se y en las que se fue rebajando progresivamente la temperatura a la que ocurría la transición metal-aislante, llegando incluso a suprimirse en algunas sales cuando se aplicaba presión a las muestras. Hasta este instante, solo se habían obtenido sales de transferencia de carga, es decir, sales formadas por un dador orgánico por un lado y un aceptor orgánico por otro. Los intentos de conseguir unos compuestos en los que las propiedades físicas solo fuesen debidas a columnas segregadas de cationes radicalarios, condujo a la síntesis de la serie de sales (TMTSF)₂X, donde X era un anión monovalente con la misión de actuar como compensador de carga ($X = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , ClO_4^- , etc)⁸. Estos compuestos constituyeron los primeros superconductores orgánicos⁹, y exhibían todas las características de la superconductividad que ya habían mostrado los superconductores metálicos: (a) la resistencia eléctrica disminuye hasta cero, (b) los

²(a)Akamatu, H; Inokuchi, H; Matsunaga, Y; *Nature*, 1954, 173, 168; (b) kamatu, H; Inokuchi, H; Matsunaga, Y; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956, 29, 213.

³Acker, D.S.; Harder, R.J.; Hertler, W.R.; Mahler, W.; Melby, L.R.; Benson, R.E.; Mochel, W.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 6408.

⁴Acker, D.S.; Harder, R.J.; Hertler, W.R.; Mahler, W.; Melby, L.R.; Benson, R.E.; Mochel, W.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 3374.

⁵Wudl, F.; Smith, G.M.; Hufnagel, E.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 1453.

⁶(a)Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamaguishi, F. G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Comm.* 1973, 12, 1125; (b)Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. Jr.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 948.

⁷Engler, E.M.; Patel, V.V.; *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7376.

⁸Jerome, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* 1980, 11, 1195.

⁹Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. J.; Thorup, N. *Solid State Commun.* 1980, 22, 1119.

campos magnéticos moderados son expulsados fuera de la muestra cuando ésta se encuentra por debajo de T_c (efecto Meissner) y (c) la capacidad calorífica a T_c se eleva exponencialmente. Las T_c de estas sales oscilan entre 0.9 y 1.6 K y requieren presiones (entre 8 y 10 Kbar) para suprimir la transición metal-aislante, excepto la sal $(TMTSF)_2ClO_4$, que es superconductora a presión atmosférica ($T_c = 1.2$ K). Desde entonces las investigaciones con estos compuestos han vivido un gran auge y se han obtenido otras sales orgánicas basadas en moléculas simétricas (como el ET) o asimétricas (como DMET-TTF o MDT-TTF), en las que se mejora de forma significativa la temperatura de transición a la superconductividad (T_c). Concretamente las sales basadas en ET son las que mejores resultados han producido. Gran parte de las sales superconductoras orgánicas conocidas se muestran en la **tabla I.1**. En la actualidad el récord de T_c lo ostenta la sal $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ ($T_c = 12.5$ K)¹⁰.

Los únicos compuestos superconductores que se han obtenido basados en moléculasceptoras son los que pertenecen a la serie $M(dmit)_2$, ($M = Ni, Pd$)¹¹ (ver **tabla I.1**).

En esta revisión histórica es también importante mencionar los recientes progresos logrados en las sales de las moléculasceptoras C_{60} (fullerenos) con metales alcalinos (M_xC_{60})¹².

¹⁰Williams, J. M.; Kini, A. M.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Montgomery, L. K.; Pyrká, G. J.; Watkins, D. M.; Kommers, J. M.; Boryschuk, S. J.; Crouch, A. V. S.; Kwok, W. K.; Schirber, J. E.; Overmyer, D. L.; Jung, D.; Whangbo, M. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3272-3274.

¹¹Bossard, L.; Ribault, M.; Brousseau, M.; Valade, L.; Cassoux, P. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1986**, *Ser. 2*, *302*, 205.

¹²(a) Hebard, A. F.; *Nature*, **1991**, *350*, 600; (b) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 678.

Tabla I.1. Principales superconductores orgánicos de la familia del TTF.

COMPUESTO	T _c (K) (P)	COMPUESTO	T _c (K) (P)
(TMTSF) ₂ ClO ₄	1.4	(ET) ₄ Hg _{2.89} Br ₈	4.3-6.7 (3.5 kbar)
(TMTSF) ₂ PF ₆	1.2 (6.5 kbar)	(ET) ₄ Hg _{1.41} Br ₄	2.0
(TMTSF) ₂ AsF ₆	1.3 (9 kbar)	β-(ET) _{1.96} (MET) _{0.04} I ₃	4.6
(TMTSF) ₂ SbF ₆	0.4 (11 kbar)	κ-(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	10.4
(TMTSF) ₂ TaF ₆	1.4 (12 kbar)	κ-(d-ET) ₂ Cu(NCS) ₂	11.4
(TMTSF) ₂ ReO ₄	1.3 (9.5 kbar)	κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11.6
(TMTSF) ₂ FSO ₃	3 (5 kbar)	κ-(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	12.8 (0.3 kbar)
(ET) ₂ ReO ₄	2 (4.5 kbar)	κ-(ET) ₂ Ag(CN) ₂ ·H ₂ O	5.0
α _t -(ET) ₂ I ₃	7-8	(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃	≈ 4
αβ-(ET) ₂ I ₃	2.5-6.9	(MDT-TTF) ₂ AuI ₂	4.5
β-(ET) ₂ I ₃	1.4	(DMET) ₂ Au(CN) ₂	0.8 (5 kbar)
β _H -(ET) ₂ I ₃	8.1	(DMET) ₂ AuCl ₂	0.83
β*-(ET) ₂ I ₃	8 (0.5 kbar)	(DMET) ₂ AuBr ₂	1 (1.5 kbar)
γ-(ET) ₂ I _{2.5}	2.5	κ-(DMET) ₂ AuBr ₂	1.9
ε-(ET) ₂ I ₃ (I ₈) _{0.5}	2.5	(DMET) ₂ AuI ₂	0.55 (5 kbar)
α-(ET) ₂ I ₃ (dop I ₂)	3.3	(DMET) ₂ I ₃	0.47
εοβ-(ET) ₂ I ₃	6	(DMET) ₂ IBr ₂	0.59
θ-(ET) ₂ I ₃	3.6	(BEDO-TTF) ₃ Cu ₂ (NCS) ₃	1.1
κ-(ET) ₂ I ₃	3.6	(ET) ₂ NH ₄ Hg(SCN) ₄	1.15
θ-(ET) ₂ (I ₃) _{1-x} (AuI ₂) _x	3.6	λ-(BETS) ₂ GaCl ₄	≈ 8
κ-(ET) ₂ (I ₃) _{1-x} (AuI ₂) _x	3.6	λ-(BETS) ₂ (FeCl ₄) _{0.5} (GaCl ₄) _{0.5}	4.6
β-(ET) ₂ IBr ₂	2.8	(ET) ₄ H ₂ OFe(C ₂ O ₄) ₃ ·C ₆ H ₅ CN	8.5
β-(ET) ₂ AuI ₂	5.0	(TTF)[Ni(dmit) ₂] ₂	1.62 (7 kbar)
(ET) ₃ Cl ₂ ·2H ₂ O	2 (16 kbar)	(Me ₄ N)[Ni(dmit) ₂] ₂	5.0 (7 kbar)
(ET) ₄ Hg ₃ Cl ₈	1.8 (12 kbar)	α-(TTF)[Pd(dmit) ₂] ₂	1.7 (22 kbar)
(ET) ₄ Hg ₃ Cl ₈	5.3 (29 kbar)	α'-(TTF)[Pd(dmit) ₂] ₂	6.42 (20.7 kbar)

PRESENTACION GENERAL DE LAS SALES DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Como se ha explicado anteriormente, la química ha mostrado que es posible sintetizar, a partir de sistemas moleculares con ciertas características, una nueva clase de sólidos: los conductores orgánicos.

Estos compuestos (llamados genéricamente sales de transferencia de carga) están formados por la asociación de dos moléculas. Una de ellas es un dador electrónico (D) y/o la otra es aceptor electrónico (A), y dependiendo de ello, se agrupan en dos grandes series (ver **tabla I.2**): los complejos de transferencia de carga (CTC) y las sales de iones radicales (SIR).

Tabla I.2. Clasificación de las sales radicales y complejos de transferencia de carga.

	ANIONES INORGANICOS (Cl ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ ...)	ACEPTORES ELECTRONICOS (TCNQ, C ₆₀ , ...)
DADORES ELECTRONICOS (TTF Y DERIVADOS)	<i>SALES DE CATIONES RADICALES</i>	<i>COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA</i>
METALES ALCALINOS, AMONIO CUATERNARIO (Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , R ₄ N ⁺ ...)	SALES IONICAS COMUNES	<i>SALES DE ANIONES RADICALES</i>

Los complejos de transferencia de carga (CTC).

Estos sistemas resultan de la asociación de dos moléculas, una que puede oxidarse (dadora de electrones: D) y la otra reducirse (aceptora de electrones: A). La reacción de transferencia electrónica puede escribirse formalmente como:



donde $A_m^- \rho D_n^{+\rho}$ representa al complejo de transferencia de carga.

Este compuesto presenta las siguientes características:

- Una transferencia de carga que implica a los orbitales HOMO y LUMO del dador y aceptor (ambos son de tipo π) que puede ser total o parcial y viene definida por el grado de transferencia electrónica ρ (número de electrones transferidos de D a A por unidad molecular). Este puede ser entero ($\rho = 0$) para un compuesto neutro, $\rho = 1$ o 2

para uno iónico) o fraccionario ($0 < \rho < 1$ o $1 < \rho < 2$). Si ρ es fraccionario, tenemos un sistema de valencia mixta y una banda electrónica parcialmente llena.

-Las moléculas que actúan como dadoras son sistemas ricos en electrones π y con bajo potencial de ionización, mientras que las que actúan como aceptoras son sistemas pobres en electrones π y presentan una elevada electroafinidad. Un esquema de la situación se muestra en la **figura I.3**, en la que se observa la implicación de los orbitales frontera.

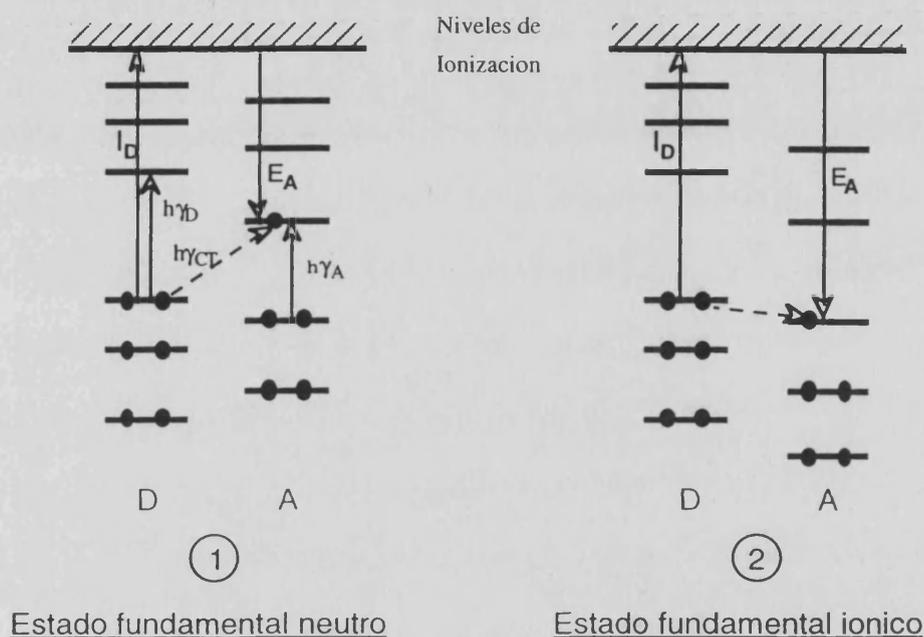


Figura I.3. Transiciones electrónicas fundamentales en sales de transferencia de carga. I_D (energía de ionización del dador), E_A (electroafinidad del aceptor) y $h\gamma_A$, $h\gamma_D$ (transiciones electrónicas del aceptor y dador aislados).

-La energía de excitación de transferencia de carga ($E_{CT} = h\gamma_{CT}$) siempre es menor que cualquier otra excitación elemental como un mecanismo de excitación intramolecular.

Por lo general estas moléculas son iones radicales planos que se ordenan en las estructuras cristalinas siguiendo una dirección privilegiada, lo cual viene asociado con una fuerte direccionalidad de los orbitales π . En estos cristales las propiedades eléctricas y magnéticas halladas son muy anisotrópicas. Un ejemplo destacado que pertenece a este tipo de compuestos es el complejo TTF-TCNQ, el cual cristaliza formando columnas homomoleculares segregadas de moléculas dadoras y de aceptoras de electrones, presentando así dos tipos de cadenas conductoras (sistema bicadena).

Sales de iones radicales (SIR).

A diferencia de los CTC, en la formación de estos sólidos moleculares solo interviene un tipo de molécula orgánica con carácter dador o aceptor electrónico capaz de originar iones radicales. La neutralidad del sólido la confiere un contraión inorgánico de capa electrónica cerrada.

Tal como se ve en la **tabla I.2** podemos distinguir entre sales de aniones radicales y sales de cationes radicales. Las series más investigadas de estos compuestos están expuestas en la **tabla I.3**, donde se ve que estas sales son usualmente compuestos binarios, aunque en ocasiones interviene un tercer componente, que puede ser tanto moléculas de disolvente neutras (disolv) o especies iónicas (por ejemplo el triyoduro).

Tabla I.3. Las familias más conocidas de sales de iones radicales.

1. Sales de aniones radicales de fórmula química $(A^{\cdot-})_n(Y^{m+})_p(\text{disolv})$	
A ^{·-} : Aceptores π	-Tetracianoquinodimetano (TCNQ) y derivados. -Dicianoquinonadiminas (DCNQI). -Ditiolatos. -Quinonas (por ejemplo el cloranil).
Y ⁺ : Contraiones	-Metales monovalentes. -Amonio cuaternario. -Sulfonios, fosfonios.
2. Sales de cationes radicales de fórmula química $(D^{\cdot+})_n(X^{m-})_p(\text{disolv})$	
D ^{·+} : Dadores π	-Arenos. -Tetracianotetraceno (TTT). -Porfirinas y Ftalocianinas. -Tetratiofulvaleno (TTF), derivados y análogos con selenio.
X ⁻ : Contraiones	-Monovalentes: octaédricos (MX_6^-), tetraédricos (MO_4^-), planos (NO_3^-), lineales (SCN^-),... -Divalentes: MX_6^{2-} , MX_4^{2-} ... -Clusters: polioxometalatos, carboranos, C_{60} , etc.

El obtener un tipo de compuesto u otro depende en gran medida de las características del contraión, revelándose éstas como esenciales para la síntesis y las propiedades físicas finales de estas sales. Algunas características importantes del contraión son:

-La geometría, forma y volumen, así como si es o no centrosimétrico (de ello puede depender la posibilidad de que se den transiciones de fase orden-desorden).

-El estado de valencia. La mayoría de los iones utilizados son monovalentes, pero también se ha ensayado con iones de cargas mayores. Esto implica una redistribución de la carga eléctrica (momentos dipolares o cuadrupolares).

-El estado magnético. Los contraiones son usualmente diamagnéticos aunque si se utilizan metales de transición podemos tener momentos magnéticos.

Para que estos compuestos (tanto CTC como SIR) tengan carácter metálico deben cumplir ciertos requisitos:

-Las moléculas dadoras oceptoras deben autoasociarse formando apilamientos infinitos y paralelos homomoleculares (D_n) o (A_n) y no apilamientos heteromoleculares del tipo (AD). Estos apilamientos moleculares pueden dar lugar a columnas segregadas o a organizaciones estructurales más complejas.

-Las moléculas de estos apilamientos deben poseer un estado de valencia mixta. El grado de transferencia de carga en CTC o el grado de ionicidad en SIR es un parámetro de crucial importancia que puede controlarse por un lado, mediante la estequiometría del compuesto y por otro, por los potenciales redox en disolución. ρ puede ser un entero ($\rho = 0, 1$ o 2 para un compuesto neutro o iónico) o un número fraccionario ($0 < \rho < 1$ o $1 < \rho < 2$). En este último caso tendremos apilamientos moleculares de valencia mixta del tipo (D^{2+}_2), (D^{2+}_3), (D^{2+}_4).

-Es necesario, además, un continuo solapamiento de orbitales π HOMO o LUMO, que puede darse en una o más direcciones privilegiadas. Este solapamiento de orbitales da lugar a estrechas bandas electrónicas de dimensionalidad restringida (estos compuestos son casi unidimensionales) y a propiedades eléctricas anisotrópicas, siendo la conductividad mucho mayor en la dirección de apilamiento que en las otras direcciones del sólido. Éste es un hecho que diferencia a los metales orgánicos de los metales clásicos que son conductores tridimensionales y además, provoca que a bajas temperaturas se produzcan cambios de fase de metal a semiconductor o aislante debidos a distorsiones estructurales de Peierls: el compuesto pierde su apilamiento regular y pasa a formar dímeros o trímeros que no están solapados entre sí (ver **figura I.4**).

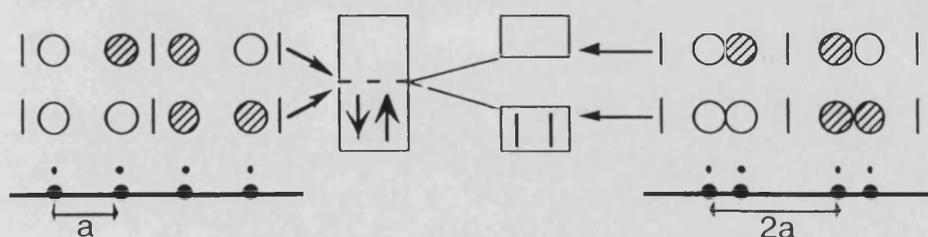


Figura I.4. Esquema de la transición de Peierls.

Se puede intentar evitar estas distorsiones partiendo de moléculas capaces de interactuar en el sólido en más de una dirección, como es el caso por ejemplo del dador ET que forma estructuras en las que los apilamientos vecinos interactúan gracias a los átomos de azufre externos de las moléculas (véase más adelante el apartado sobre aspectos estructurales de las sales de ET). Este hecho permite que en muchas de sus sales se suprima la inestabilidad metal-aislante y se produzca a bajas

temperaturas la transición a la superconductividad. Otro ejemplo es el fullereno (C_{60}) que, por tener una forma esférica y orbitales π radiales posibilita la formación de estructuras electrónicas tridimensionales de los conductores que se derivan de él, siendo algunas de sus sales superconductores tridimensionales que, además, tienen la temperatura crítica más alta entre los superconductores orgánicos¹³.

CLASIFICACION ESTRUCTURAL DE LAS S.I.R.

Ya se ha mencionado que un requisito inicial para la obtención de conductores orgánicos es la existencia de columnas segregadas de moléculas dadoras oceptoras en una dirección privilegiada y que debe asociarse con un solapamiento de los orbitales π .

Precisamente la existencia de apilamientos moleculares de iones radicales, junto con la organización molecular en el seno de esos apilamientos, es el hecho en el que se basa la clasificación que vamos a presentar aquí y que fue propuesta por G. Maceno¹⁴ como consecuencia de un estudio bibliográfico de muchas de las S.I.R. conocidas.

Esta clasificación permite distinguir tres clases de S.I.R.:

Clase I

Está formada por sales en las que los iones radicales muestran apilamientos regulares infinitos monodimensionales con una periodicidad $P = a$, donde a es la separación entre moléculas dentro de la subred orgánica. Las sales pueden ser estequiométricas, es decir $a = b$, siendo b la separación entre moléculas de la subred de contraiones (caso del TCNQ-Rb¹⁵, $\rho \approx 1$ aislante) o bien no estequiométricas, es decir $a \neq b$ (caso del TTF(Br)_{0.7}¹⁶, $\rho < 1$ sal conductora).

Además las subredes respectivas pueden ser conmensurables ($a/b = n$, n entero) o inconmensurables ($a/b = x$, x fraccionario).

Clase II

En esta clase también se dan apilamientos moleculares pero no formando cadenas regulares infinitas sino pequeños grupos de radicales (dímeros, trímeros, tetrámeros...). Además las columnas se encuentran deformadas (en zig zag). En general, estas sales son estequiométricas y presentan un estado de valencia mixta ($\rho < 1$).

¹³(a) Hebard, A. F.; *Nature*, 1991, 350, 600; (b) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 678.

¹⁴Maceno, G. Tesis Doctoral., Burdeos, 1988.

¹⁵Shirotani, I.; Kobayashi, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1973, 46, 2595.

¹⁶Scott, B. A.; LaPlaca, S. S.; Torrance, J. B.; Silverman, B. D.; Weller, B. *J. Am. Soc.* 1977, 99, 6631

Clase III

Esta clase de sales no presenta apilamientos de moléculas orgánicas y da lugar a distribuciones irregulares e inesperadas. A pesar de ello se conserva el carácter de dímeros o trímeros (entidades aisladas) que suelen presentar estos radicales.

Normalmente este tipo de organización estructural queda estabilizado mediante la inserción de un contraión voluminoso (tipo cluster metálico) que provoca que los radicales orgánicos se sitúen rodeándolos. El efecto estérico impuesto por el contraión impide que los radicales orgánicos se distribuyan formando cadenas infinitas. Estos compuestos suelen presentar una estequiometría 1:1 y el estado fundamental puede ser iónico ($\rho = 1$) o de valencia mixta ($\rho < 1$).

NATURALEZA DE LA DISTRIBUCION DE LAS CARGAS ELECTRICAS.

La naturaleza de la distribución de las cargas eléctricas en el estado fundamental es un dato esencial para una mayor comprensión de las propiedades físicas de estos sistemas. Además es un criterio para efectuar distinciones entre S.I.R. que pertenecen a la misma clase (I, II o III).

Las técnicas que permiten conocer la distribución de la carga eléctrica sobre cada molécula son principalmente las espectroscopias I.R. y Raman, la difracción de rayos X o neutrones y los cálculos de mecánica cuántica.

Se ha comprobado que este tipo de moléculas experimentan alargamientos y acortamientos significativos en algunos de sus enlaces cuando se produce el paso desde el estado neutro al iónico (ver más adelante para el caso del ET). Por lo tanto un análisis preciso y riguroso de las longitudes de enlace de las entidades orgánicas que constituyen el apilamiento nos informa sobre la distribución de las cargas.

Diremos que esta distribución de cargas es uniforme cuando todas las moléculas orgánicas posean el mismo grado de ionicidad. Esto ocurre cuando las posiciones cristalográficas son idénticas. Cuando existen posiciones cristalográficas no equivalentes, puede ocurrir el caso contrario y tendríamos una distribución (grado de ionicidad) no uniforme.

Las sales de tipo I únicamente presentan la distribución uniforme y un solo tipo de solapamiento de los orbitales π (eclipsado o escalonado).

Las sales de tipo II, en cambio, pueden presentar ambas distribuciones, pudiendo distinguirse dos tipos de sales para un mismo grado de ionicidad. Por ejemplo, para $\rho < 1$ (estado de valencia mixta) podemos tener sales conductoras de distribución

uniforme (como por ejemplo $(\text{TMTTF})_2\text{X}^{17}$, $\text{X} = \text{Br}^-$, SCN^- ..., donde la carga fraccionaria (+0.5) está igualmente repartida sobre cada TMTTF del dímero), o podemos tener sales aislantes de distribución no uniforme (como por ejemplo el $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2^{18}$ donde de las tres moléculas de TTF del trímero, dos están completamente cargadas ($\rho = 1$) y la restante posee un estado neutro ($\rho = 0$).

En el primer caso todos los estados de energía son equivalentes, mientras que en el segundo caso el contraión crea una perturbación que rompe la degeneración de los valores de la energía posicional. A estos estados se les ha llamado “verdaderos y falsos estados de valencia mixta” respectivamente.

ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LAS SALES BASADAS EN ET.

Al principio de este trabajo se mencionó que las moléculas orgánicas dadoras de electrones derivadas del TTF (y más concretamente el ET), habían sido elegidas para constituir la parte conductora de los materiales a sintetizar.

Las sales de ET conocidas se caracterizan por exhibir una amplia variedad de propiedades conductoras, que provienen principalmente de las muchas posibilidades de empaquetamiento que poseen las moléculas de este catión radical en las estructuras cristalinas a que da lugar gracias a las distintas conformaciones que pueden adoptar los grupos etilénicos terminales. Este hecho deriva en la existencia de multitud de fases cristalinas y estequiometrías (que pueden aparecer incluso en una misma preparación) para un mismo contraión.

Las propiedades físicas del cristal dependen de la distancia y la orientación entre los cationes, ya que de ellas dependen los contactos entre los heteroátomos (S o Se generalmente), que a su vez determinan las interacciones electrónicas intermoleculares. La orientación entre los cationes influye de dos maneras distintas en las interacciones electrónicas, según se consideren interacciones cara a cara entre los cationes (recuérdese su planaridad) o interacciones lado con lado. Estos dos tipos de interacciones son posibles debido a la posición de los átomos de azufre en la periferia del ET.

Estructura molecular del bis(etilenditio)tetratiofulvaleno.

Esta molécula (ver **figura I.5**) consta de dos heterociclos de cinco miembros, y otros dos de seis miembros, conteniendo cada anillo dos átomos de azufre. Los anillos de cinco miembros se encuentran en la parte central de la molécula unidos por un doble enlace $\text{C}=\text{C}$, mientras que los anillos de seis miembros se hallan en los extremos de la

¹⁷Bechgaard, K., Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. J.; Throrup, N. *Solid State Commun.* **1980**, *22*, 1119

¹⁸(a)Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1962; (b)Wudl, F., Kaplan, M. L. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 27

molécula conectados a los anteriores heterociclos compartiendo un enlace C=C. La molécula posee un sistema extendido π -electrónico que provoca que la molécula sea bastante plana y que su simetría se aproxime a la D_{2h} . A pesar de ello, en todos los casos aparecen fuertes distorsiones que impiden que la molécula llegue a ser plana, incluso en los cristales de moléculas neutras de ET. Las principales distorsiones aparecen especialmente en los grupos etílenos finales, cuyos átomos de C constituyentes pueden apartarse del plano molecular hasta 1.1 Å en algunos casos. En la molécula neutra incluso la parte central de la molécula está doblada. Sin embargo, al aumentar la carga de la molécula (en las sales de transferencia de carga) esta parte conjugada central se hace más plana.

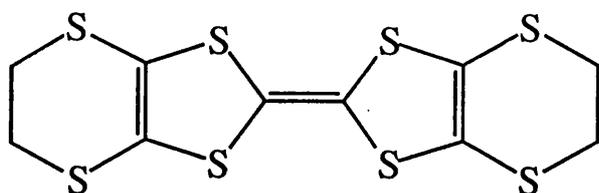


Figura I.5. Bis(etilenditio)tetratiofulvaleno (ET).

En general, en los anillos de seis miembros, los átomos de C compartidos con los anillos de cinco miembros y los átomos de azufre se mantienen en un mismo plano, mientras que los dos átomos de C etilénicos se encuentran desplazados fuera del plano. Según donde se encuentre el segundo átomo de C del grupo etileno tendremos una conformación “twist” o una conformación “bote”. En la conformación “twist” el segundo átomo de C del grupo etileno se encuentra en el lado opuesto al primero, aunque normalmente a menor distancia del plano. La conformación “bote” consiste en que ambos átomos de C se encuentran desplazados en el mismo lado del plano molecular, aunque esta última conformación no es intrínsecamente estable.

Cuando los dos grupos etileno del ET se encuentran en la conformación “twist” podemos tener dos posibles configuraciones diastereoisómeras: eclipsada y alternada. La configuración eclipsada se da cuando los dos grupos etileno del ET se encuentran paralelos, apareciendo en la molécula una simetría aproximada C_{2h} . La otra configuración, alternada, consiste en que los enlaces C-C de ambos grupos etileno se hallan cruzados al proyectarlos en la dirección del eje largo molecular, lo cual produce una geometría aproximada D_2 .

Se dice que el grupo etileno está ordenado dentro de una estructura cuando en su interacción con los aniones, una de las dos configuraciones (eclipsada o alternada) es energéticamente más favorable que la otra. Por el contrario, se dice que está desordenado cuando las energías de ambas configuraciones son prácticamente idénticas. Esta situación es la que da lugar a que puedan producirse transiciones de fase orden-desorden a baja temperatura si la energía térmica llega a ser menor que la

diferencia de energía entre ambas configuraciones. En la estructura cristalina del ET neutro, se encuentra un grupo etileno en la conformación “twist” y el otro en la conformación “bote”.

La geometría molecular del ET se encuentra muy relacionada con sus estados de oxidación cuando forma parte de CTC. Particularmente, en las sales del tipo ET_nX_m , se encuentra que los enlaces C=C se alargan mientras que los enlaces C-S se acortan, lo cual concuerda con los cálculos Hückel del orbital HOMO del ET¹⁹ (caracterizado como enlazante para los enlaces C=C y antienlazante para los enlaces C-S).

La posición periférica de los ocho átomos de azufre en el ET permite la existencia de contactos (o interacciones) laterales S...S a menor distancia que la suma de radios de van der Waals. Este hecho, unido a que su planaridad le permite apilarse formando cadenas infinitas que interactúan mediante solapamientos π - π , posibilita la formación de bandas electrónicas bidimensionales.

Los contactos S...S entre moléculas adyacentes (en columnas distintas) dibujan una especie de laberinto o redes con un empaquetamiento tan compacto que generalmente no se encuentran aniones ni moléculas de disolvente dentro de la capa de dados.

Principales Fases Cristalinas de las sales de ET

Se han determinado más de 130 estructuras cristalinas de sales que contienen ET. Las sales de ET son muy complejas desde el punto de vista del estudio estructural ya que el ET forma múltiples estequiometrías y fases estructurales para un mismo anión. Sin embargo este hecho convierte a las sales de ET en sistemas ideales para estudiar la relación entre la estructura y las propiedades físicas.

Aunque existe un gran número de fases diferentes, la mayoría de las sales de ET cristalizan en una de las 5 principales fases que, además, suelen dar lugar a mayores conductividades, ya que en ellas se establece algún tipo de conectividad bidimensional.

Dichas fases se denominan α , β , θ , δ y κ y su elemento diferenciador es la forma de empaquetamiento de las moléculas de ET. Estos empaquetamientos se ilustran en la **figura I.6**.

La serie $(ET)_2I_3$ es un buen ejemplo de variedad de fases ya que se conocen cristales de las fases α , β , θ y κ . La fase α es un metal con una transición MI a 135 K, mientras que las tres restantes son superconductoras con temperaturas de transición de

¹⁹(a)Mori, T.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; Saito, G.; Inokuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 627.
(b)Mori, T.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; Saito, G.; Inokuchi, H. *Chem. Lett.*, **1984**, 957

1.5 K (8 K a 0.5 Kbar), 3.6 K y 3.6 K respectivamente. En general, la fase β y la fase κ parecen ser las que más favorecen altas conductividades, especialmente la fase κ .

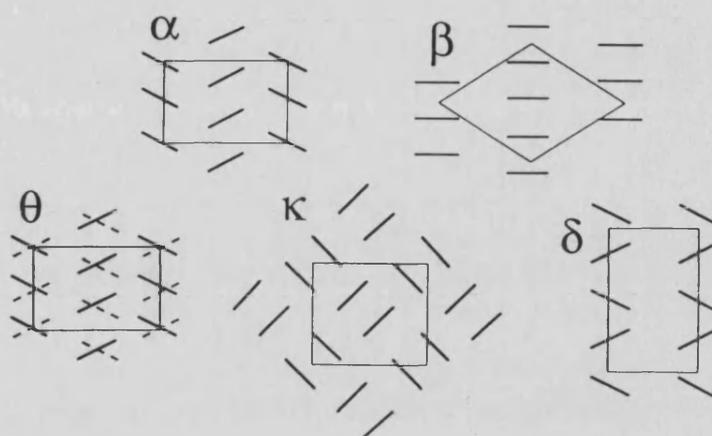


Figura I.6. Esquema en el que se muestran los principales empaquetamientos de las moléculas de ET, vistas a lo largo del eje largo molecular.

Las 5 fases poseen capas separadas de aniones y cationes. Dentro de las capas de cationes, las moléculas de ET forman apilamientos infinitos excepto en la fase κ .

Las fases α y β son bastante similares y se diferencian en que en la fase α encontramos 2 tipos diferentes de cadenas en las cuales las moléculas de ET están inclinadas respecto al plano de las moléculas de cadenas vecinas, mientras que en la fase β solo encontramos un tipo de cadena y las moléculas de ET se hallan paralelas a las moléculas de cadenas vecinas. Esto provoca que la celda unidad de la fase α sea el doble de la fase β para el mismo anión.

La fase θ es similar a la fase α , con la particularidad de que en ésta tenemos solo un tipo de capa de dadores por celda unidad, mientras que en la fase θ encontramos 2 tipos de capas de dadores. Esto es debido a que en la fase θ las moléculas de ET que se hallan dentro de una misma capa se sitúan paralelas entre sí pero desviadas del eje normal al plano de la capa. En las capas vecinas las moléculas de ET se encuentran también desviadas de este eje pero en dirección opuesta, permitiendo un plano de simetría.

La fase δ se diferencia de las anteriores en que las moléculas de ET se encuentran inclinadas en direcciones opuestas alternándose dentro de una misma cadena.

En las fases κ no existen apilamientos infinitos de moléculas de ET sino que éstas forman dímeros que se sitúan ortogonales entre sí, lo que provoca la formación de una red bidimensional de contactos S-S.

ANEXO II
POLIOXOMETALATOS

ANEXO II. POLIOXOMETALATOS

Los polianiones son clusters de óxidos metálicos formados por poliedros MO_x que se ensamblan adoptando generalmente, estructuras de alta simetría.

Un tipo de clasificación de estos aniones se basa en su composición química. Así, se dividen en isopolianiones, es decir, aquellos formados por un solo tipo de átomo constituyente y de fórmula general $[M_mO_y]^{n-}$ (por ejemplo $[W_6O_{19}]^{2-}$ o $[Mo_8O_{26}]^{4-}$) y heteropolianiones, aquellos que además contienen heteroátomos. Estos últimos tienen de fórmula general $[X_xM_mO_y]^{p-}$ ($x \leq m$) donde M representa al átomo metálico constituyente y X al heteroátomo. Los átomos que pueden actuar como M están limitados a aquellos que tienen una relación carga/radio favorable, además de poseer la capacidad de formar enlaces $p\pi-d\pi$. Así, M es, en la mayor parte de los casos, Mo, W o V y menos frecuentemente Nb, Ta o I en sus más altos estados de oxidación. Sin embargo el número de elementos que pueden actuar como X no posee tales limitaciones (se han descrito más de 70 heteroátomos diferentes).

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES

Casi todos los polioxometalatos están gobernados por dos principios estructurales:

1- Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación MO_x (generalmente octaedros, tetraedros o pirámides de base cuadrada) en el cual el átomo metálico se encuentra desplazado, a causa de los enlaces π M-O, hacia los vértices que forman la superficie de la estructura del anión.

2- Los octaedros se sitúan compartiendo vértices, aristas o caras, de manera que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir en cada octaedro. Este es el llamado principio de Lipscomb.

Descripción de la estructura de Keggin.

Este anión consta de 12 octaedros $[MO_6]$ ($M = W$ o Mo) ensamblados compartiendo aristas dando lugar a cuatro grupos de tres octaedros o triadas. Estas cuatro triadas de octaedros se disponen compartiendo vértices alrededor de un hueco tetraédrico que puede ser ocupado por un gran número de heteroátomos (X)¹. La simetría global del anión es, pues, tetraédrica.

¹(a) Pope, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag: Berlin, 1983; (b) Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem.* 1991, 103, 56, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1991, 30, 34; (c) *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral activity* Pope, M. T.; Müller, A. eds. Kluwer Acad. Pub. The Netherlands, 1994

La estructura de Keggin puede dar lugar a cinco isómeros, α , β , γ , δ y ϵ (ver **figura II.1**) según giremos 0, 1, 2, 3 o 4 triadas de octaedros un ángulo de 60° alrededor del eje ternario que pasa por el centro de cada triada y es perpendicular al plano formado por los tres átomos de W o Mo.

Los isómeros δ y ϵ son muy inestables debido a la ausencia de interacciones π - $d\pi$ estabilizadoras y a la repulsión coulombiana que surgen debido a la existencia de muchos octaedros compartiendo aristas.

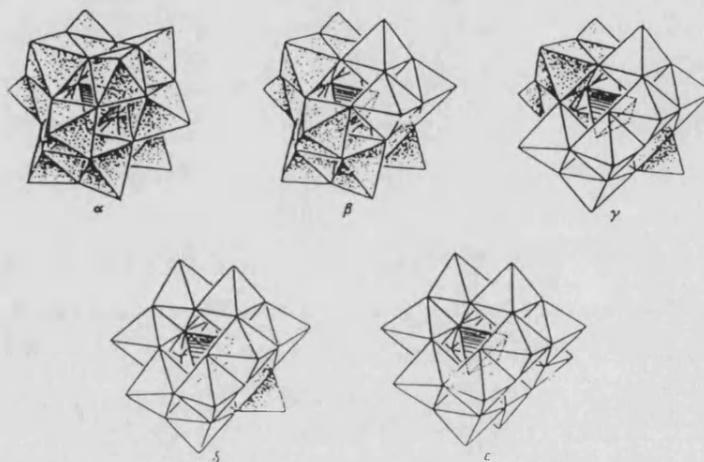


Figura II.1. Posibles isómeros Baker-Figgis de la estructura de Keggin: $\alpha(T_d)$, $\beta(C_{3v})$, $\gamma(C_{2v})$, $\delta(C_{3v})$ y $\epsilon(T_d)$.

La estructura de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ se da en un gran número de polioxometalatos:

-Para $M = W^{VI}$: $X = 2H^+$, B^{III} , Al^{III} , Ga^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , As^V , V^V , Cr^{III} , Mn^{IV} , Fe^{III} , Co^{III} , Co^{II} , Cu^{II} , Cu^I , Zn^{II} , Se^{IV} , Te^{IV} , Sb^{III} , Bi^{III} .

-Para $M = Mo^{VI}$: $X = Si^{IV}$, Ge^{IV} , P^V , As^V , V^V , S^VI , Ti^{IV} , Zr^{IV} , In^{III} , H_2 .

En la estructura de Keggin podemos eliminar octaedros MO_6 y obtener de esta forma las estructuras vacantes siguientes: $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, $[XM_{10}O_{36}]^{m-}$ o $[XM_9O_{34}]^{q-}$. A partir de estas estructuras vacantes podemos reconstituir el anión de Keggin añadiendo otros átomos sustituyentes o heteroátomos tales como metales de transición (Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , ...), véase la **figura II.2**.

El anión de Keggin trivacante puede dar lugar, además del monómero trisustituido, a otro tipo de aniones de mayor nuclearidad mediante la asociación de dos o tres entidades $[XM_9O_{34}]^{q-}$, las cuales encapsulan a cuatro y nueve átomos metálicos respectivamente, mostrando así la marcada tendencia del fragmento $[XM_9O_{34}]^{q-}$ a actuar como ligando (ver **figura II.3**).

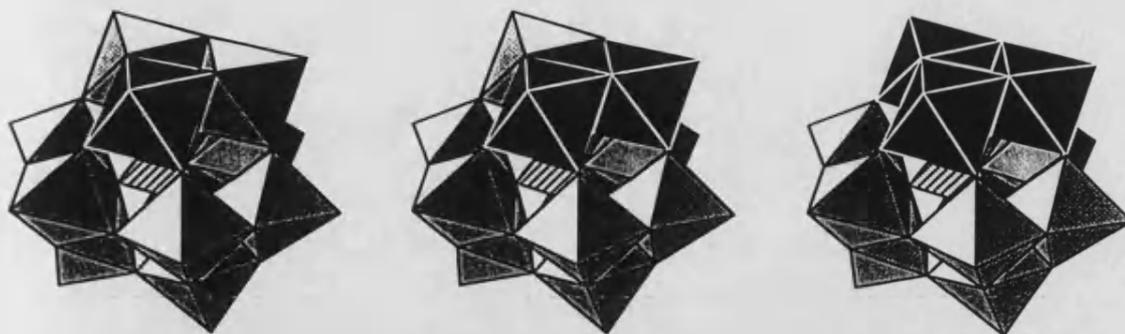


Figura II.2. Aniones de Keggin encapsulando a 1, 2 y 3 heteroátomos (en negro).

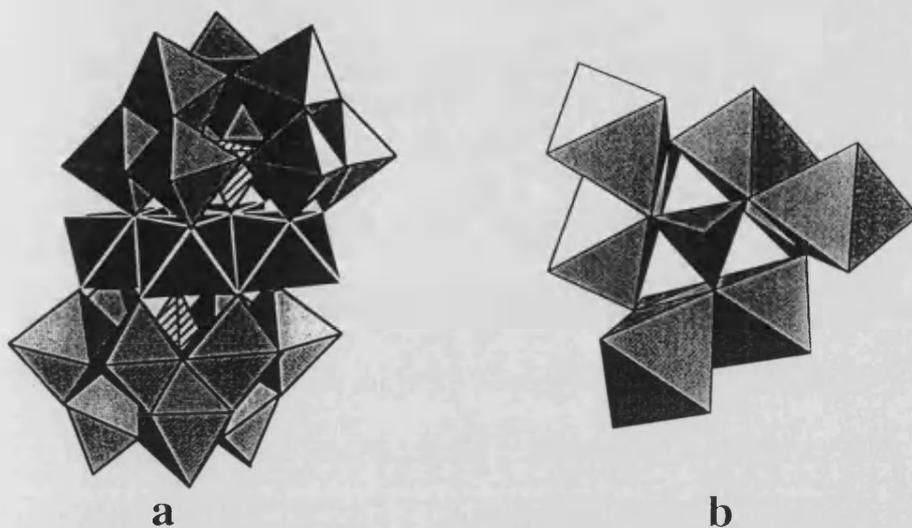


Figura II.3. (a) Estructura del complejo $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ($M = Co^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Fe^{II}$); (b) Cluster central del complejo $[M_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$ ($M = Co^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}$).

Estructura del anión de Dawson-Wells²

Este anión ($[X_2M_{18}O_{62}]^r$ donde $X = P^V, As^V, S^{VI}$ y $M = Mo^{VI}, W^{VI}$) puede ser considerado como el resultado de la unión de dos entidades trivacantes $[XM_9O_{34}]^{q-}$ que provienen de la eliminación de una triada de la estructura de Keggin. El anión de Dawson-Wells puede dar lugar a cuatro isómeros distintos: α (si no giramos ninguna triada M_3O_{13}), β (si giramos la triada M_3O_{13} de la parte superior un ángulo de 60°)³, γ (si giramos las triadas M_3O_{13} de la parte superior e inferior un ángulo de 60°)⁴ y γ^* (si en el isómero β giramos uno de los anillos ecuatoriales de seis octaedros un ángulo de 60°)⁵. Ver figura II.4.

²(a) Dawson, B. *Acta Cryst.* **1953**, 6, 113; (b) D'amour, H. *Acta Cryst.* **1976**, B32, 729; (c) Van Dalen, E.; Mellon, M. G. *Anal. Chem.* **1963**, 36, 1068.

³(a) Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2916; (b) Acerete, R.; Harmalkar, S. P.; Hammer, C. F.; Pope, M. T.; Baker, L. C. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 777.

⁴(a) Acerete, R. Tesis Doctoral, Georgetown University, **1981**; (b) Acerete, R.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5384.

⁵Constant, R.; Thouvenot, R. *Inorganica Chimica Acta* **1993**, 212, 41.

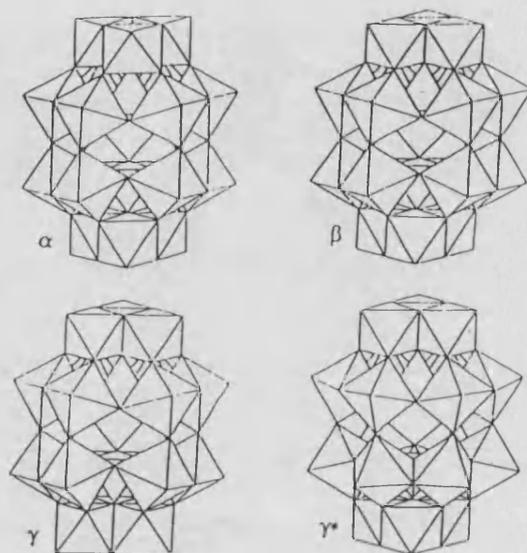


Figura II.4. Isómeros del anión de Dawson-Wells $[X_2M_{18}O_{62}]^{4-}$

Además como ocurría en la estructura de Keggin, pueden eliminarse octaedros del anión de Dawson-Wells. Cuando se elimina un octaedro, se forma el anión monovacante $[X_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ que puede coordinar a un átomo metálico y formar la serie $[X_2M(H_2O)W_{17}O_{61}]^{n-}$. Existen dos isómeros de esta serie ($\alpha 1$ y $\alpha 2$), según el metal sustituyente se sitúe en posición ecuatorial o polar respectivamente (**figura II.5**). Si se eliminan tres octaedros, se forma el anión trivacante $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, el cual da lugar a la serie análoga a la del compuesto de Keggin, en la que dos entidades trivacantes encapsulan a cuatro átomos metálicos (**figura II.6**).

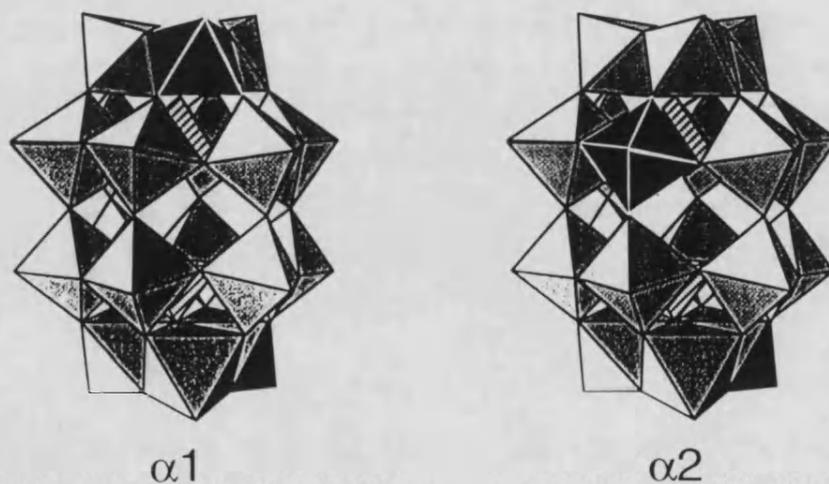


Figura II.5. Posibles isómeros de la serie de polianiones $[X_2M(H_2O)W_{17}O_{61}]^{n-}$

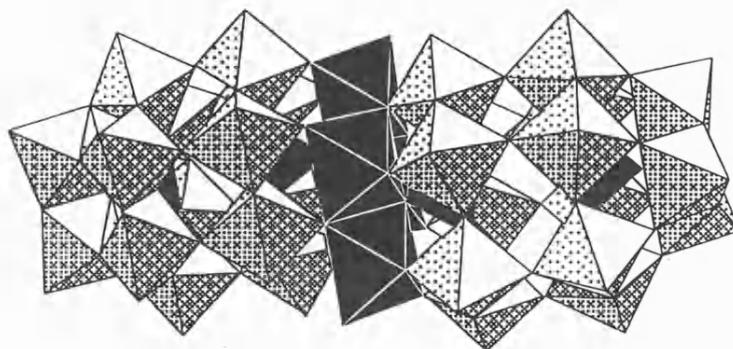


Figura II.6. Estructura del complejo $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($M = Co^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}$).

La existencia para este anión de una serie análoga a la de Keggin que englobe nueve centros metálicos ha sido predicha por Weakley⁶.

Estructura de Anderson⁷

Esta estructura, de fórmula $[XM_6O_{24}]^{n-}$ ($M = Mo^{VI}, W^{VI}; X = Co^{III}, Fe^{III}, Cr^{III}, Ni^{II}, \dots$) está formada por seis octaedros MO_6 que comparten aristas y que rodean a otro octaedro central que es donde se sitúa el heteroátomo, todos ellos ordenados en un plano (figura II.7).

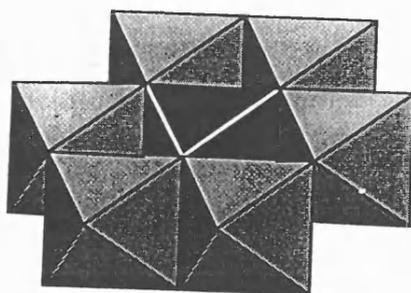


Figura II.7. Estructura del anión de Anderson

Estructuras poliméricas

Existen algunos ejemplos de polioxometalatos con estructuras poliméricas, por ejemplo el complejo⁸ formado por la interacción entre el heteropolianión $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ y Th^{4+} , en el cual el polianión actúa como un ligando hexadentado formando cadenas de unidades de UMo_{12} unidas por Th^{4+} . Otro ejemplo⁹ es el complejo formado por el isopolianión $[Mo_8O_{27}]^{6-}$, el cual se halla unido por iones Eu^{3+} formando una cadena infinita. El único ejemplo de este tipo de polianiones con W es un polímero en el cual

⁶Weakley, T. J. K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1406.

⁷a) Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850; (b) Perloff, A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2228-39; (c) Evans, H. T. Jr. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2095.

⁸Molchanov, V. N.; Tatjanina, I. C.; Torchenkova, E. A.; Kazansky, I. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 93.

⁹Yamase, T.; Natuke, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 285.

polianiones $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ actúan como ligandos tetradentados unidos por iones Co^{2+} formando otra cadena infinita¹⁰ (ver **figura II.8**).

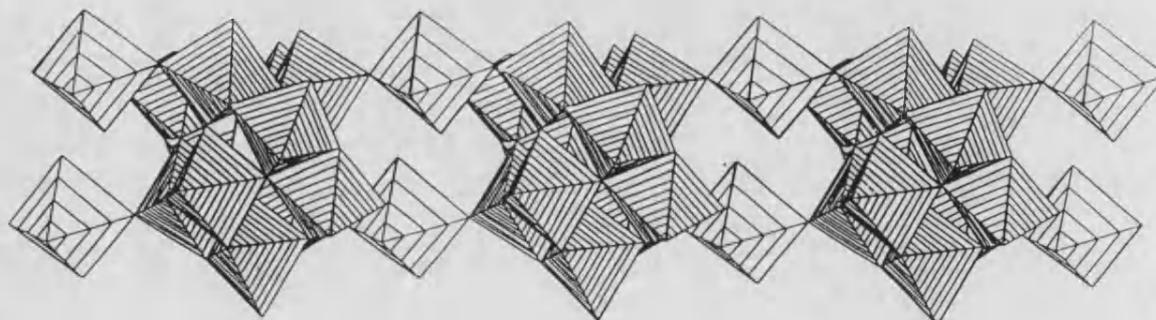


Figura II.8. Estructura del anión polimérico $[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]_n^{6n-}$.

PROPIEDADES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Las principales propiedades comunes a la mayoría de los polioxometalatos son:

a) Suelen ser especies solubles en agua y en disolventes orgánicos. En los equilibrios de formación de los polioxometalatos interviene generalmente la acidez/basicidad del medio, por lo que el pH juega un papel determinante en las especies presentes en disolución y en la síntesis de los mismos.

b) Son, generalmente, aniones de gran carga y tamaño, estables térmicamente y frente a agentes oxidantes y la mayor parte de ellos conservan sus estructuras en disolución.

c) La mayoría de los polioxometalatos posee un LUMO de carácter no enlazante, y por ello pueden reducirse fácilmente dando lugar a especies de valencia mixta (polioxometalatos “azules” con $\text{M}^{\text{V}}\text{-M}^{\text{VI}}$ y “marrones” con $\text{M}^{\text{VI}}\text{-M}^{\text{IV}}$) que retienen su estructura original.

d) Poseen gran capacidad para actuar como ligandos. Tienen dos formas de coordinar cationes: utilizando los átomos de oxígeno terminales y puentes situados en la superficie del anión, o bien encerrarlos en las estructuras vacantes. De esta forma se pueden obtener criptatos o clatratos respectivamente.

¹⁰Giménez Saiz, C.; Galán Mascarós, J.R.; Trivi, S.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 524

APLICACIONES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Las aplicaciones de los polioxometalatos se basan en sus propiedades de tamaño, carga, posibilidad de reaccionar con los H^+ , capacidad de almacenamiento de electrones, estructuras que se asemejan a los empaquetamientos compactos de los óxidos, etc. Estas aplicaciones abarcan un gran número de campos, entre los que destacan:

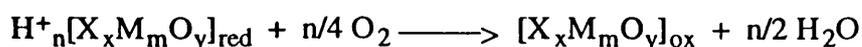
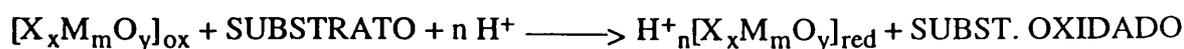
1) Química analítica y bioquímica.

Los polioxometalatos se han utilizado durante muchos años como reactivos analíticos para la determinación de un gran número de elementos. Tan sólo mediante la formación de polioxomolibdatos se pueden determinar hasta 26 elementos distintos¹¹. También han sido ampliamente utilizados para la determinación de Si, Ge, As y, sobre todo de P¹². Boulin¹³ realizó hace algunos años una breve revisión sobre las aplicaciones analíticas de los heteropolianiones.

En el campo de la bioquímica y la farmacología son habitualmente utilizados para la determinación de algunos componentes en muestras biológicas, dada su capacidad como precipitantes y coagulantes de un gran número de proteínas. También han sido utilizados en la preparación de drogas y pesticidas¹⁴ y en microscopia electrónica¹⁵.

2) Catálisis.

Los polioxometalatos han sido ampliamente usados como catalizadores tanto en reacciones redox como ácido/base. En las reacciones redox las ecuaciones generales que describen el comportamiento de los polioxometalatos como catalizadores son:



donde $[X_xM_mO_y]_{ox}$ y $[X_xM_mO_y]_{red}$ son las formas oxidada y reducida, respectivamente, del polioxometalato. Estos catalizadores han sido utilizados en las reacciones de formación de ácidos carboxílicos a partir de sus correspondientes aldehidos y en la deshidratación de aldehidos, alcoholes y ácidos carboxílicos para formar enlaces dobles $C=C$ y $C=O$.

¹¹Parker, G. A. "Analytical Chemistry of Molybdenum", Springer, New York, 1983.

¹²Osmond, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1887, 47, 745.

¹³Boulin, R. *Chim. Anal.* 1969, 51, 369.

¹⁴(a) Semenovskaya, E. N. *Zh. Anal. Khim.* 1986, 41, 1925. (b) Semenovskaya, E. N. *J. Anal. Chem. USSR* 1986, 41, 1339.

¹⁵(a) Keana, J. F. W., Ogan, M. D., Lu, Y., Beer, M., Varkey, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6714. (b) Keana, J. F. W., Wu, Y., Wu, G. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 2571.

En catálisis heterogénea los polioxometalatos también han mostrado gran actividad y sobre el tema han sido publicadas varias revisiones¹⁶. Actualmente son numerosas las reacciones de interés industrial (redox y ácido/base) en las que se utilizan polioxometalatos como catalizadores tanto en catálisis homogénea como heterogénea, al igual que en reacciones de oxidación fotoquímica de substratos orgánicos¹⁷. También en electrocatalisis se ha comenzado a utilizar los polioxometalatos, mediante la preparación de electrodos catalíticos conductores basados en polímeros conductores como polipirrol¹⁸, polianilina¹⁹, politiofeno²⁰ y poli(3-metiltiofeno)²¹.

3) Aplicaciones como conductores electrónicos y protónicos.

Debido a las débiles interacciones entre los cationes y los polioxometalatos, las propiedades que exhiben éstos en disolución suelen observarse también en estado sólido. Esta propiedad hace de los polioxometalatos compuestos útiles para la construcción de sistemas de transferencia electrónica y protónica en estado sólido²², así como para la fabricación de resinas de intercambio catiónico²³.

Por otra parte, algunos polioxometalatos han sido utilizados recientemente como aniones para la síntesis de complejos de transferencia de carga con conductores orgánicos²⁴.

¹⁶(a) Misono, M. *Catal. Rev. Sci. Ing.* **1987**, *29*, 269. (b) Moffat, J. B. *Chem. Eng. Commun.* **1989**, *83*, 9. (c) Misono, M.; Okuhara, T.; Mizuno, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *44*, 267.

¹⁷Hill, C. L.; Bouchard, D. A.; Kadkhodayan, M.; Williamson, M. M.; Schmidt, J. A.; Hilinski, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5471-5479.

¹⁸Bidan, G.; Geniès, E.M.; Lapkowski, M.J. *Electroanal. Chem.* **1988**, *251*, 297.

¹⁹(a) Bidan, G.; Geniès, E.M.; Lapkowski, M.J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 533; (b) Hasik, M.; Pron, A.; Raynor, J.B.; Luzny, W. *New J. Chem.* **1995**, *19*, 1155.

²⁰Lapkowski, M.; Bidan, G.; Fournier, M. *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 407.

²¹(a) Bidan, G.; Geniès, E.M.; Lapkowski, M.J. *Synth. Met.* **1989**, *31*, 327; (b) Lapkowski, M.J.; Bidan, G.; Fournier, M. *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 411.

²²(a) Hardwick, A.; Dickens, P. G.; Slade, R. C. T. *Solid State Ionics* **1984**, *13*, 345. (b) Tatsumisago, M.; Minomi, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 484.

²³Smith, J. van R. *Nature (London)* **1958**, *181*, 1530.

²⁴(a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* **1988**, *307*, 749. (b) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Pena, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synth. Met.* (en prensa). (c) Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J. M. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 645. (d) Triki, S.; Ouahab, L.; Pandiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068. (e) Bellito, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, *174*, 143. (f) Davidson, A.; Boubekeur, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenour, C.; Batal, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

4) Medicina.

Muchos polioxometalatos han mostrado actividades biológicas tales como inhibición selectiva de enzimas²⁵, actividad antitumoral²⁶, antiviral²⁷ y frente a los retrovirus, incluido el HIV, responsable del S.I.D.A.²⁸. Asimismo han sido utilizados para el estudio de procesos de transferencia electrónica de interés biológico²⁹.

Las razones de esta actividad biológica que muestran los polioxometalatos deben buscarse en su gran carga y tamaño, en su estructura superficial, en su capacidad para almacenar y transferir electrones y en su estabilidad a los pH fisiológicos.

Otras aplicaciones abarcan campos muy variados tales como detección de radicales orgánicos en disolución, inhibidores de corrosión, supresores de humos, retardantes de llamas, etc

Ultimamente los polioxometalatos están siendo utilizados como componente inorgánica de materiales moleculares híbridos orgánico/inorgánicos. Estos materiales híbridos combinan las propiedades electrocrómicas, magnéticas y/o electrónicas de los polioxometalatos. En el anexo III se describen los principales logros alcanzados en este campo con polioxometalatos y dadores de la familia del TTF.

²⁵(a) Dormont, D.; Spire, B.; Barre-Sinoussi, F.; Montagnier, L.; Chermann, J. C. *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **1985**, *136E*, 75. (b) DeMaster, E. G.; Mitchell, R. A. *Biochem. Arch.* **1987**, *3*, 301. (c) Glew, R. H.; Czuczman, M. S.; Diven, W. F.; Berens, R. L.; Pope, M. T.; Katsoulis, D. E. *Comp. Biochem. Physiol.* **1982**, *B72*, 581.

²⁶Yamase, T.; Fujita, H.; Fukushima, K. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 15.

²⁷(a) Busserau, F.; Picard, M.; Blancou, J.; Sureau, P. *Acta Virol.* (Engl. Ed.) **1988**, *32*, 33. (b) Kimberlin, R. H.; Walker, C. A. *Arch. Virol.* **1983**, *78*, 9.

²⁸Dormont, D.; Spire, B.; Barre-Sinoussi, F.; Montagnier, L.; Chermann, J. C. *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **1985**, *136E*, 75.

²⁹Goldfield, M. G.; Haitov, R. I.; Hargulov, S. V. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, *85*, 1199.

ANEXO III
UTILIZACIÓN DE LOS POLIOXOMETALATOS EN SALES
RADICALES DE DADORES ORGÁNICOS π -ELECTRÓNICOS
DEL TIPO TTF (TETRATIOFULVALENO) .

ANEXO III. UTILIZACIÓN DE LOS POLIOXOMETALATOS EN SALES RADICALES DE DADORES ORGÁNICOS Π-ELECTRÓNICOS DEL TIPO TTF (TETRATIOFULVALENO)

Anteriormente a este trabajo otros investigadores habían utilizado los polioxometalatos para la síntesis de sales radicales, basándose en las consideraciones que ya fueron expuestas en la introducción de esta Tesis. En este anexo vamos a hacer una revisión de estas sales radicales.

Los polioxometalatos utilizados anteriormente para obtener este tipo de sales han sido los de tipo Keggin y de tipo Lindqvist fundamentalmente, todos ellos diamagnéticos si bien en algunas sales radicales los polianiones de Keggin $[PM_{12}O_{40}]^{4-}$ ($M = W, Mo$) se reducen en el transcurso de la electrocristalización y contienen 1 electrón que se deslocaliza entre los 12 átomos M.

Con polioxometalatos que contengan momentos magnéticos localizados no se habían obtenido previamente sales radicales, o bien no han sido bien caracterizadas. Se había intentado este objetivo utilizando los polioxometalatos con estructura de Anderson (ver anexo II) $[Z(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ ($Z = Ni^{II}$ y Cr^{III}), pero los resultados no fueron los esperados en el caso del polianión con $Z = Ni^{II}$, pues en el transcurso de la síntesis electroquímica el metal magnético se pierde. Con el polianión con $Z = Cr^{III}$ se obtuvieron sales radicales con los dadores TTF y ET de las que no se ha podido obtener la estructura (ver más adelante).

Sales Radicales con Polioxometalatos de Keggin.

Las primeras sales radicales con polioxometalatos se obtuvieron con los polioxometalatos de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = Si^{IV}, P^V$; $M = W, Mo$) y el dador orgánico tetratiofulvaleno (TTF), dando lugar a la serie de sales radicales $TTF_6H[XM_{12}O_{40}] \cdot (Et_4N)^1$. La estructura de estas sales consiste en cadenas orgánicas y moléculas de TTF aisladas insertadas entre los polioxometalatos (ver **figura III.1**). La subred orgánica está constituida por tres moléculas independientes de TTF (A, B y C). Las cadenas están formadas por moléculas de tipo A y B siguiendo la secuencia ...AABB... (tetrámeros TTF_4). Las moléculas de tipo C están aisladas. El comportamiento magnético de estas sales (diamagnético para las sales con $X = Si$ y paramagnético, debido a un electrón desapareado, en las sales con $X = P$), conduce a los

¹(a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris Série II*, **1988**, *307*, 749 ; (b) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Mhanni, A.; Pelloquin, D.; Halet, J. F.; Peña, O.; Padiou, J.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Amell, J.; Delhaes, P. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 666; (c) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Peña, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synth. Metals* **1991**, *41-43*, 1703

autores a formular estas sales como $(TTF_2)^0(TTF_4)^{2+}H^+(Et_4N)^+[XM_{12}O_{40}]$, que explica por qué las moléculas orgánicas no contribuyen al momento magnético. Se ha tenido que añadir un protón para compensar la carga -4 de los polianiones. Estas sales radicales son semiconductores con conductividades a temperatura ambiente de 10^{-4} - 10^{-2} S.cm⁻¹.

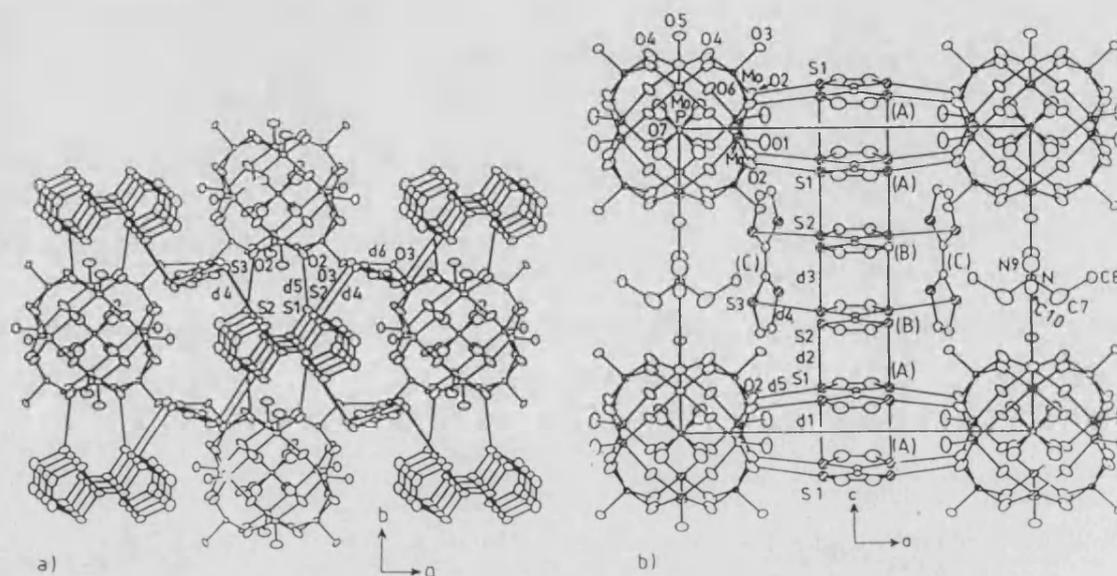


Figura III.1. Proyección de la estructura cristalina de las sales $TTF_6H[XM_{12}O_{40}] \cdot (Et_4N)$ en los planos ab y ac .

Posteriormente, Batail et al. por un lado², y Bellitto et al. por otro³, obtuvieron dos sales radicales del dador ET con los polianiones de Keggin $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ y $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$, respectivamente, de fórmula $ET^+_8[Keggin]$, cuyas estructuras son muy similares a las series α_1 , α_2 y α_3 de sales radicales de ET con polianiones de Keggin que contienen metales magnéticos (ver capítulo 1 de esta Tesis). En el segundo caso, el polianión de Keggin se halla también reducido por un electrón y se encuentra en un estado de valencia mixta.

Existe otra sal radical del dador ET con el polianión de Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ que tiene estequiometría diferente a la anterior. Los autores han formulado esta sal de dos

²Davidson, A.; Boubekeur, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

³Bellitto, C.; Bonamico, M.; Fares, V.; Federici, F.; Righini, G.; Kurmoo, M.; Day, P. *Chem. Mater.* **1995** 7, 1475.

formas diferentes: $\text{ET}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^4$ y $\text{ET}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{THF}^5$. La estructura consiste en trímeros de moléculas de ET totalmente ionizadas y el compuesto es un aislante.

Finalmente con el polianión de Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ existe una sal radical con el dador electrónico tetrametil(tetraselenofulvaleno) (TMTSF)⁶ (ver la **figura I.2** del anexo I). La estructura de la sal $\text{TMTSF}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ consiste en cadenas orgánicas formadas por dos moléculas de TMTSF cristalográficamente independientes (A y B) (ver **figura III.2**). El apilamiento sigue la secuencia de trímeros ...BAB... (la molécula A se sitúa sobre un centro de inversión) y en ellos, el eje longitudinal de las moléculas de tipo A es perpendicular al de las moléculas de tipo B. Aunque existen contactos Se-Se muy cortos en esta estructura, las moléculas orgánicas están totalmente ionizadas y el compuesto es un aislante.

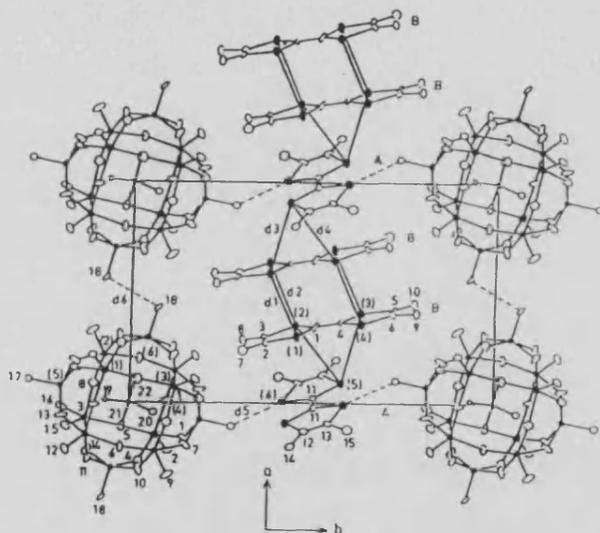


Figura III.2. Vista en el plano *ab* de la estructura de la sal $\text{TMTSF}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

Sales radicales con los polioxometalatos de tipo Lindqvist

La mayoría de sales radicales con polianiones de tipo Lindqvist han sido sintetizadas y estudiadas por S. Triki⁷. Con estos polianiones se obtiene un gran número de sales radicales diferentes. Esto es debido a que este polianión cristaliza muy bien con la mayoría de dadores orgánicos derivados del TTF y a que con muchos de estos dadores se forman sales con varias estequiometrías dador:polianión.

⁴ L. Ouahab, S. Triki, D. Grandjean, M. Bencharif, C. Garrigou-Lagrange y P. Delhaès en "Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics" eds. R. M. Metzger, P. Day, G. C. Papavassiliou, NATO-ASI Series, Plenum Press, New York, 1991, B248, 185.

⁵ L. Ouahab en "Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity" eds M. T. Pope and A. Müller, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Dordrecht, The Netherlands, 1994, pp. 245

⁶ Ouahab, L.; Grandjean, D.; Bencharif, M. *Acta Cryst.* 1991, C47, 2670.

⁷ Triki, S. Tesis Doctoral, Universidad de Rennes I, 1992.

Por ejemplo con el dador orgánico TTF y los polianiones $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W$) se consiguen sales radicales con estequiometrías 2:1, 3:1 y 4:1. La estructura de la sal $TTF_2[Mo_6O_{19}]^8$ se ha representado en la **figura III.3** y está formada por dímeros de TTF casi eclipsados y totalmente ionizados, lo que da como resultado el comportamiento aislante de esta sal.

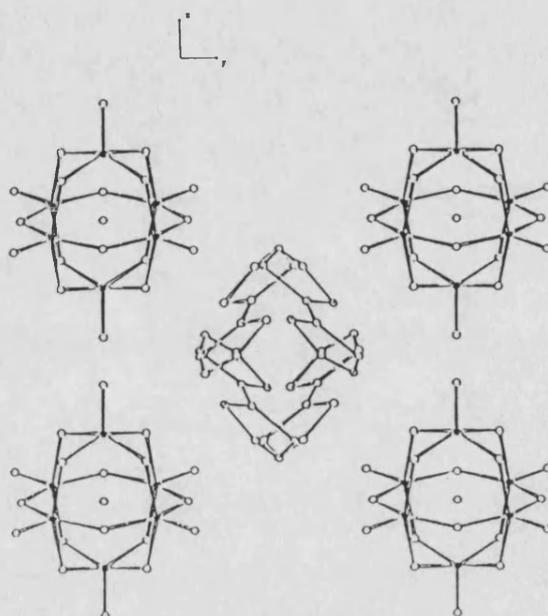


Figura III.3. Estructura de la sal $TTF_2[Mo_6O_{19}]$.

La estructura de las sales $TTF_3[M_6O_{19}]$ ($M = Mo, W$)⁹ está formada por trímeros de TTF que forman cadenas que no están totalmente aisladas, sino que hay contactos cortos S...S entre cadenas (ver **figura III.4**). Los trímeros son muy similares a los de la estructura de la sal $TMTSF_3[PW_{12}O_{40}]$, es decir, hay dos tipos de moléculas orgánicas diferentes que se disponen perpendicularmente una con otra cuando forman las cadenas. El cálculo de orbitales moleculares permitió asignar las cargas de las moléculas de TTF de un dímero: $TTF^{+0.5}TTF^{+0.5}$. Debido a que en esta estructura las moléculas de TTF cargadas +0.5 están separadas por moléculas cargadas +1, estas sales tienen un comportamiento semiconductor con conductividades a temperatura ambiente del orden de $10^{-3} S.cm^{-1}$.

⁸Bellitto, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, *173*, 143.

⁹(a)Triki, S.; Ouahab, L.; Padiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1068; (b)Triki, S.; Ouahab, L.; Halet, J.F.; Peña, O.; Padiou, J.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1217.

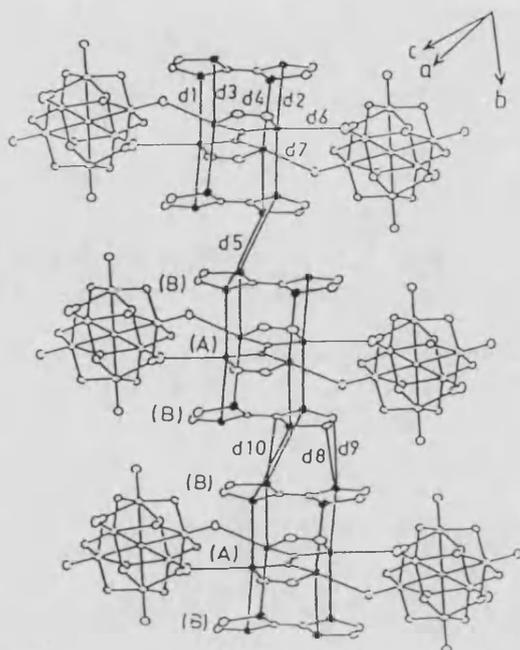


Figura III.4. Estructura de las sales radicales $\text{TTF}_3[\text{M}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

La estructura de la sal radical $\text{TTF}_4[\text{W}_6\text{O}_{19}] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$ ¹⁰ está formada por 2 polianiones $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ y 6 moléculas de TTF cristalográficamente independientes (A, B, C, D, E y F), (ver **figura III.5**). Dos de estas moléculas (B y F) se encuentran completamente aisladas y las otras cuatro (A, C, D y E) se apilan generando dos cadenas diferentes. Cada cadena está formada por dímeros AA y DD, separados por moléculas aisladas C y E respectivamente. Las medidas de conductividad eléctrica muestran que esta sal es un aislante.

Con el dador TMTTF, los polianiones de Lindqvist forman sales radicales con estequiometría 2:1, mientras que con el dador análogo seleniado TMTSF, se forman sales radicales con estequiometría 3:1.

Las sales con estequiometría 2:1 se forman con los polianiones $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$)¹¹, siendo en ambos casos isoestructurales. En estas sales (ver **figura III.6**) los dadores orgánicos forman dímeros con contactos cortos $\text{S} \cdots \text{S}$ intradímero (3.320 Å). Estos dímeros se encuentran aislados, siendo las distancias $\text{S} \cdots \text{S}$ interdímero mayores de 4 Å. La carga +1 de las moléculas de TMTTF provoca el carácter aislante de esta sal.

¹⁰Triki, S.; Ouahab, L. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 132

¹¹Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J.M. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 1371

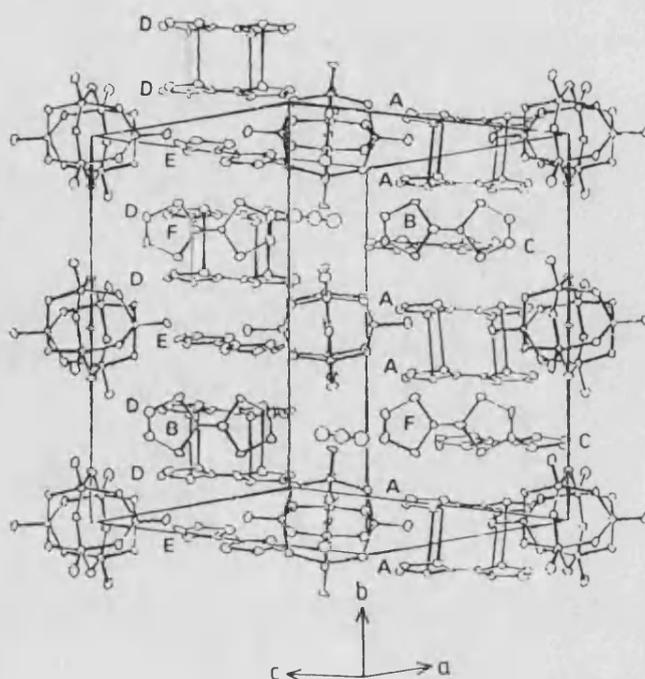


Figura III.5. Estructura cristalina de la sal $\text{TTF}_4[\text{W}_6\text{O}_{19}] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$.

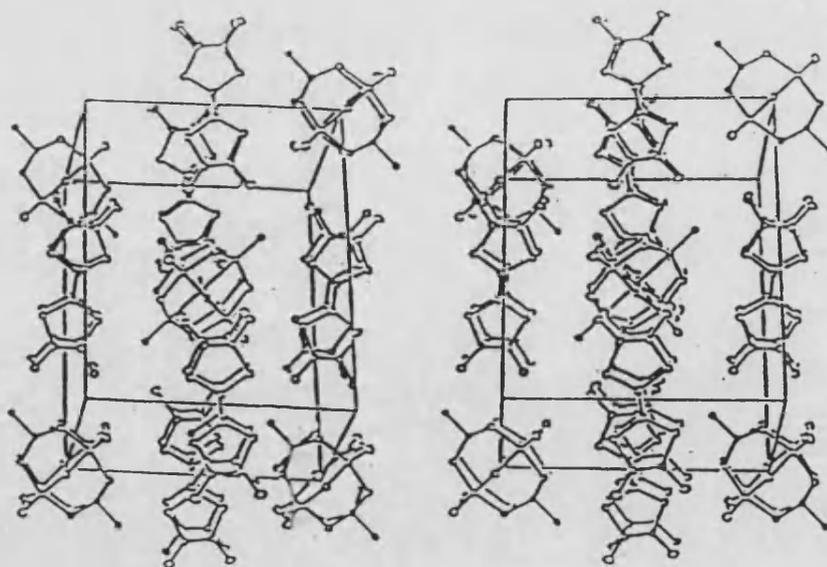


Figura III.6. Vista estereoscópica de la estructura cristalina de la sal $\text{TMTTF}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$.

Las sales radicales de TMTSF^{12} se han sintetizado con polianiones de Lindqvist de carga -2 ($[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) y -3 ($[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ y $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$), siendo isoestructurales en todos los casos. Las estructuras consisten en cadenas orgánicas monodimensionales

¹²(a)Triki, S.; Ouahab, I.; Padiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1068.
(b)Triki, S.; Ouahab, I.; Hallet, J.F.; Peña, O.; Padiou, J.; Grandjean, D.; Gattigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1217

formadas por trímeros de moléculas de TMTSF siguiendo la secuencia ...BAB... (ver **figura III.7**). Lo más destacable en estas sales es que los trímeros soportan una carga de +2 (en la sal con el polianión $[W_6O_{19}]^{2-}$) y de +3 (en las sales con los polianiones $[NbW_5O_{19}]^{3-}$ y $[VW_5O_{19}]^{3-}$). En el primer caso las moléculas de tipo B están cargadas +0.5 y la de tipo A tiene carga +1, mientras que en el segundo caso todas las moléculas están totalmente ionizadas. Estas diferencias en los grados de oxidación de las moléculas dadoras de una sal a otra, vienen acompañadas por diferencias en las distancias inter e intratrímero, así como en las distancias de los enlaces C=C y C-Se (manteniéndose siempre la isoestructuralidad de las sales), y permiten explicar el comportamiento semiconductor de la sal $TMTSF_3[W_6O_{19}] \cdot (DMF)_2$ (DMF = dimetilformamida), con conductividad a temperatura ambiente de $1.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, y el comportamiento aislante de las sales $TMTSF_3[MW_5O_{19}] \cdot (DMF)_2$ ($M = V, Nb$).

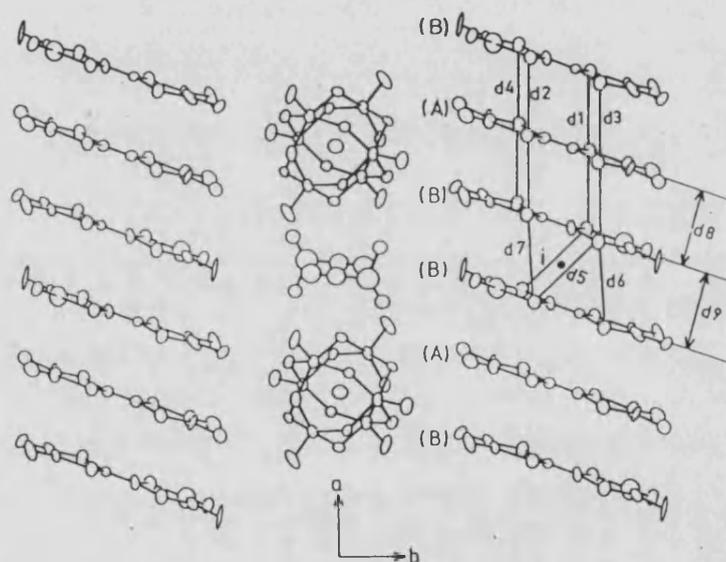


Figura III.7. Estructura cristalina de las sales $TMTSF_3[MW_5O_{19}] \cdot (DMF)_2$ ($M = W, V, Nb$).

Los polianiones de Lindqvist también forman sales radicales con el dador ET. En este caso se obtienen compuestos con estequiometrías 2:1, 5:1 y 6:1.

Las estequiometría 2:1 se obtiene en las sales $ET_2[M_6O_{19}]$ ($M = W, Mo$)¹³ y en su estructura (ver **figura III.8**), la subred orgánica está formada por dímeros de ET que se ordenan formando capas que son muy similares a las fases κ superconductoras (ver **figura I.6** del anexo I). Sin embargo, la carga +1 que soportan las moléculas de ET en estas sales provoca su carácter aislante.

¹³Triki, S., Ouahab, L., Grandjean, D., Fabre, J.M. *Acta Cryst.* 1991, C47, 645

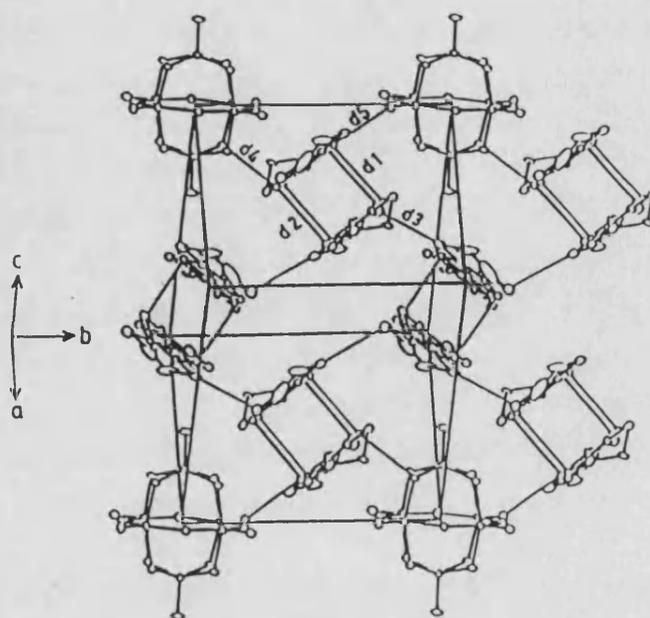


Figura III.8. Estructura de las sales $ET_2[M_6O_{19}]$ ($M = W, Mo$).

La estequiometría 5:1¹⁴ se obtiene con los polianiones de Lindqvist sustituidos $[VW_5O_{19}]^{3-}$ y $[HV_2W_4O_{19}]^{3-}$. Las 2 sales radicales son isoestructurales y en ellas hay 5 moléculas de ET independientes que se ordenan formando capas bidimensionales que se alternan con capas de polianiones. Las capas orgánicas están formadas por cadenas de moléculas de ET con contactos cortos inter e intracadenas (ver **figura III.9**). La conductividad de la sal a temperatura ambiente es bastante elevada ($13.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y, aunque no está bien caracterizada debido a la inestabilidad térmica de los cristales, parece que sigue un comportamiento metálico al disminuir la temperatura hasta $T = 260 \text{ K}$ donde aparece una transición a aislante.

Las sales de ET con polianiones de Lindqvist con estequiometría 6:1¹⁵ no dan cristales de buena calidad para la resolución estructural y no han sido muy estudiadas.

Otras sales radicales se han sintetizado con esta clase de polioxometalatos utilizando dadores orgánicos de tipo TTF menos usuales como TPhTTF (tetrafeniltetratiofulvaleno)¹⁶ y DMDPhTTF (dimetildifeniltetratiofulvaleno)¹⁷. Estas sales se forman con los polianiones $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W$) y tienen una estequiometría dador:anión 2:1, lo que confiere a las moléculas orgánicas una carga de +1. Además, en estas sales los dadores orgánicos están muy alejados entre sí como

¹⁴Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Canet, R.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synth. Metals* **1993**, *55-57*, 2028.

¹⁵Triki, S. Tesis Doctoral, Universidad de Rennes I, **1992**.

¹⁶Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Amiel, J.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synth. Metals* **1991**, *41-43*, 2589.

¹⁷Triki, S.; Ouahab, L.; Fabre, J.M. *Acta Cryst.* **1993** (en prensa).

consecuencia del impedimento estérico impuesto por los sustituyentes fenilo. Estas sales son aislantes.

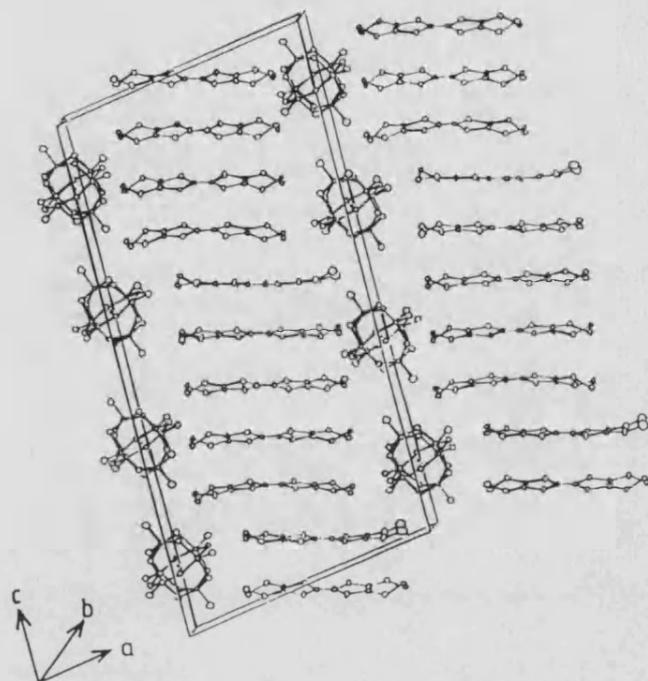


Figura III.9. Estructura cristalina de la sal $ET_5[VW_5O_{19}] \cdot 5H_2O$.

Sales radicales con los polioxometalatos de tipo Anderson

La síntesis de sales radicales del dador TTF con los polianiones de Anderson $[Z(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ ($Z = Ni^{II}, Cr^{III}$), condujo en el caso de $Z = Ni^{II}$ a la obtención de una sal radical de fórmula $TTF_7[\beta-Mo_8O_{26}]^{18}$ donde en el transcurso de la síntesis, el anión de Anderson sufre una transformación en la que el metal magnético se pierde y se forma el polianión $[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$ que es el que cristaliza con el dador TTF. La subred orgánica de esta sal está constituida por 4 moléculas de TTF independientes (A, B, C y D) que se ordenan formando cadenas en un exótico zigzag siguiendo la secuencia ...ABBACDC... (ver figura III.10). Las medidas de conductividad en esta sal indican que se trata de un semiconductor con una conductividad a temperatura ambiente de $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$.

El polianión de Anderson $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ si parece mantener su estructura cuando forma sales radicales con los dadores TTF y ET^{19} (habiéndose comprobado mediante medidas magnéticas y análisis elemental y de Cr y Mo), pero las estructuras cristalinas no pudieron obtenerse debido a la mala calidad de los cristales de estas sales

¹⁸(a)Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Triki, S.; Ouahab, L.; Delhaes, P. *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 1787; (b)Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Triki, S.; Ouahab, L.; Delhaes, P. *Adv. Mater.* **1994**, *4*, 283

¹⁹Triki, S. Tesis Doctoral, Universidad de Rennes I, 1992

radicales. Los análisis permitieron formular estas sales como $\text{ET}_4[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{TTF}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Las medidas magnéticas de estas sales sugieren la presencia de fuertes interacciones antiferromagnéticas entre las dos subredes orgánica e inorgánica, pero la carencia de datos estructurales no permite la interpretación de estos resultados.

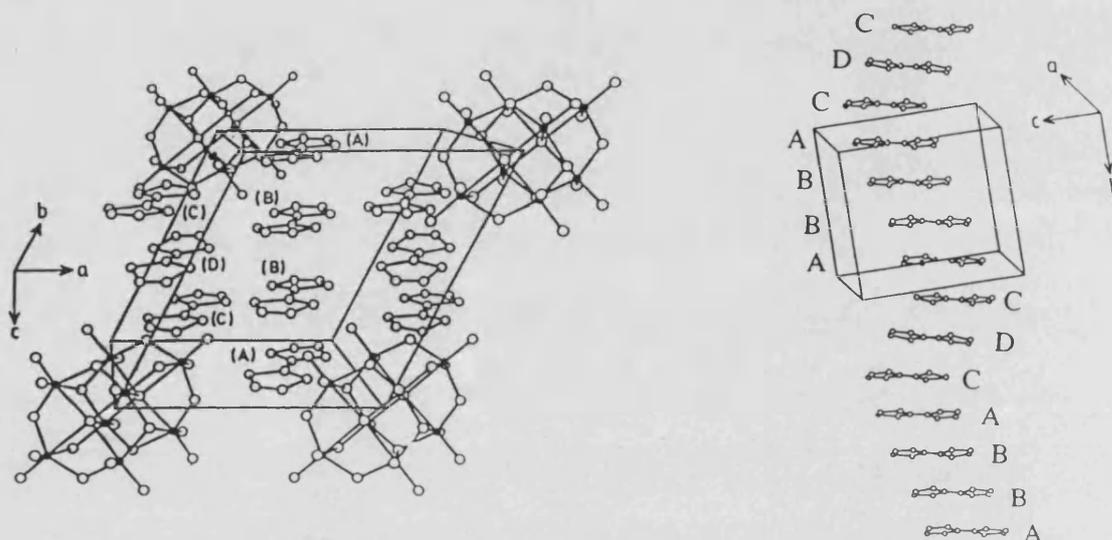


Figura III.10. Estructura de la sal radical $\text{TTF}_7[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$.

Como resumen, en las estructuras conocidas de las sales radicales con polianiones, se observa las tendencias opuestas de los polianiones a formar estructuras compactas y la de los dadores orgánicos a apilarse para formar cadenas y capas. En algunos casos es el polianión el que impone su tendencia y los dadores orgánicos tienen que formar dímeros o trímeros aislados que se empaquetan junto a los aniones de forma similar al empaquetamiento de las sales iónicas comunes. En otras ocasiones el dador orgánico consigue apilarse y formar cadenas, pero la presencia de los polianiones distorsiona las cadenas, y éstas adoptan formas en zigzag bastante inusuales o bien algunas moléculas de dador tienen que girarse 90° dando cadenas inusuales donde los ejes longitudinales de las moléculas de dador son perpendiculares. En otros casos se forman cadenas regulares pero éstas se ven aisladas por polianiones. Finalmente hay unos pocos casos en los que la tendencia del dador se impone y se forman capas orgánicas que alternan con las de polianiones, si bien, en estos últimos casos el polianión consigue, al menos, distorsionar alguna de las cadenas de la capa orgánica. Otro hecho destacable es la presencia en muchas de estas sales de varias moléculas de dadores orgánicos cristalográficamente independientes (hasta 6) que tienen también grados de oxidación distintos.

En la **tabla III.1** se encuentra una lista de las sales radicales existentes con dadores de la familia del TTF y polioxometalatos.

Tabla III.1: Sales radicales existentes con dadores de la familia del TTF y polioxoaniones. En cada caso se indica la relación dador:anión.

	TTF	ET	TMTTF	TMTSF	TPhTTF DMDPhTTF
KEGGIN [XM ₁₂ O ₄₀] ⁿ⁻	6:1 X = P, Si M = W, Mo	8:1 X = Si, M = W X = P, M = Mo 3:1 X = P, M = Mo	-	3:1 X = P, M = W	-
LINDQUIST [M ₆ O ₁₉] ²⁻	2:1 M = W, Mo 3:1 M = W, Mo 4:1 M = W, Mo	2:1 M = W, Mo	2:1 M = W, Mo	3:1 M = W	2:1 M = W, Mo
LINDQUIST [M' _x W _{6-x} O ₁₉] ⁿ⁻	-	5:1 x = 1, 2 M' = V	-	3:1 x = 1 M' = Nb, V	-
ANDERSON [Cr ₆ Mo ₆ O ₂₄ H ₆] ³⁻	3:1	4:1	-	-	-
β-[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻	7:1	-	-	-	-

ANEXO IV
TECNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

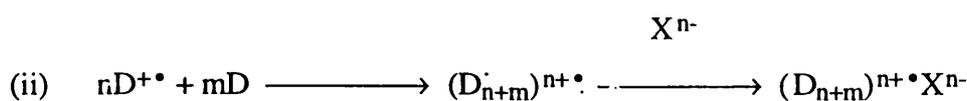
ANEXO IV.

TECNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

Existen varios métodos para obtener las sales de un dador electrónico: oxidación directa, metátesis, oxidación fotoquímica u oxidación electroquímica. La estequiometría de la sal obtenida, su morfología y su estructura en estado sólido dependen en gran medida del método de síntesis empleado y de las condiciones experimentales concretas.

En el esquema siguiente se muestran los dos procesos que tienen lugar en la síntesis de sales radicales, para cualquiera que sea el método utilizado: en primer lugar se forma el ión radical ($D^{+\bullet}$) a partir del dador orgánico neutro (D) y, después tiene lugar la cristalización de la sal entre este ión orgánico y el contraión deseado (X^{n-}). Si durante la cristalización sólo intervienen moléculas de dador totalmente oxidadas (caso, por ejemplo, del método de síntesis por metátesis en el que se utiliza alguna sal soluble del radical orgánico en su forma totalmente oxidada), se obtienen sales radicales iónicas. Si también intervienen moléculas neutras, podemos obtener sales de valencia mixta:



La técnica más utilizada y que da los mejores resultados, es la electrocristalización, consistente en la formación del ión radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contraión inorgánico del electrólito soporte. En la **figura IV.1** se representa el sistema que se utilizó en este trabajo para la síntesis electroquímica de las sales radicales. Consiste en una celda de vidrio en forma de U de ≈ 20 mL de capacidad, con una placa porosa que divide la celda en dos compartimentos (semiceldas) y dos electrodos de platino. Los electrodos de platino (de 0.5 a 1 mm de diámetro y ≈ 2 cm. de longitud) se encuentran sellados a un tubo de vidrio y conectados a una fuente de corriente mediante un cable de cobre. El contacto entre los cables de platino y de cobre se realiza con unas gotas de mercurio.

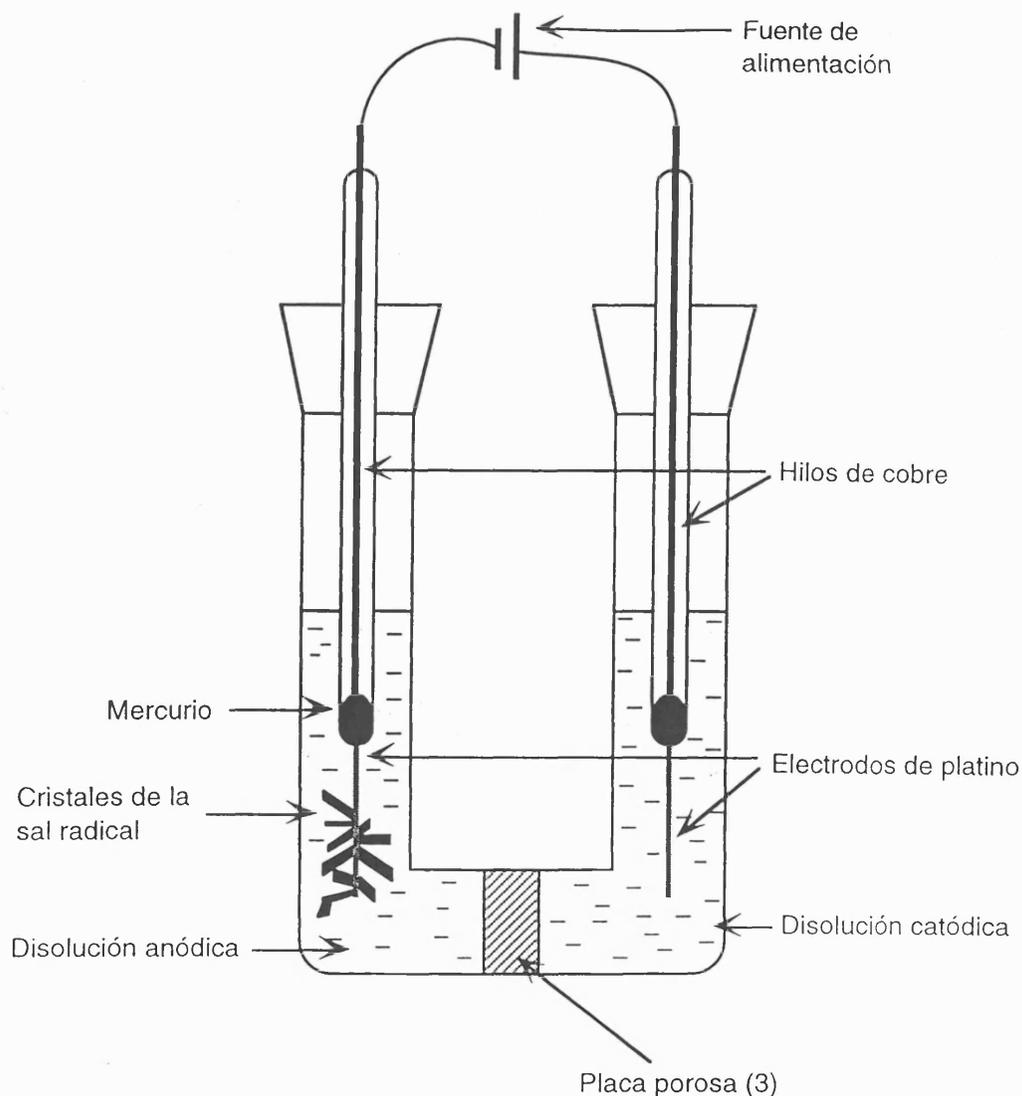


Figura IV.1. Celda utilizada en la síntesis electroquímica.

Para obtener una sal radical de un dador electrónico se prepara una disolución que contenga 8 a 10 mg del dador orgánico neutro y una cantidad mayor de la sal del anión TBA_nX en uno o más disolventes orgánicos. Esta disolución se introduce en el compartimento anódico, mientras que el catódico se introduce una disolución que contenga únicamente la sal TBA_nX . Tras ello, se aplica una corriente de muy baja intensidad (entre 0.2 y 5 μA) para que el proceso de oxidación sea lo más lento posible y favorecer por una parte la coexistencia de moléculas neutras y moléculas cargadas durante todo el proceso de cristalización y por otra el crecimiento lento del cristal. Por lo general en 3 ó 4 días se observa crecimiento de cristales sobre el electrodo anódico.

Generalmente en este tipo de síntesis se destilan los disolventes orgánicos a utilizar con el objeto de purificarlos y de 'secarlos' para que contengan la mínima cantidad de agua posible¹. Sin embargo, en la mayoría de sales radicales que se han

¹Williams, J. M., Ferraro, J. R., Thorn, R. J., Carlson, K. D., Geiser, U., Wang, H. H., Kini, A. M., Whangbo M. H. *Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Properties*.

sintetizado en este trabajo, la presencia de agua ha sido necesaria para la obtención de cristales de buena calidad, por lo que se han utilizado los disolventes comerciales sin realizar más purificaciones. De hecho en algunos casos se ha tenido que añadir algunas gotas de agua en la celda electroquímica.

Las variables experimentales que influyen en la electrocristalización son: los disolventes utilizados, la concentración, la intensidad de corriente, el área del electrodo, la temperatura y el tiempo de duración del experimento. La modificación de cualquiera de estas variables conlleva por lo general la variación de la sal obtenida ya sea en su estequiometría, en su estructura cristalina (distintas fases con una misma estequiometría) o en la calidad de los cristales obtenidos. Así pues, en muchos casos es necesario llevar a cabo varios experimentos para optimizar el proceso de obtención de una sal determinada.

MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

El comportamiento eléctrico de las sales radicales de dadores orgánicos puede ser muy diverso: encontramos desde materiales aislantes (con conductividades menores de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) hasta superconductores con T_c superiores a 12 K, pasando por comportamientos semiconductores y metálicos. Además, la mayor parte de ellos sufren transiciones del tipo metal-semiconductor, metal-aislante, semiconductor-aislante o metal-superconductor al descender la temperatura. Otra característica importante en los metales orgánicos es la elevada anisotropía eléctrica que presentan. Así, los conductores orgánicos monodimensionales presentan una conductividad según el eje de los apilamientos (σ_{\parallel}) varios órdenes de magnitud superiores a las obtenidas en las direcciones perpendiculares a dicho eje (σ_{\perp}). Igualmente, en los metales bidimensionales las conductividades en el plano de empaquetamiento de las moléculas orgánicas ($\sigma_{\parallel 1}$ y $\sigma_{\parallel 2}$) son mucho mayores que las de la dirección perpendicular a dicho plano (σ_{\perp}). Dentro del plano las conductividades suelen ser muy similares ($\sigma_{\parallel 1} \approx \sigma_{\parallel 2}$). Esta anisotropía en los metales orgánicos es claramente comprensible a la vista de las estructuras de este tipo de materiales: cadenas o capas de radicales aisladas por cadenas o capas de aniones que interrumpen la deslocalización electrónica. Todas estas características y comportamientos hacen que el estudio de las propiedades eléctricas en función de la temperatura sea muy importante a la hora de caracterizar un metal orgánico.

Las medidas de conductividad eléctrica se realizan con un montaje sencillo, como el que se muestra en la **figura IV.2**. El monocristal se conecta por medio de cuatro cables (generalmente de oro o platino de diámetro entre 10 y 50 μm) a una fuente de alimentación de corriente continua y a un microvoltímetro.

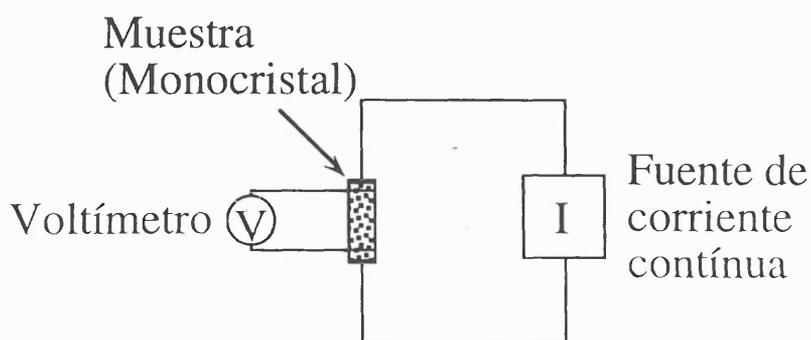


Figura IV.2. Esquema del montaje que se utiliza para medir conductividades sobre monocristal

La soldadura entre los hilos de oro o platino y el monocristal se realiza mediante una laca de plata o platino (emulsión, en un disolvente orgánico, generalmente isobutil-metil-cetona, de polvo muy fino de plata o platino en estado metálico). Esta laca forma unas soldaduras en frío al evaporarse el disolvente orgánico. La fuente de

alimentación suministra intensidades de corriente muy pequeñas (del orden de $1 \mu\text{A}$) para evitar que los cristales se calienten, hecho que provoca microfracturas que hacen subir la resistencia de la muestra. No obstante, debido a la fragilidad de este tipo de materiales estas microfracturas son casi inevitables y lo más normal es que bien por el descenso de la temperatura (contracción térmica) o por los sobrecalentamientos locales, éstas se produzcan. Para evitarlo, las medidas se realizan descendiendo muy lentamente la temperatura (a razón de 10 K/hora) y, en ocasiones, los cristales se sumergen en una resina para atenuar los movimientos de éste y sus contracciones térmicas.

Para realizar las medidas de conductividad sobre monocristal existen diferentes tipos de montajes, en función del tamaño y forma del monocristal y de la dirección en la que queremos determinar la resistencia. En la **figura IV.3a** se muestra el método llamado de los cuatro contactos. En este montaje se hace pasar la corriente eléctrica por los hilos extremos y se mide la diferencia de potencial entre los hilos centrales. Existen también otras posibles configuraciones, dependiendo de la morfología del monocristal. Así, cuando disponemos de plaquetas de espesor despreciable es posible soldar un hilo en cada esquina y medir así la conductividad en las dos direcciones del plano de la plaqueta (configuración de tipo Van der Pauw, **figura IV.3b**). Si los monocristales son paralelepípedos es posible medir la conductividad en las tres direcciones con el método de Montgomery, similar al de Van der Pauw.

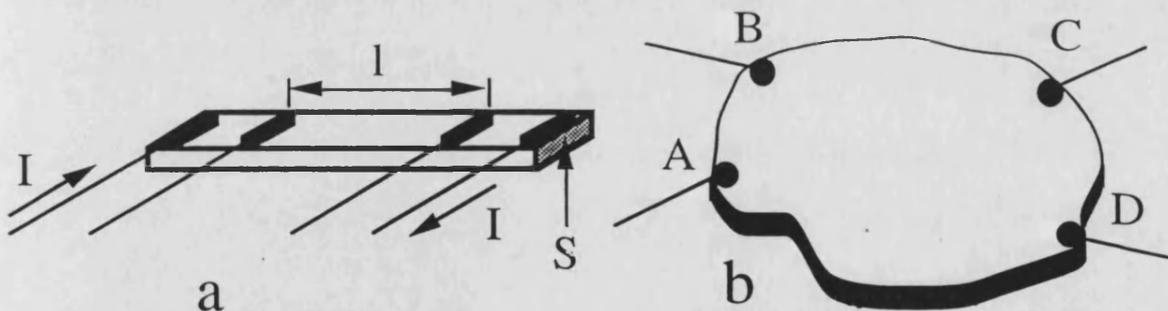


Figura IV.3. (a) Montaje de los cuatro contactos y (b) montaje de Van der Pauw para la realización de medidas de conductividad eléctrica sobre monocristal.

En el caso más simple, cuando los cuatro contactos se sitúan en línea, aplicando la ley de Joule: $R = V/I$ podemos calcular el valor de la resistencia (en ohmios, Ω) del material. Dado que esta resistencia depende de la morfología del cristal, para poder establecer comparaciones se debe calcular la resistividad (ρ). Para ello, basta con medir la distancia entre los dos contactos donde medimos la diferencia de potencia (l) y la sección de nuestra muestra (S) y calcular la resistividad del material con la ecuación: $\rho = R \cdot (S/l)$ (ρ tiene unidades de $\Omega \cdot \text{cm}$) y la conductividad: $\sigma = 1/\rho$ (en unidades de $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $S = \text{Siemens} = \Omega^{-1}$). Utilizando un sistema de refrigeración se puede medir la dependencia de la conductividad con la temperatura, que es lo que nos da información precisa sobre el comportamiento de nuestro material.

Aunque en los metales orgánicos el valor de σ a temperatura ambiente nos da una idea del tipo de comportamiento eléctrico que tendrá nuestra muestra (aunque los límites no son muy precisos, cuando $\sigma < 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ tendremos un aislante, cuando $10^{-10} < \sigma < 10^0 \text{ S.cm}^{-1}$, tendremos un semiconductor y cuando $\sigma > 10^0 \text{ S.cm}^{-1}$ tendremos un metal), es más informativo estudiar la variación de σ con la temperatura. Un aumento de la conductividad al disminuir la temperatura indica un comportamiento metálico. Por otra parte, un semiconductor muestra el comportamiento inverso: σ disminuye al disminuir T. En este último caso, para calcular la energía de activación del semiconductor (que se define como la mitad de la diferencia de energía entre las bandas de conducción y de valencia), tendremos que representar una curva de tipo Arrhenius: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT)$. La representación de $\text{Ln } \sigma$ frente a $1/T$ nos dará una recta cuya pendiente es directamente proporcional a la E_a (concretamente, si ρ viene dado en $\Omega.\text{cm}$ y representamos $\text{Ln } \rho$ frente a $1000/T$, en K^{-1} , la E_a viene dada por la ecuación: $E_a (\text{meV}) = 86.1708 * \text{pendiente}$). De esta manera hemos obtenido las energías de activación de los materiales semiconductores que se han expuesto en esta tesis.

Otra posible información que podemos obtener de las medidas de conductividad es la dimensionalidad electrónica de la muestra y su anisotropía. Si bien, esto sólo es posible cuando los monocristales son lo suficientemente grandes para poder medir la conductividad según diferentes direcciones (lo que ocurre en contadas ocasiones). Así, las llamadas sales de Bechgaard son conductores puramente monodimensionales ($\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 10^2\text{-}10^4$) mientras que la mayoría de los conductores orgánicos son bidimensionales ($\sigma_{\parallel 1} / \sigma_{\parallel 2} \approx 1$ y $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 10^2\text{-}10^4$).

MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE SPIN ELECTRÓNICO (R.S.E.)

La espectroscopia de resonancia de spin electrónico (R.S.E.) es una de las técnicas más extendidas y útiles para la caracterización de los metales orgánicos por diversas razones: (i) Es suficiente un pequeño monocristal, (ii) el tiempo que se necesita para hacer un estudio completo de R.S.E. es relativamente corto (uno o dos días) y (iii) la información que se obtiene de éstos es muy precisa y completa (se puede determinar la fase cristalina, la orientación de los radicales en el cristal, la existencia de transiciones estructurales y electrónicas, la susceptibilidad de spin de estos radicales sin necesidad de hacer correcciones diamagnéticas ni del portamuestras,...).

Los monocristales se fijan con la ayuda de silicona a un tubo de cuarzo (tanto la silicona como el cuarzo no dan ningún tipo de señal que pueda interferir con la de nuestra muestra) y se sitúa éste en el interior de la cavidad de resonancia donde se aplica un campo magnético variable. En espectroscopia de R.S.E. se realizan dos tipos de experimentos:

(i) Rotaciones: consisten en girar el portamuestras con el monocristal, con la ayuda de un goniómetro, según un eje determinado (puede coincidir con algún eje cristalográfico, pero no es necesario) e ir adquiriendo los espectros R.S.E. después de cada rotación.

(ii) Variaciones térmicas: en este tipo de experiencias fijamos el monocristal en una posición determinada, hacemos variar (generalmente descendiendo) la temperatura y adquirimos los espectros R.S.E. a diferentes temperaturas. En este último tipo de experiencias es también importante controlar que la velocidad de descenso de la temperatura de la muestra no sea demasiado elevada para evitar fracturas por contracciones térmicas bruscas.

Si el anión es diamagnético, el espectro R.S.E. de estos materiales nos proporciona información directa únicamente sobre el radical orgánico de la sal radical. Concretamente, por lo general, esta información se encuentra estudiando el comportamiento de tres parámetros de la señal R.S.E.:

(i) La anchura de la señal medida entre los picos, ΔH . Este parámetro nos da una información directa sobre la estructura de la red orgánica en la sal radical. Dado que la anchura de la señal de los electrones de conducción está determinada principalmente por el tiempo de relajación de la red, τ , y la constante de acoplamiento spin-órbita, Δg , por la relación de Elliot: $\Delta H = (\Delta g)^2/\tau$, la anchura de la señal nos va a dar una medida directa del tiempo de relajación de la red, el cual depende de las interacciones entre los

radicales, es decir, del tipo de empaquetamiento de la red orgánica responsable de la conductividad. Así, para redes monodimensionales, los contactos intercadenas son poco efectivos, por lo que el tiempo de relajación será elevado, lo que nos conduce a señales estrechas (del orden de 5-10 Gauss), mientras que en sistemas bidimensionales los contactos son más eficaces y el tiempo de relajación se hace menor, con lo que las señales serán más anchas (del orden de 50-100 Gauss). Más aún, dado que existen diferentes tipos de redes bidimensionales (ver **figura I.6** del anexo I), un estudio más detallado de la "dimensionalidad efectiva" de estas redes nos puede permitir distinguir entre unas y otras. Así, la estructura de tipo β presenta los peores contactos entre las cadenas de los dadores orgánicos (las moléculas de apilamientos vecinos son paralelas y se encuentran fuera de fase), por lo que esta estructura conduce a señales más estrechas que las demás fases bidimensionales (del orden de 20-30 Gauss, frente a los 50-100 Gauss, típicos de las fases α y κ , donde los contactos son más eficaces y los tiempos de relajación menores).

Para comprender de manera cualitativa, el comportamiento que muestra ΔH en función de la temperatura, debemos tener presente la relación existente entre la conductividad eléctrica y τ : $\sigma = ne^2\tau / m$, donde m es la masa efectiva y n es el número de portadores. Dado que los materiales metálicos muestran un aumento de σ al disminuir la temperatura, el tiempo de relajación, τ , debe también aumentar al descender la temperatura y, por lo tanto, ΔH disminuirá. Este es, de hecho, el comportamiento típico de los metales orgánicos: ΔH desciende desde 50-100 Gauss a temperatura ambiente, hasta 5-10 Gauss a 4.2 K. Sin embargo, existe un buen número de sales que presentan la estructura de tipo κ cuya anchura de señal aumenta al disminuir la temperatura. Este hecho puede ser explicado cualitativamente por la existencia de dos tiempos de relajación muy diferentes en estas fases κ (τ_{\parallel} y τ_{\perp} , intra e interdímeros, respectivamente), de los cuales τ_{\parallel} disminuye al descender la temperatura, produciendo un aumento de ΔH . Este comportamiento excepcional de las fases κ permite determinar su existencia cuando se observe este comportamiento. Finalmente, cabe mencionar que aunque a partir de las dos ecuaciones anteriores se puede calcular la conductividad eléctrica, σ , los valores obtenidos no suelen coincidir con los que se obtienen por medidas de conductividad. Este hecho se debe a que la relación de Elliot es tan sólo aplicable a metales tridimensionales clásicos y en estos casos nos hallamos ante metales bidimensionales bastante anisotrópicos.

(ii) El segundo parámetro R.S.E. de importancia es el factor g (que viene determinado por la posición de la señal). La determinación de este factor g es muy sencilla, en la práctica se calcula a partir de la posición del punto de inflexión de la señal R.S.E. por comparación con la señal producida por un compuesto de referencia: el difenilpicrilhidrazil (Dpph), que es un radical orgánico estable cuya señal aparece a un valor de $g = 2.0036$. Dado que el valor de g es inversamente proporcional al valor del

campo magnético, H_0 , al que aparece la señal de nuestra muestra, el cálculo de g de nuestra (g_0) muestra vendrá dado por la expresión:

$$g_0 = 2.0036 + 2.0036 * (H_0 - H_{Dpph}) / H_0$$

de manera que tan sólo debemos medir la distancia entre la señal de la muestra (H_0) y la de la referencia (H_{Dpph}) para calcular el factor g de nuestra señal.

El parámetro g es independiente de la fase cristalina y no nos proporciona ninguna información sobre ella. En todas las fases conocidas los valores de g oscilan entre 2.012 y 2.003. Sin embargo, el valor de g es bastante sensible a la orientación de las moléculas del dador orgánico. Así, cuando el campo magnético externo, \vec{H}_0 , es paralelo al doble enlace central C=C del esqueleto de TTF (ver **figura IV.4**), tendremos un valor máximo de g (≈ 2.012), mientras que cuando \vec{H}_0 es perpendicular a este enlace y está en el plano de la molécula, el valor de g es intermedio (≈ 2.006) y cuando \vec{H}_0 es perpendicular al enlace central C=C y al plano de la molécula entonces obtenemos el valor mínimo de g (≈ 2.003). Este comportamiento de g nos permite, en medidas sobre monocristal, conocer la orientación de las moléculas del dador en el cristal.

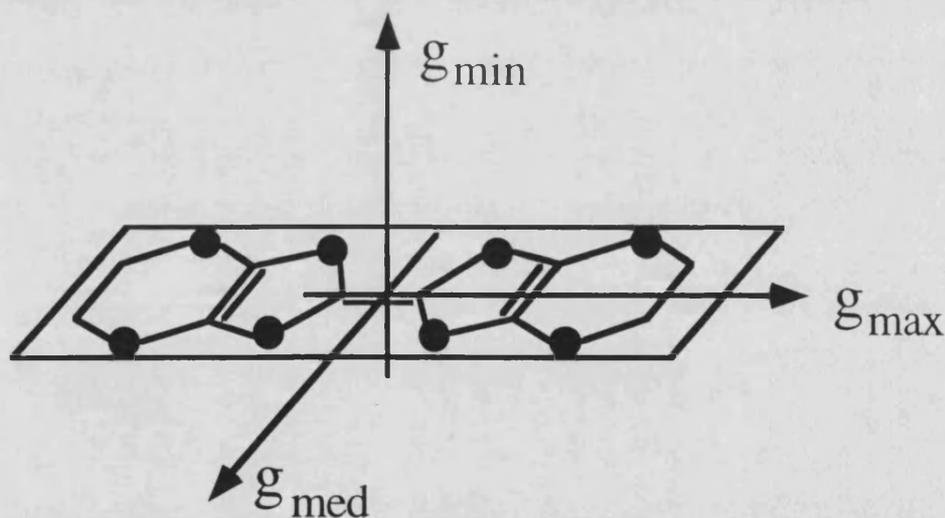


Figura IV.4. Valores del tensor g en la molécula de ET cuando el campo magnético, \vec{H}_0 , es paralelo al doble enlace C=C central, perpendicular a dicho enlace, en el plano de la molécula y perpendicular al plano de la molécula.

(iii) El tercer parámetro que se estudia generalmente en los espectros de R.S.E. es la variación térmica de la susceptibilidad de spin (χ_s). Dado que ésta es difícil de calcular en valores absolutos, se calculan los valores relativos con respecto a su valor a temperatura ambiente. La susceptibilidad de spin es proporcional al área de la señal de R.S.E. Esta relación permite calcular la susceptibilidad relativa sin más que integrar la señal R.S.E. para cada temperatura y dividir ese valor por el que se encuentra a temperatura ambiente (en el caso de señales Lorentzianas el área de la señal es proporcional al producto de la intensidad de la señal (I) por el cuadrado de su anchura (ΔH), lo que permite un cálculo más simple de la susceptibilidad relativa. El estudio de

la χ_s en función de la temperatura nos permite obtener información sobre el comportamiento magnético de los electrones de conducción sin tener que introducir correcciones diamagnéticas propias de la muestra, ni del portamuestras. El comportamiento de la susceptibilidad de spin puede ser muy diverso (ver más adelante en el capítulo de medidas de susceptibilidad estática). La principal diferencia que puede observarse entre las medidas de susceptibilidad de spin (obtenida a partir de la integración de la señal R.S.E.) y la obtenida con un susceptómetro radica en que la primera es una medida de resonancia, lo que implica que a bajas temperaturas los efectos de penetración puedan provocar una disminución de la intensidad de la señal, es decir, de la susceptibilidad. Así, en los compuestos metálicos χ_s es constante (susceptibilidad de Pauli) y a bajas temperaturas suele disminuir debido a una disminución de la longitud de penetración del campo magnético como consecuencia del aumento de la conductividad eléctrica (efecto "skin")². También es posible determinar la existencia de transiciones metal-aislante, ya que en éstas χ_s disminuye aproximadamente en un orden de magnitud.

En algunos materiales semiconductores se ha observado la existencia de una disminución brusca de la susceptibilidad de spin a una determinada temperatura. Esta disminución ha sido asociada a la existencia de una distorsión estructural denominada transición de Peierls. Esta distorsión consiste en una dimerización de la cadena de spin 1/2 de manera que cada dímero posee dos spines acoplados antiferromagnéticamente, lo cual da lugar a un estado fundamental no magnético ($S = 0$) que se traduce en una disminución brusca de la susceptibilidad de spin (que tenderá a cero por debajo de la transición).

² Este efecto implica que estamos midiendo tan sólo el comportamiento superficial de la muestra y, por lo tanto, la intensidad de la señal disminuye

MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA ESTÁTICA

Esta técnica, muy utilizada en los materiales magnéticos moleculares, es menos empleada en los materiales conductores orgánicos por varias razones. En primer lugar, la inmensa mayoría de los metales orgánicos poseen aniones diamagnéticos, por lo que la susceptibilidad estática que medimos en un susceptómetro (de tipo SQUID o balanza magnética) es similar a la que obtenemos por integración de la señal de R.S.E. Además, estos materiales presentan momentos magnéticos muy pequeños, del mismo orden que los portamuestras que se utilizan en las medidas magnéticas, lo cual obliga a utilizar las mayores cantidades de muestra posible (al menos unos 10 mg, mientras que un espectro de R.S.E. requiere tan sólo un monocristal de algunos μg) y a tomar muchas precauciones a la hora de hacer las correcciones diamagnéticas y del portamuestras. Si tenemos en cuenta que el método generalmente empleado de electro-cristalización permite la obtención de unos 8 mg de muestra en los casos más favorables, y que en éstas es habitual la presencia de dos o más tipos de estructuras, la obtención de muestras adecuadas para realizar medidas de susceptibilidad estática suele ser un impedimento importante en un gran número de casos. Afortunadamente, las medidas de susceptibilidad estática no requieren muestras monocristalinas, por lo que en los casos en los que la síntesis da lugar a cristales de una sola fase y en aquellos en los que el anión presenta un momento magnético elevado (haluros de metales de transición o de tierras raras, polianiones con metales de transición o con clusters metálicos,...) si es posible, y muy informativa, la realización de medidas magnéticas en este tipo de materiales.

Las medidas de magnetismo estático se realizan generalmente en susceptómetros de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (ver **figura IV.5**). La muestra (**A**), de masa conocida, se sitúa en una pequeña cápsula de aluminio o de algún polímero plástico diamagnético que es previamente calibrada en el mismo intervalo de temperaturas y al mismo campo magnético al que van a ser hechas las medidas en la muestra. Esta cápsula se introduce en un tubo de plástico (**B**) que se sitúa en el interior de la antecámara (**C**), que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra se hace vacío en el interior de la antecámara y se llena de He gaseoso. Esta operación se repite varias veces para evitar que haya trazas de aire o de humedad en la antecámara. Después se abre la válvula (**D**), que comunica la antecámara con la cavidad donde se hacen las medidas. Se desciende la muestra mediante una varilla de aluminio y se la hace pasar de forma cíclica por dos bobinas (**E**). Cada vez que la muestra pasa a través de la bobina ésta cambia el flujo magnético en la bobina en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio de flujo produce en el circuito superconductor (**F**) una corriente inducida, ΔI , que se relaciona con la variación del flujo, $\Delta\Phi$, y la impedancia del circuito, L , mediante la expresión: $\Delta I = \Delta\Phi / L$.

Esta corriente inducida es detectada por el SQUID (**G**), quien, a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y, por lo tanto, proporcional al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por las bobinas, aunque con polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ o bien $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este método evita los ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas importantes frente a los detectores de bobinas convencionales: (i) La intensidad generada es independiente de la velocidad de cambio de flujo del campo magnético. (ii) La sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector de tipo SQUID que en uno normal.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor (**H**) que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme. Para las medidas de magnetización se mantiene la temperatura constante y se hace variar el campo magnético, generalmente entre 1 y 50 kG ($G = 1 \text{ Gauss} = 10^{-4} \text{ Tesla}$). Esta variación se consigue variando la corriente del solenoide superconductor. Una vez alcanzado el campo deseado se cierra el circuito superconductor y se desconecta el interruptor, quedando así atrapada la corriente en el solenoide superconductor y, por lo tanto, el campo magnético. Como el imán es superconductor, esta corriente no disminuye ni tampoco el campo magnético. Este sistema elimina ruido de fondo y las oscilaciones de la fuente de alimentación. Asimismo, se disminuye el consumo de He ya que no se disipa calor en el solenoide superconductor. Para atenuar el ruido magnético de fondo en tres órdenes de magnitud se utiliza un escudo superconductor (**I**) situado entre el imán y la muestra. El otro tipo de experiencias que se suele realizar en un susceptómetro es la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura (generalmente entre 2 y 300 K).

La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido de un Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura de este He gaseoso se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura. Para conseguir descender hasta temperaturas de 1.7 K, se llena un pequeño depósito de He líquido junto a la muestra (que se encuentra a 4.2 K) y se evapora este He líquido a presión reducida, con lo que se consigue que su temperatura baje unos 2.5 K por debajo de su punto de ebullición.

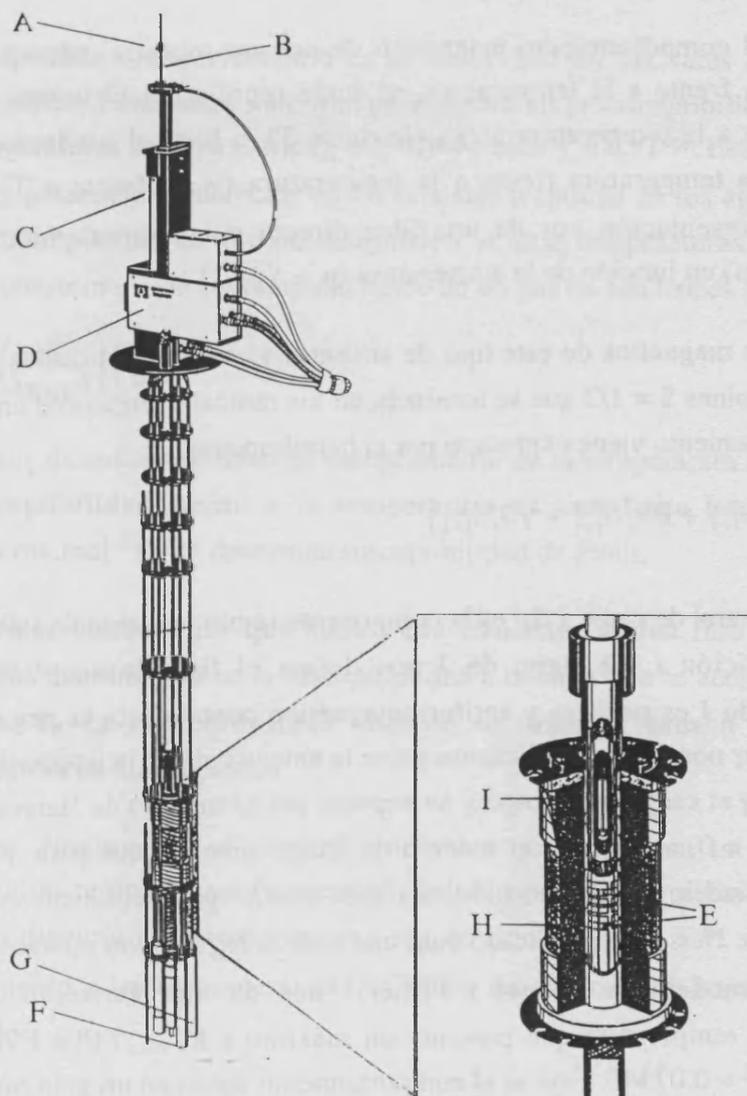


Figura IV.5. Esquema de un susceptómetro de tipo SQUID.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la imanación, M , que es proporcional al campo magnético, H , en un amplio intervalo de éste. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética, χ , es decir: $M = \chi * H$. Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. Sin embargo, la susceptibilidad así calculada es la que corresponde a la muestra utilizada. Con el fin de poder establecer comparaciones la susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra (así obtenemos la llamada susceptibilidad por gramo, χ_g) y se multiplica por el peso molecular de la muestra, para obtener la susceptibilidad molar (χ_m). Al igual que en las medidas de R.S.E., en las medidas de susceptibilidad resulta mucho más informativo el conocer la variación de ésta con la temperatura, por ello estas medidas se hacen casi siempre haciendo variar la temperatura de la muestra y midiendo la imanación para cada temperatura.

Para analizar el comportamiento magnético de nuestra muestra, además de la representación de χ_m frente a la temperatura, se suele representar el inverso de la susceptibilidad frente a la temperatura ($1/\chi_m$ frente a T) o bien el producto de la susceptibilidad por la temperatura frente a la temperatura ($\chi_m T$ frente a T). Este segundo tipo de representación nos da una idea directa del comportamiento del momento magnético (μ) en función de la temperatura ($\mu = \sqrt{8\chi_m T}$).

Las propiedades magnética de este tipo de sistemas vienen determinadas por el acoplamiento de los spines $S = 1/2$ que se localizan en los radicales orgánicos en estos materiales. Este acoplamiento viene expresado por el hamiltoniano:

$$H = 2J \sum_i (\alpha S_i^x S_{i+1}^x + \beta S_i^y S_{i+1}^y + \gamma S_i^z S_{i+1}^z)$$

donde J es la integral de canje y S_i^j es la componente según la dirección j del spin localizado en la posición i . El signo de J nos define el tipo de acoplamiento (ferromagnético cuando J es positiva y antiferromagnético cuando ésta es negativa). Los parámetros α , β y γ nos dan una indicación sobre la anisotropía de la interacción de canje. Así, si $\alpha = \beta = \gamma$ el canje es isótropo y se expresa por el modelo de Heisenberg. Cuando $\gamma \neq 0$ y $\alpha = \beta = 0$, obtenemos el modelo de Ising, mientras que para $\gamma = 0$ y $\alpha = \beta \neq 0$ tenemos el modelo XY. El modelo totalmente anisotrópico se obtiene cuando $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. El modelo de Heisenberg aplicado para una cadena regular con interacciones antiferromagnéticas (modelo de Bonner y Fisher)³ nos da una variación de la susceptibilidad con la temperatura que presenta un máximo a $kT_{\max} / |J| = 1.282$ de valor $\chi_{\max} |J| / Ng^2 \mu_B^2 = 0.07346$. Este es el comportamiento típico en un gran número de sistemas monodimensionales. En otras sales radicales se observa la existencia de cadenas de spin $S = 1/2$ que no interactúan entre ellos. En estos casos la susceptibilidad sigue la ley de Curie: $\chi = N\mu^2 / kT = C/T$ y la representación de $1/\chi$ frente a T nos dará una recta de pendiente $1/C$. Existen otros casos en los que las cadenas radicales están dimerizadas, por lo que el estado fundamental puede ser singlete ($S = 0$), cuando los spines de ambos radicales se encuentren acoplados antiferromagnéticamente, o bien triplete ($S = 1$), si éstos están acoplados ferromagnéticamente. La susceptibilidad en este caso viene dada por la expresión:

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{1}{(3 + \exp(-J/kT))}$$

La representación de χ con esta expresión presenta un máximo para $T = J/1.61k$. El límite de la ecuación anterior cuando $T \rightarrow \infty$ es la ley de Curie antes indicada.

³(a) Bonner, J. C., Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A640, (b) Eppert, S., Alleck, I., Takahashi, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 332

Otro posible comportamiento es el observado en las sales que presentan un carácter metálico. Estas sales muestran un aumento en la susceptibilidad al disminuir T a bajas temperaturas del tipo Curie ($\chi = C \cdot T^{-1}$) o bien $\chi = C \cdot T^{-\alpha}$. Este comportamiento se debe a la presencia de defectos en los cristales (rupturas en los apilamientos) y a la presencia de impurezas de tipo paramagnético. A altas temperaturas estos compuestos metálicos muestran el comportamiento típico de un gas de electrones libres:

$$\chi_P = \left(\frac{e^2}{4\pi mc^2} \right) \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3}$$

es decir, la susceptibilidad es independiente de la temperatura (la representación de la susceptibilidad frente a la temperatura es una línea horizontal de valor $\approx 2 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$) y se denomina susceptibilidad de Pauli.

Las sales conductoras que sufren una transición a una fase superconductoras presentan una disminución en la susceptibilidad a medida que se acercan a T_c . Cuando se alcanza T_c la susceptibilidad decrece de manera brusca ya que la fase superconductoras es diamagnética.

Existe, finalmente, un conjunto de sales que muestran un comportamiento metálico a altas temperaturas (susceptibilidad de tipo Pauli) y a bajas temperaturas χ aumenta al disminuir T siguiendo una ley de tipo $\chi(T) = A \cdot T^{-\alpha}$, con $\alpha \approx 3/4$. Este comportamiento a bajas temperaturas es típico de sistemas de baja dimensionalidad desordenados.

En algunos casos ninguno de los modelos existentes puede reproducir adecuadamente el comportamiento de la susceptibilidad observado experimentalmente. En estos casos se suelen introducir diferentes mecanismos simultáneamente para obtener una correcta descripción de la variación térmica de la susceptibilidad. Esta posibilidad está justificada en la mayor parte de los casos dada la gran complejidad de las interacciones que entran en juego en las redes bidimensionales de la mayoría de las sales radicales. Así, el esquema de las interacciones magnéticas en este tipo de sistemas puede estar constituido por redes triangulares o rectangulares con varias integrales de canje diferentes, para las cuales aún no existen modelos dada la enorme complejidad que ello supone⁴.

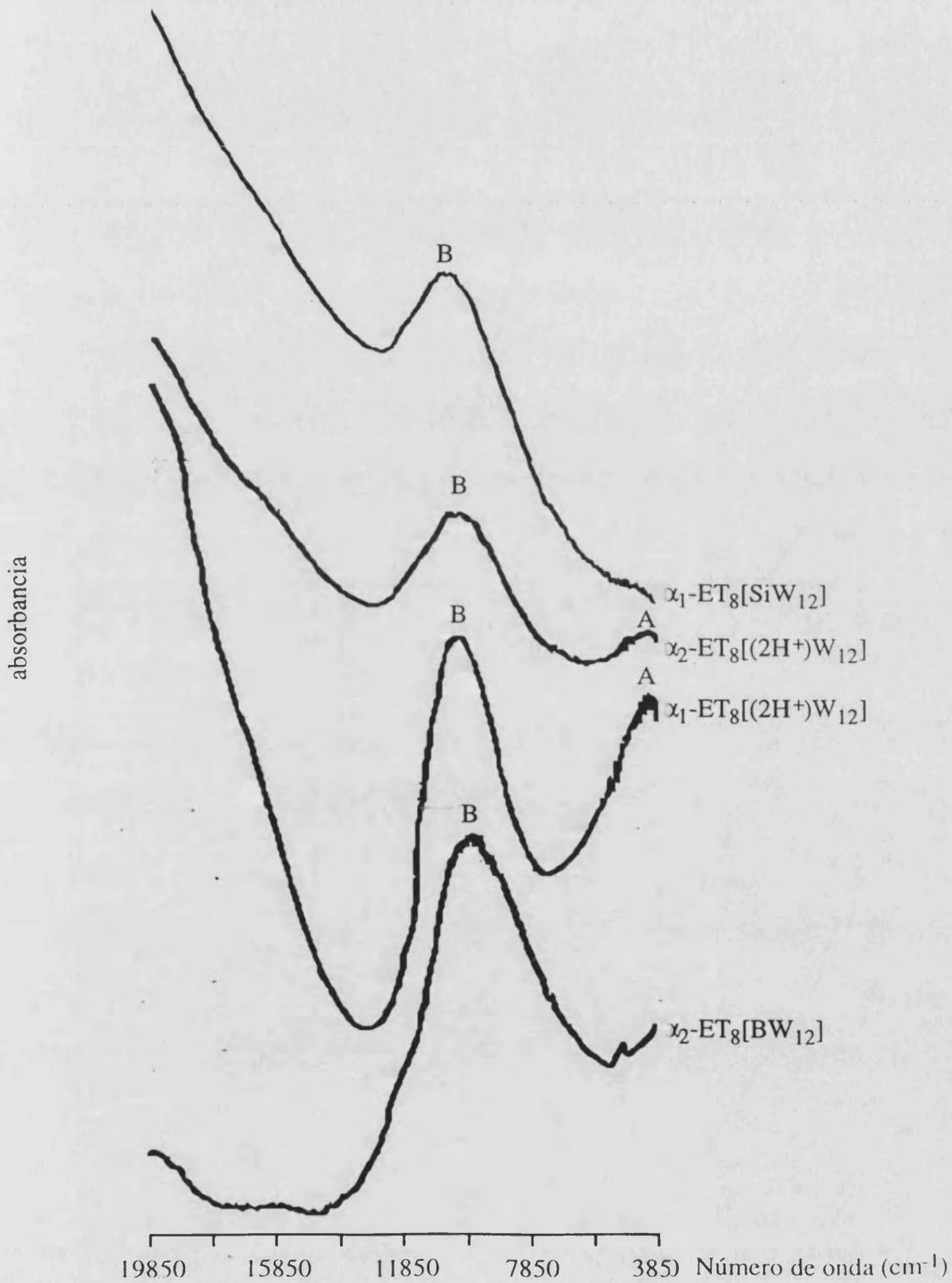
Más interesante resulta esta técnica en los casos en los que el anión que forma la sal con el dador orgánico tenga un momento magnético (es decir, cuando presente algún metal de transición o tierra rara con spines desapareados). En estas escasas sales, la

⁴Tan sólo existe un modelo bidimensional, denominado QLAF (Quadratic Layer AntiFerromagnet), que supone la presencia de una red de tipo cuadrada con la misma integral de canje en ambas direcciones del plano. El comportamiento de una red de este tipo muestra un máximo en la susceptibilidad similar al del modelo de Bonner y Fisher: Lines, M. E. *J. Phys. Chem. Solids* 1970, 31, 101

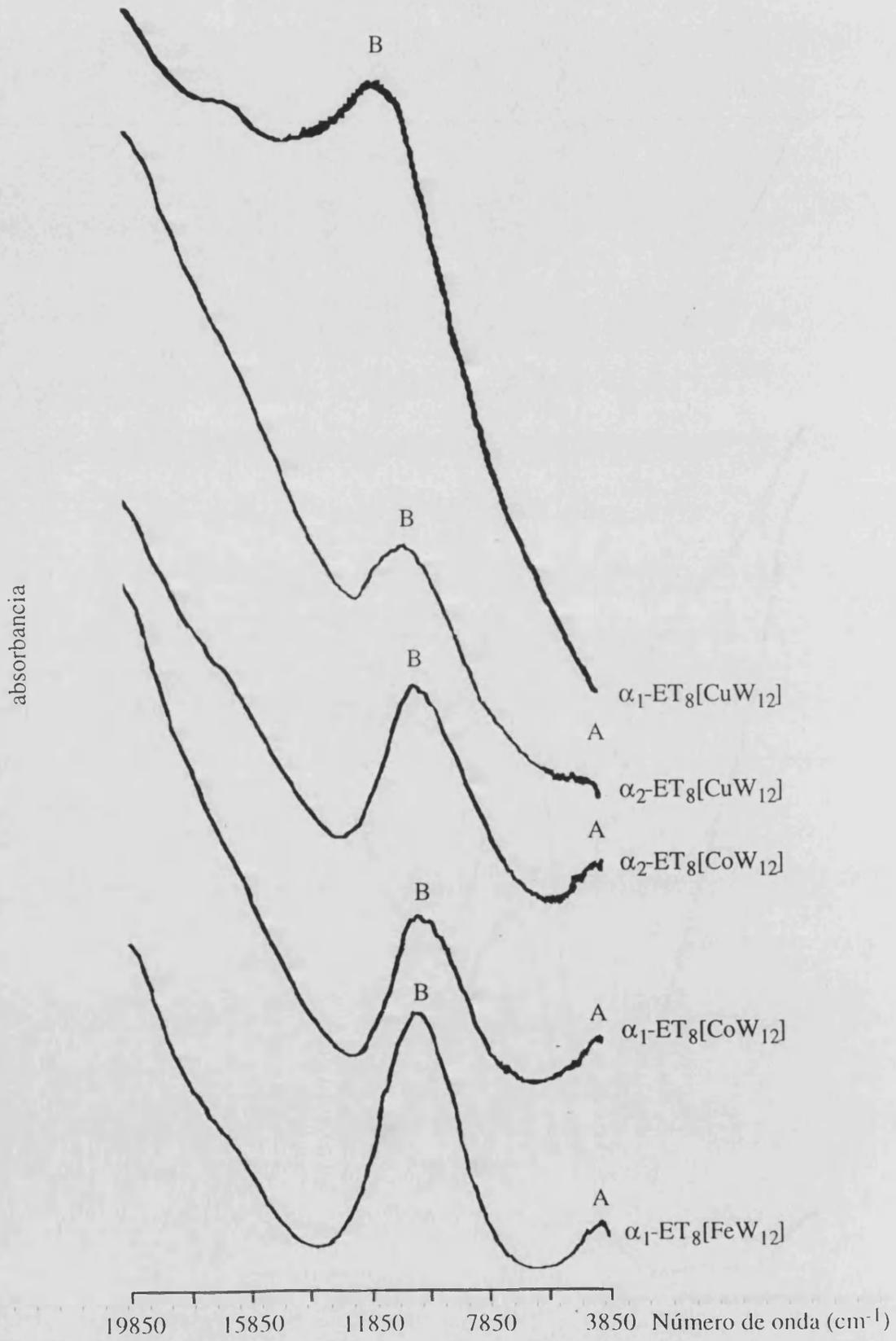
integración de la señal de R.S.E. no permite obtener la susceptibilidad de spin ya que la señal que observamos en R.S.E. es una suma de la señal de los electrones de conducción de los radicales orgánicos más la(s) señal(es) provenientes del centro metálico que se halla en el anión. Además, la posibilidad de existencia de algún tipo de acoplamiento (ferro o antiferromagnético) entre ambos tipos de subredes (la conductora y la magnética), hacen que un susceptómetro para la realización de medidas de magnetismo estático sea una herramienta muy útil.

ANEXO V
ESPECTROS UV-VIS, IR Y RAMAN DE LAS SALES
RADICALES Y PRECURSORAS DEL CAPÍTULO I

ESPECTROS UV-vis DE LAS SALES α_1 y α_2 -ET₈[XW₁₂O₄₀]



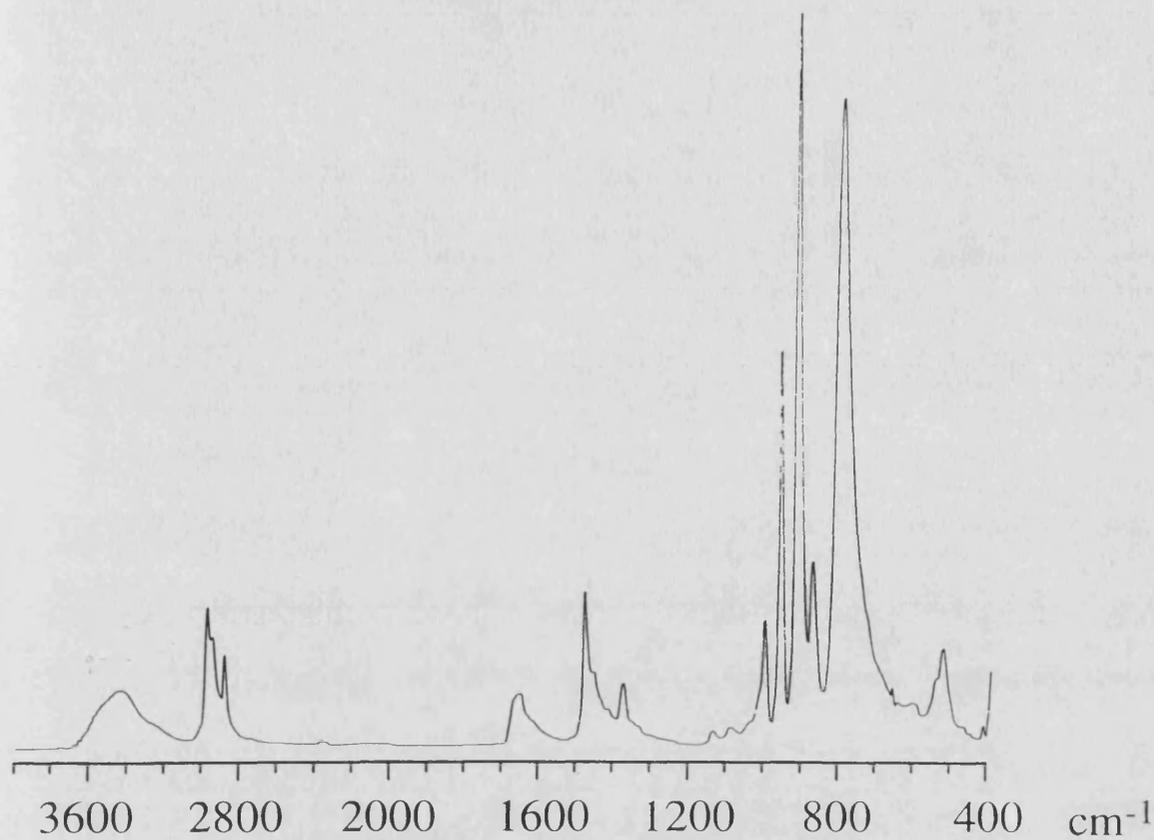
Espectros UV-vis de las sales α_1 y α_2 -ET₈[XW₁₂] (X = Si^{IV}, 2H⁺ y B^{III}).



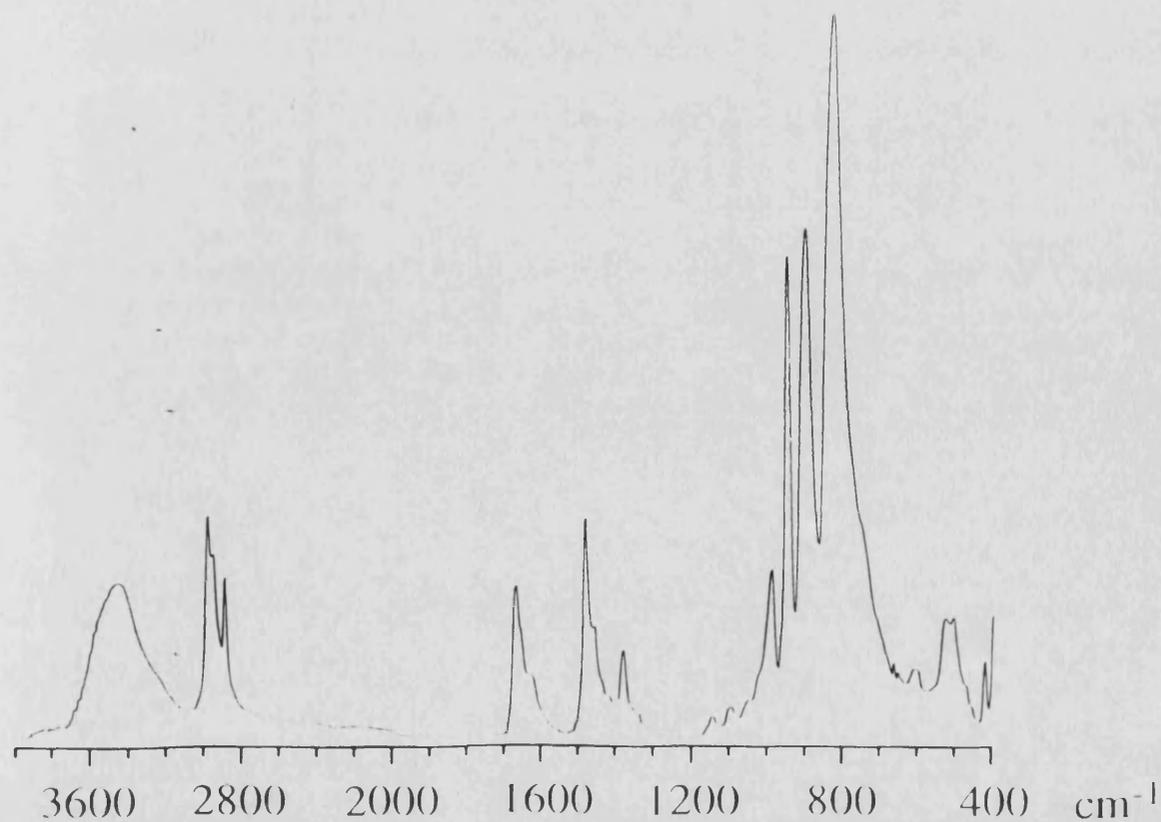
Espectros UV-vis de las sales α_1 y α_2 -ET₈[XW₁₂] (X = Cu^{II}, Co^{II} y Fe^{III}).

ESPECTROS I.R. DE LAS SALES PRECURSORAS $\text{TBA}_4\text{H}_n[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$

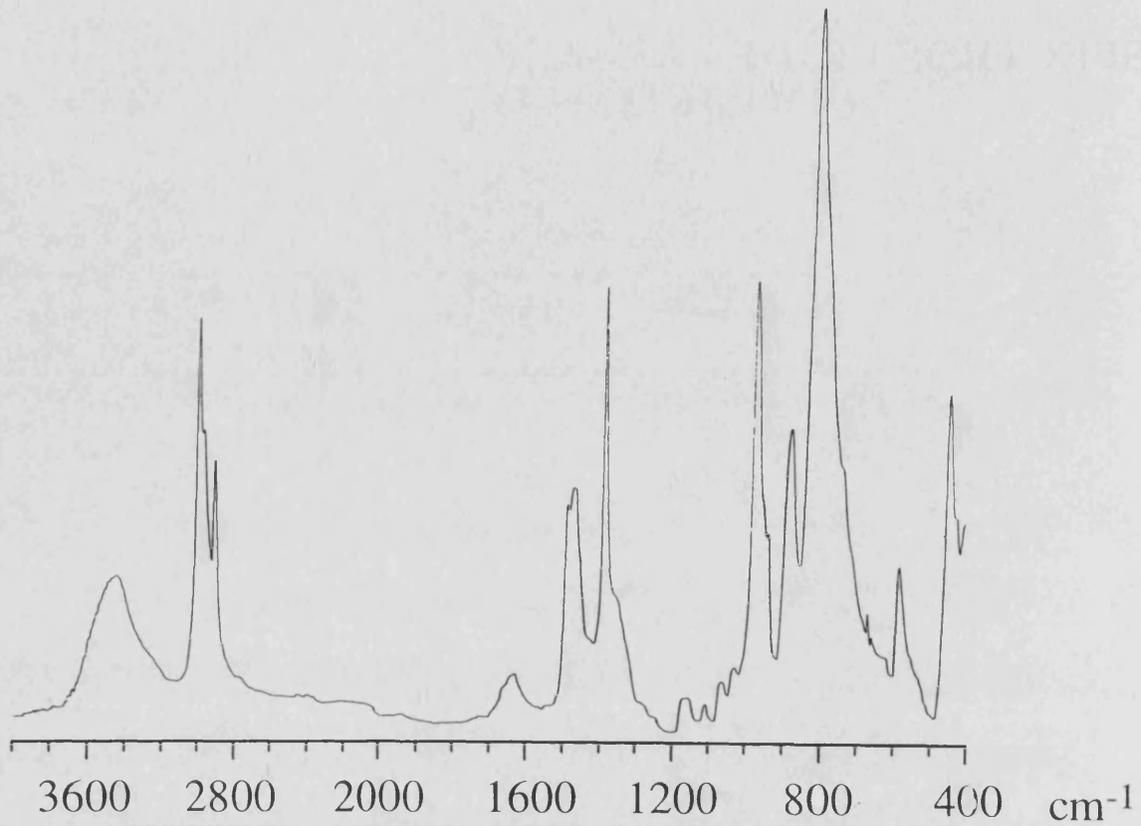
absorbancia

Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.

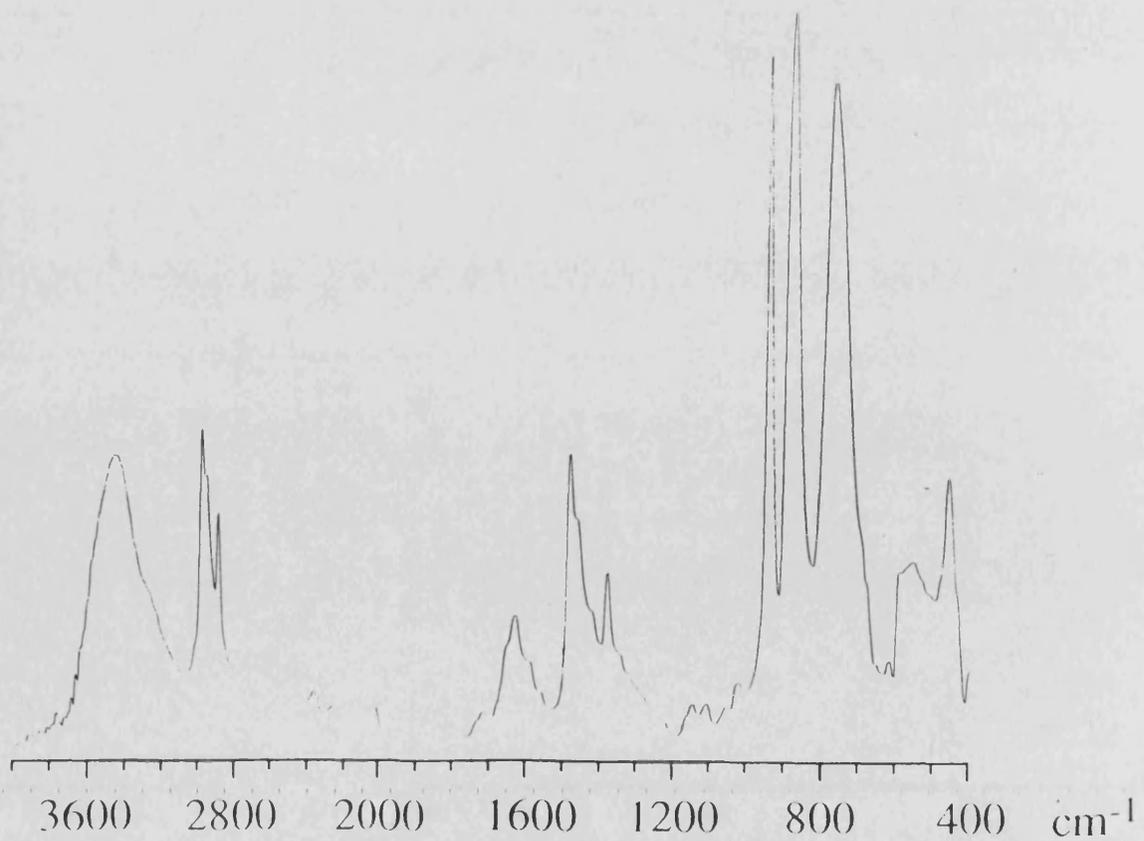
absorbancia

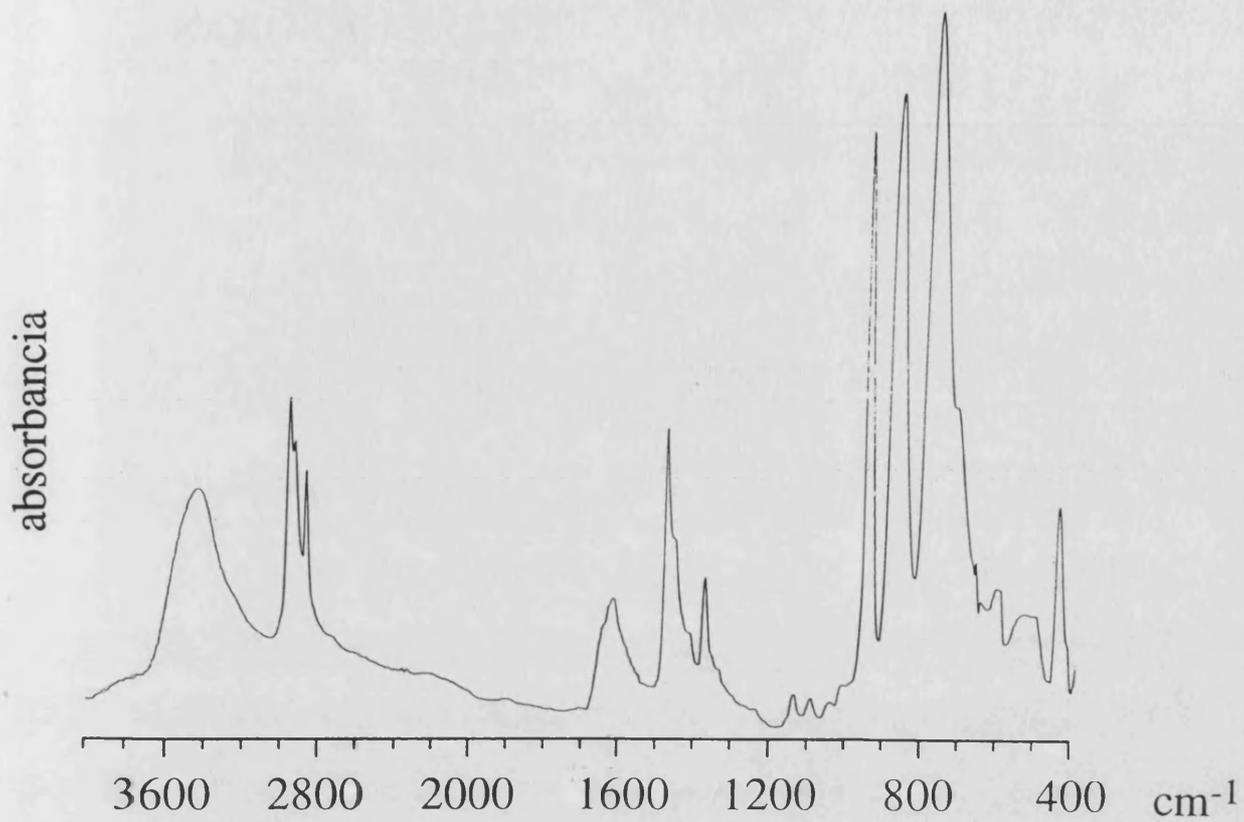
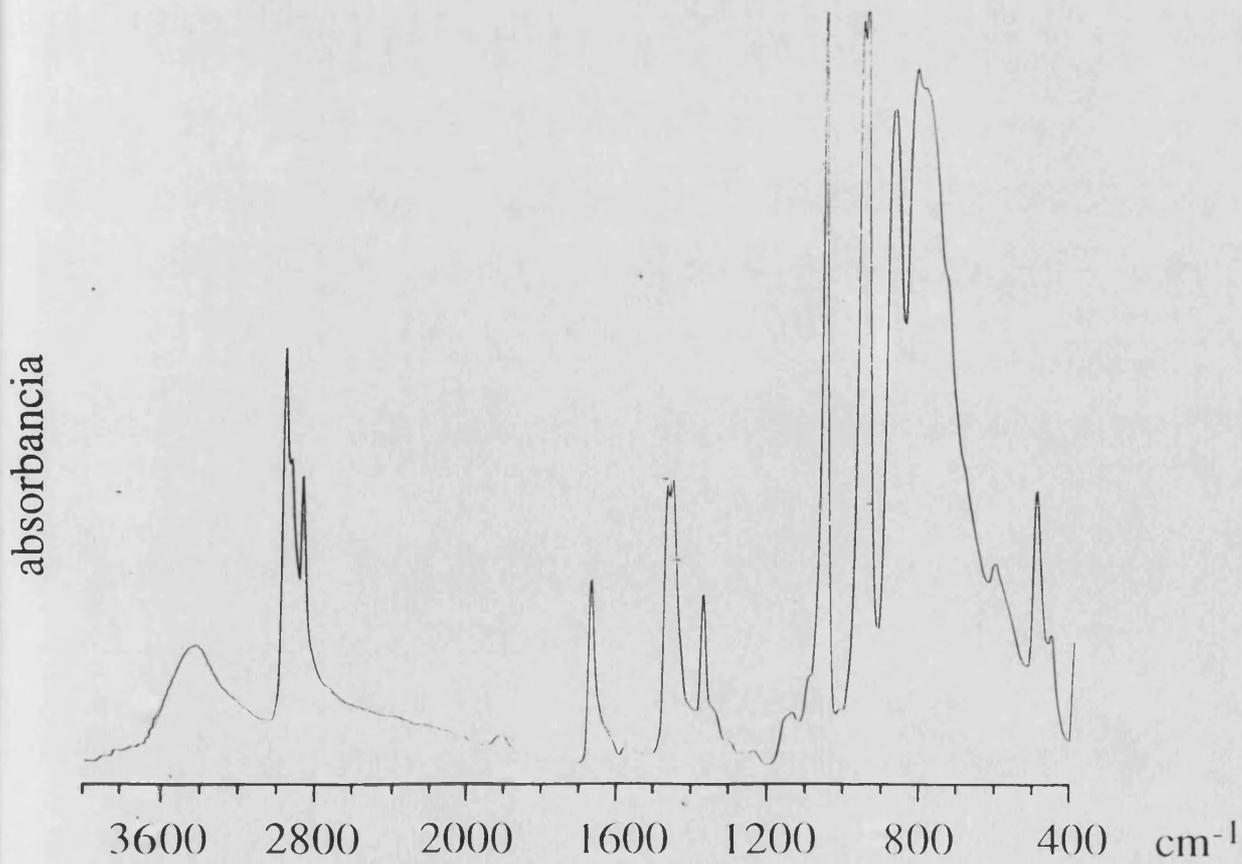
Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.

absorbancia

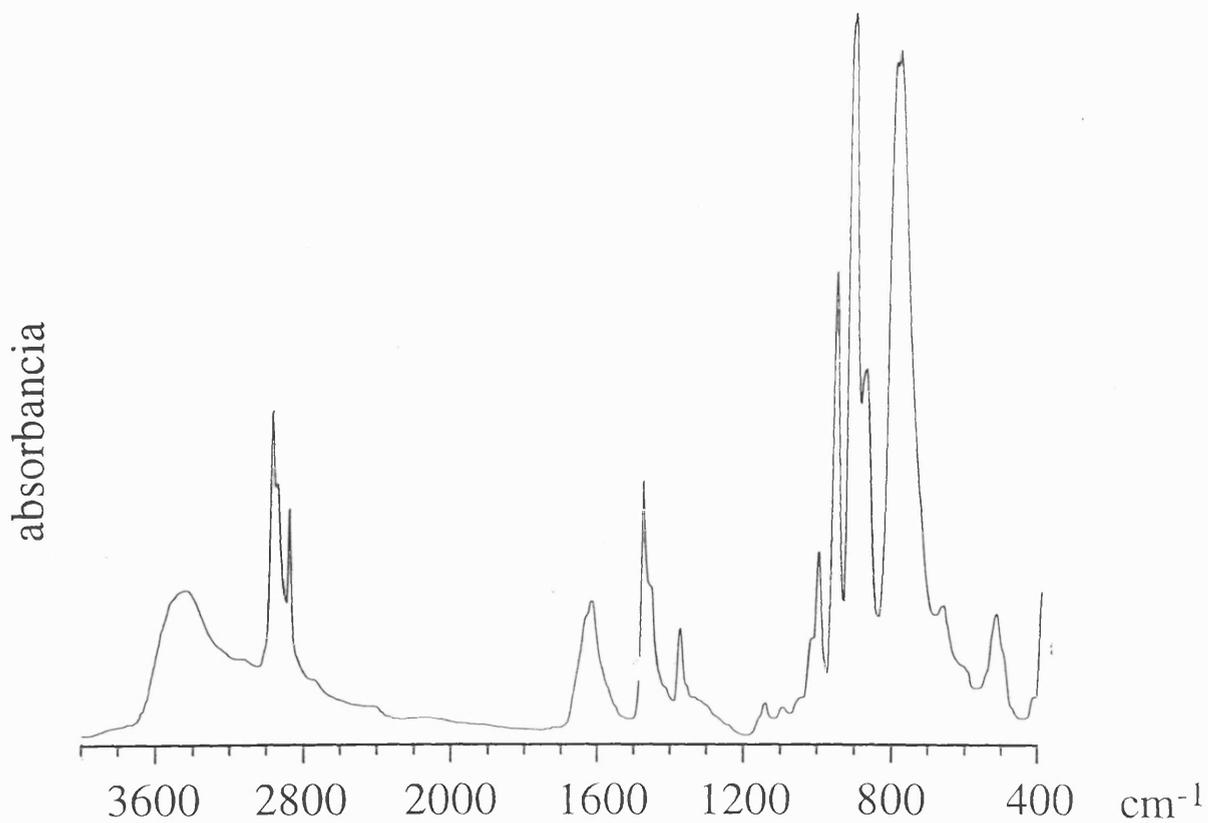
Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.

absorbancia

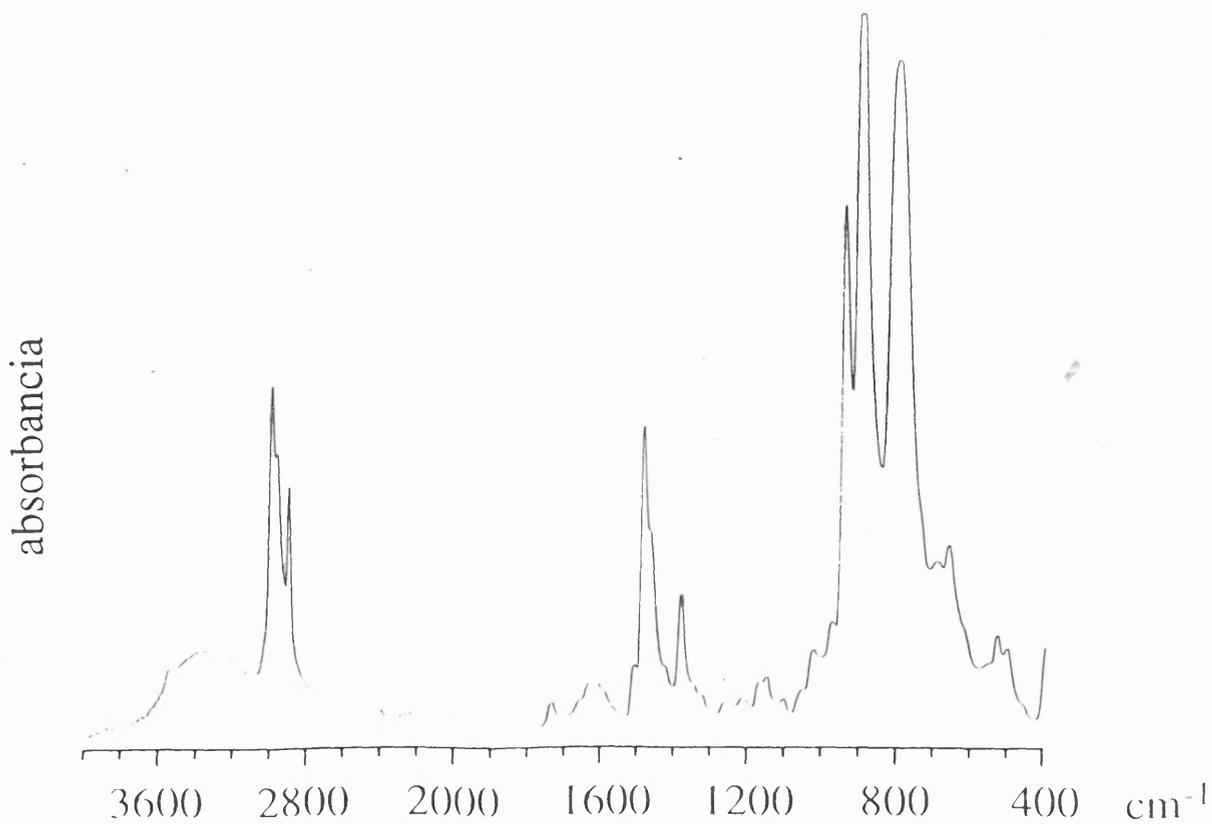
Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.

Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{FeW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.

ESPECTROS I.R. DE LAS SALES PRECURSORAS
 $\text{TBA}_4\text{H}_n[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]$

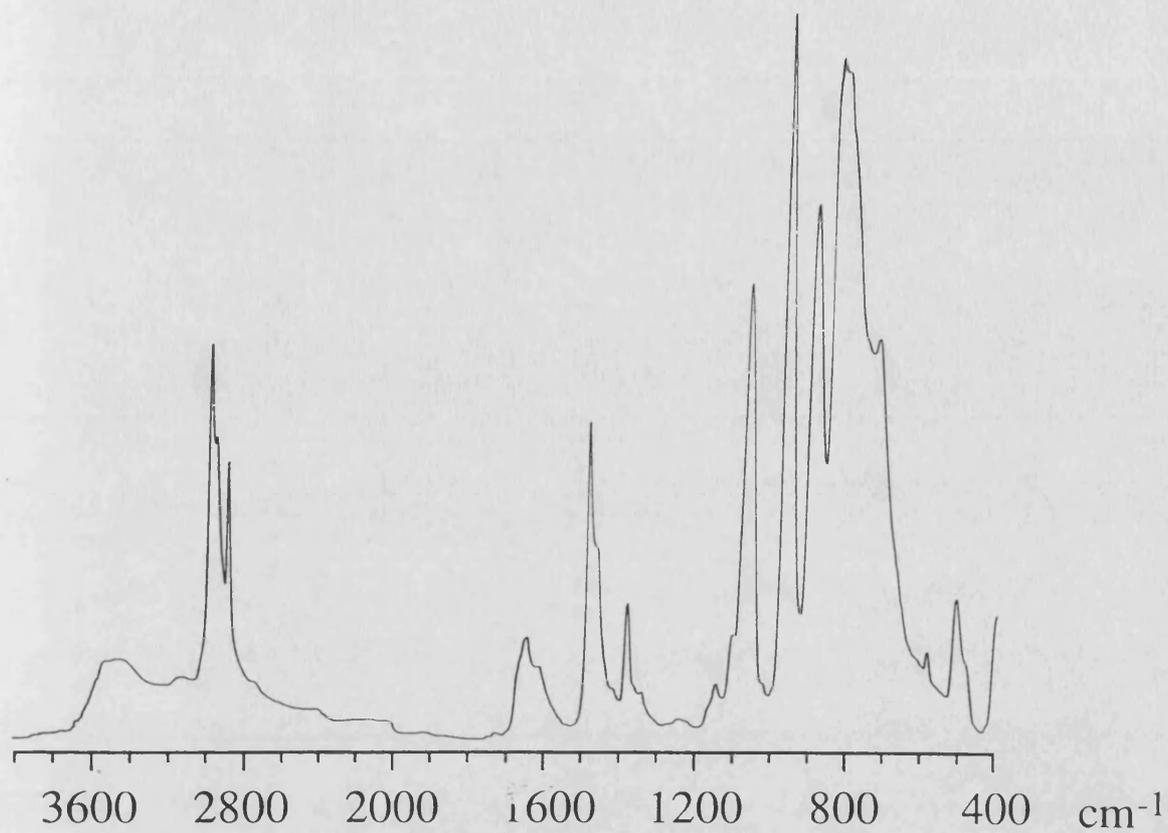


Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.

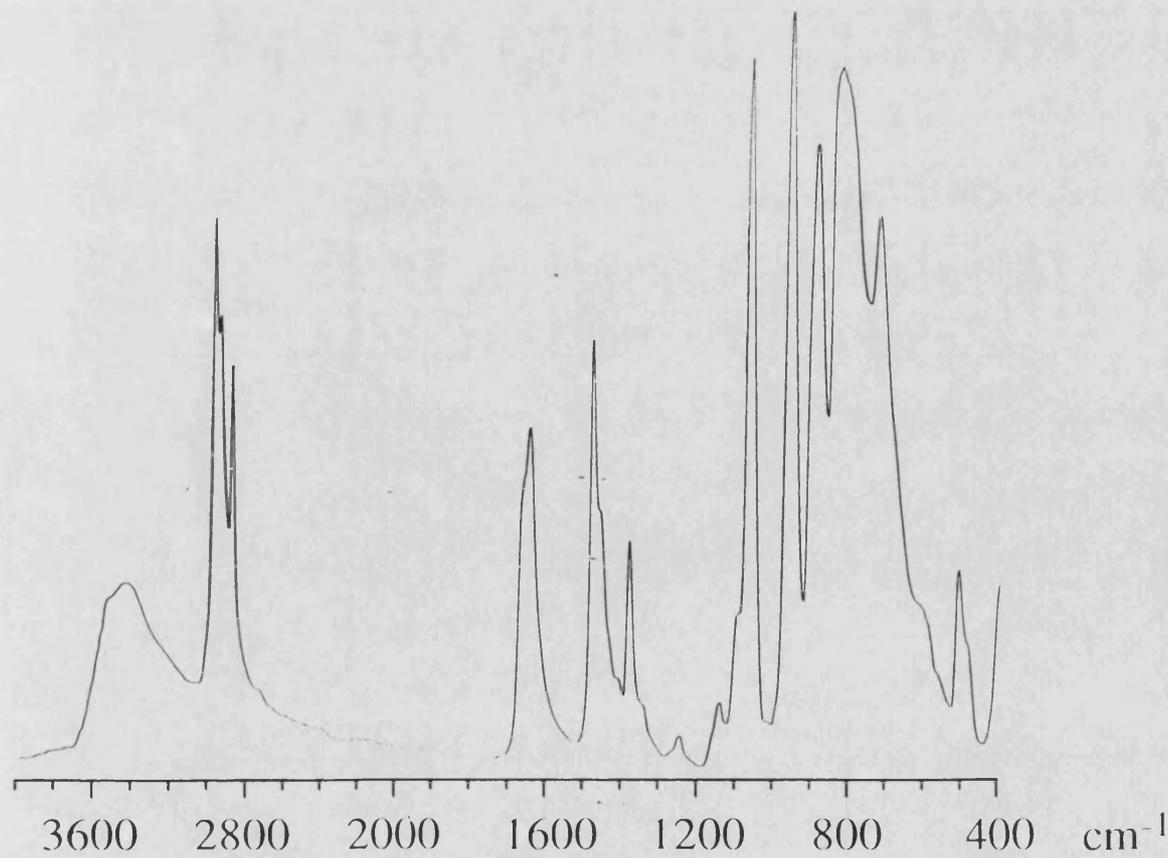


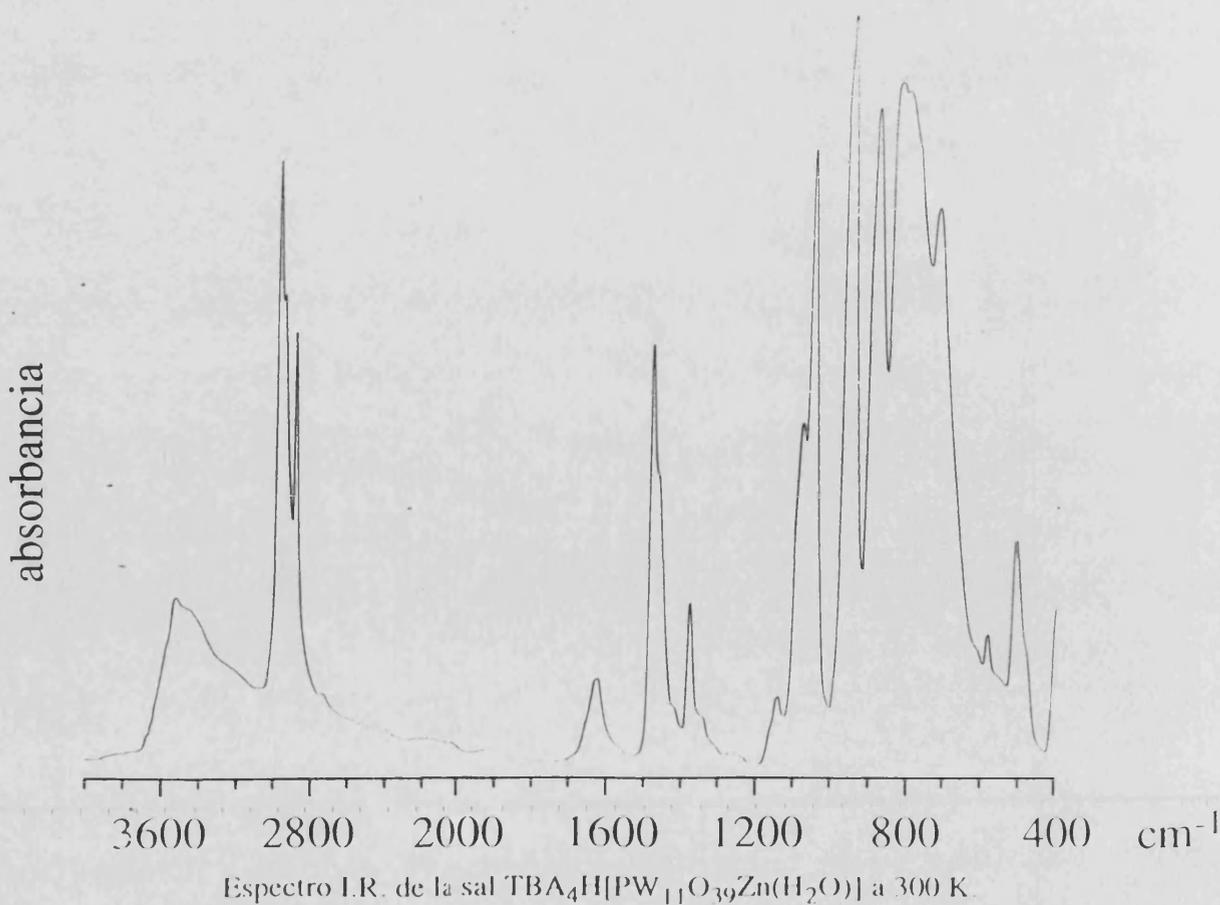
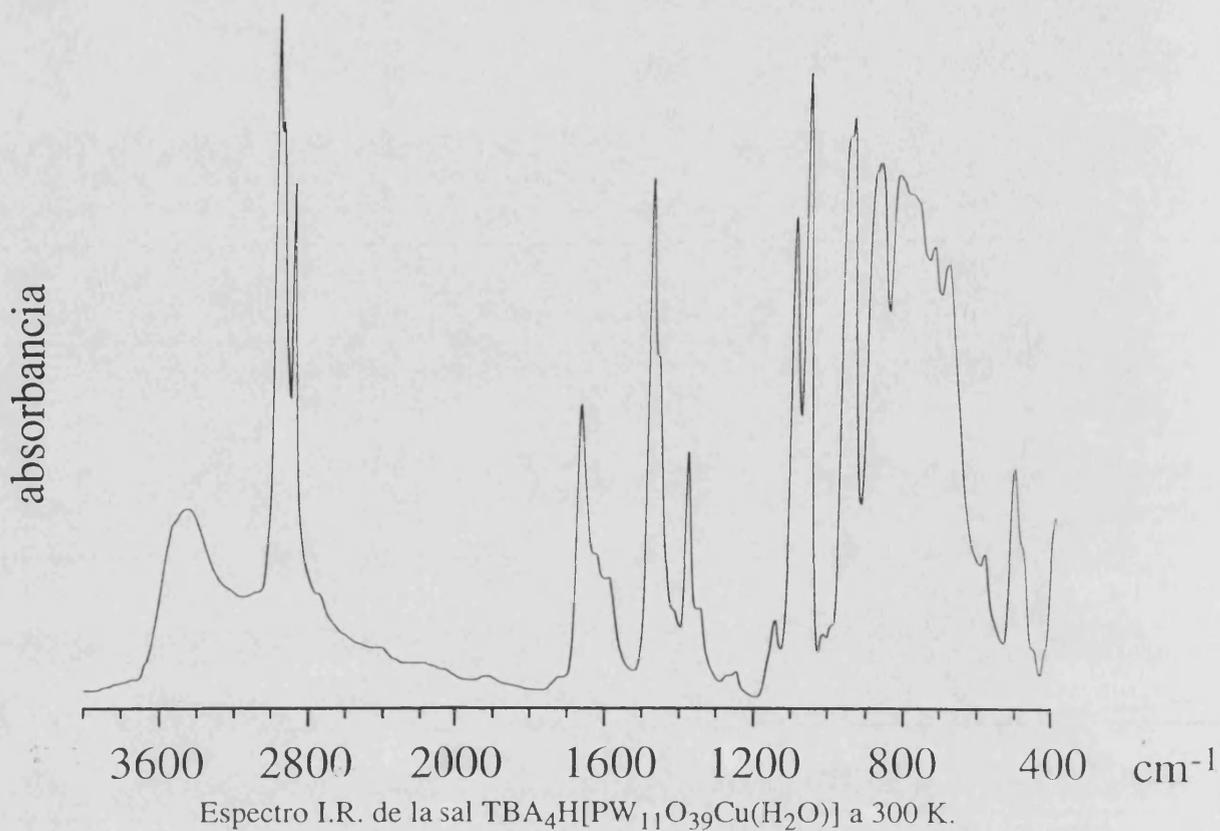
Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.

absorbancia

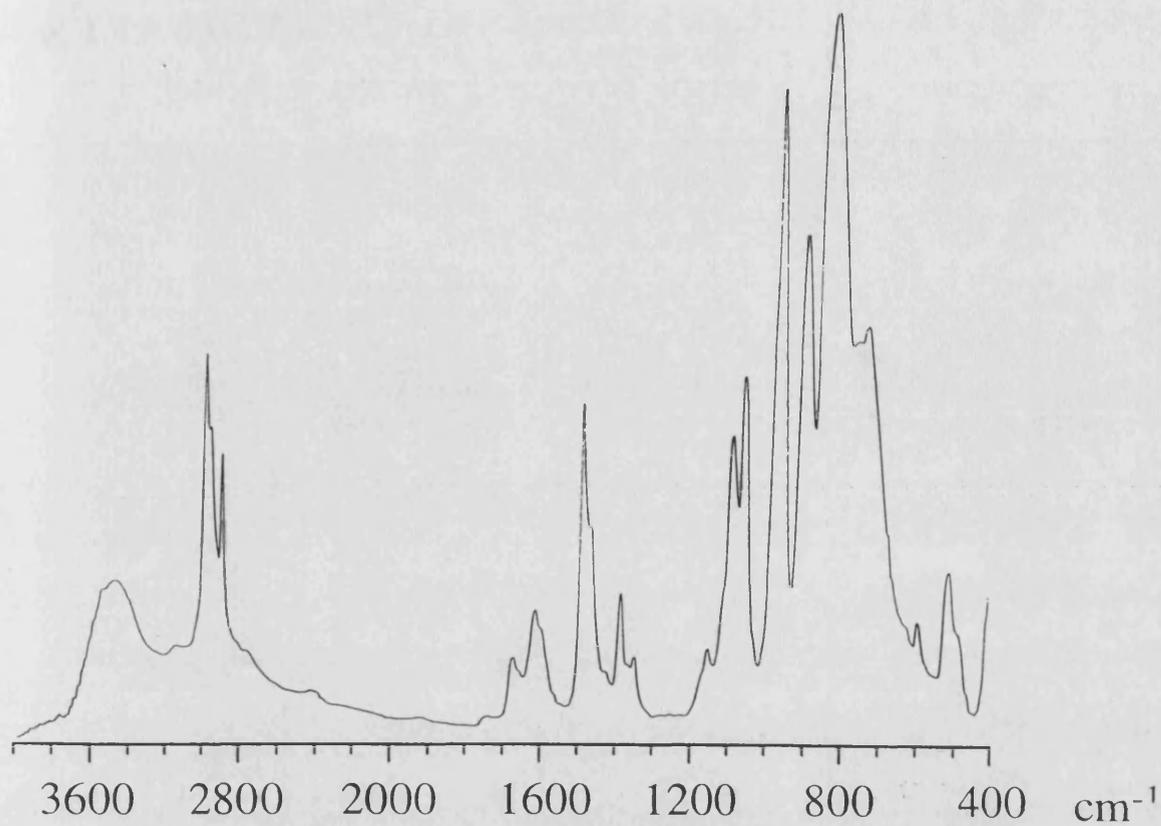
Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.

absorbancia

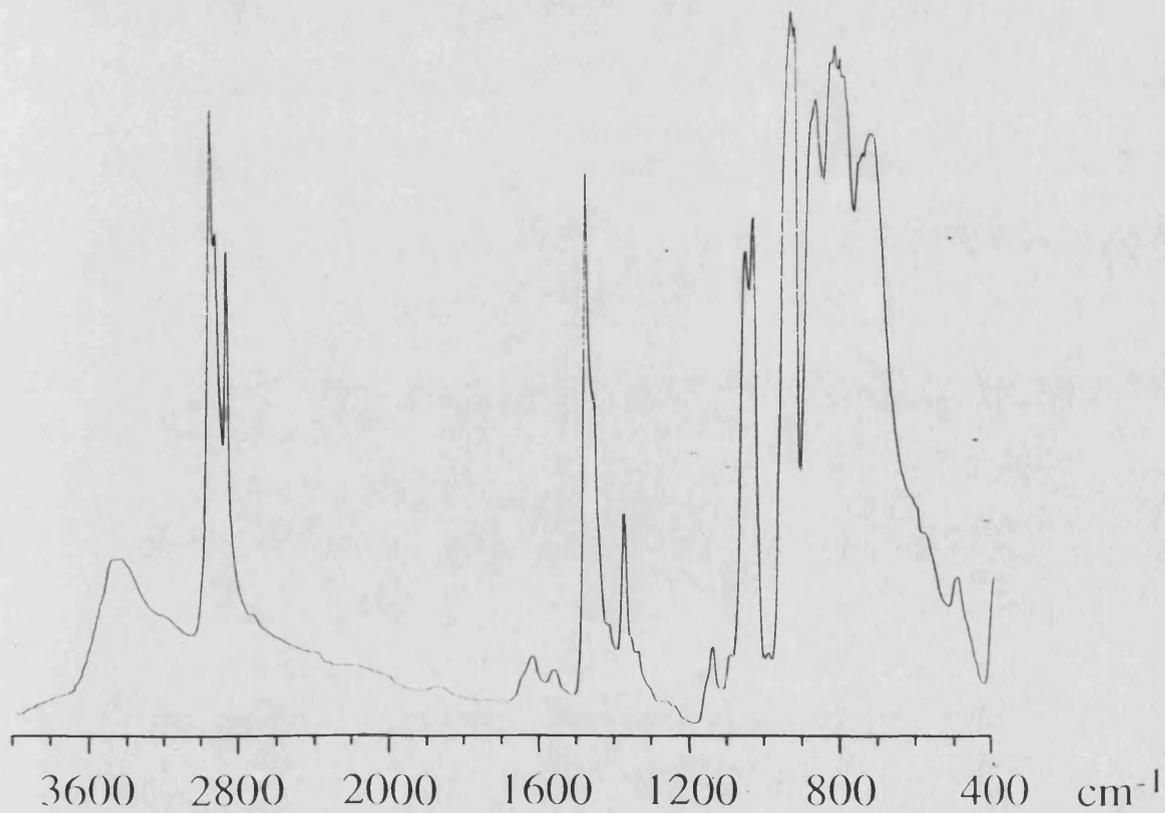
Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



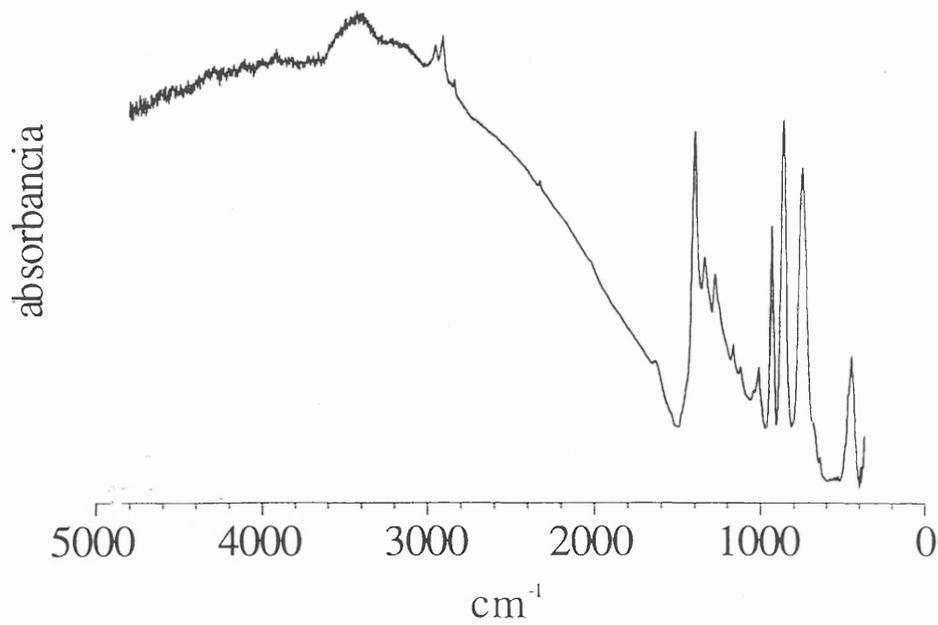
absorbancia

Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.

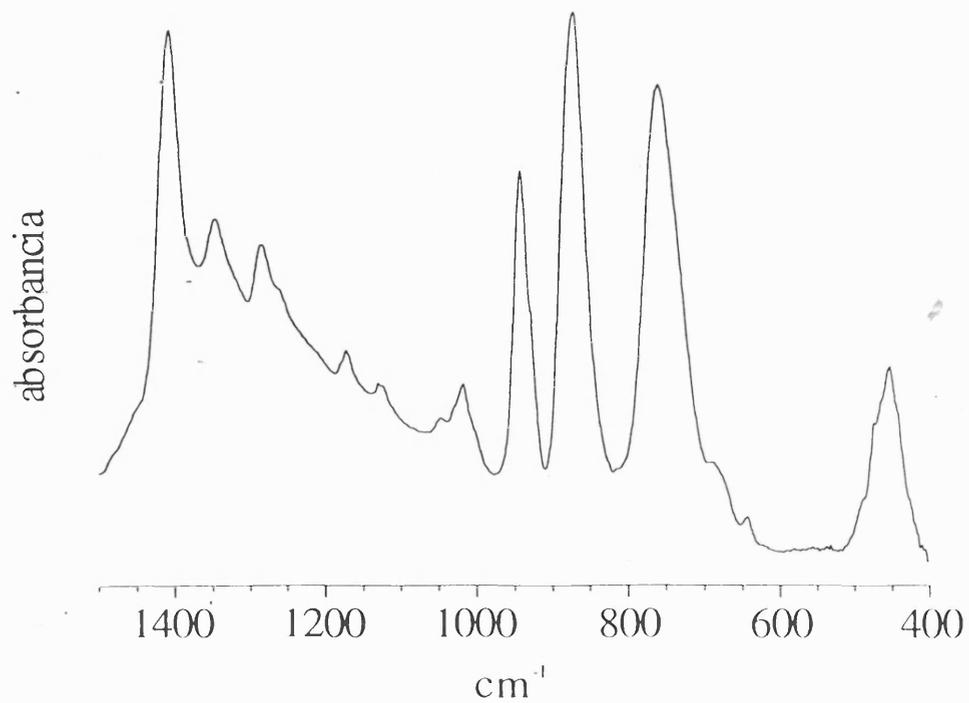
absorbancia

Espectro I.R. de la sal $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.

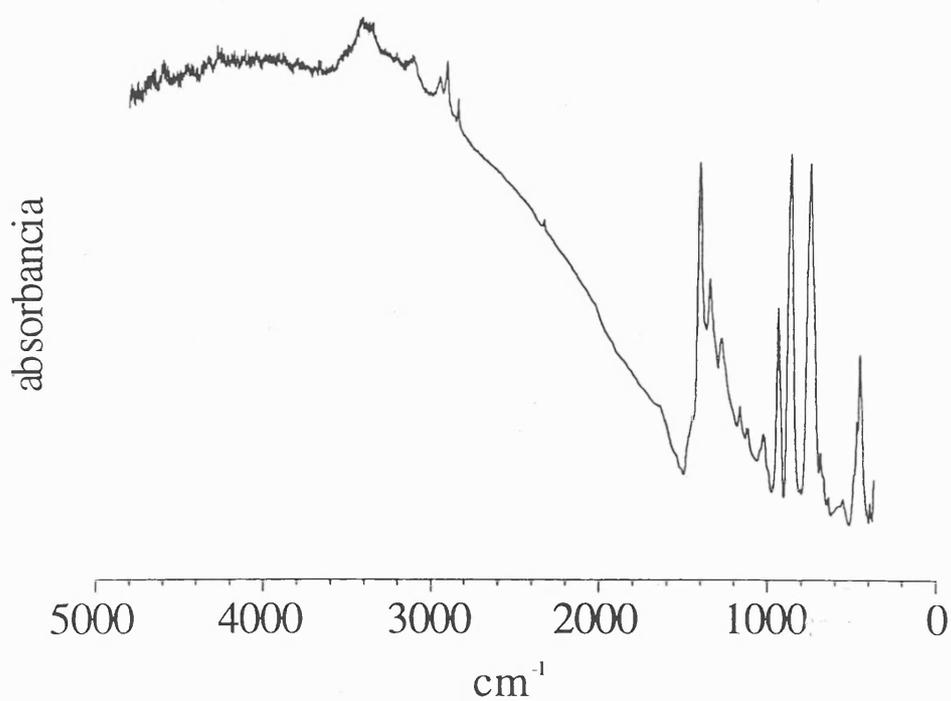
ESPECTROS I.R. DE LAS SALES RADICALES $\alpha 1$ y $\alpha 2$ - $\text{ET}_8[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$



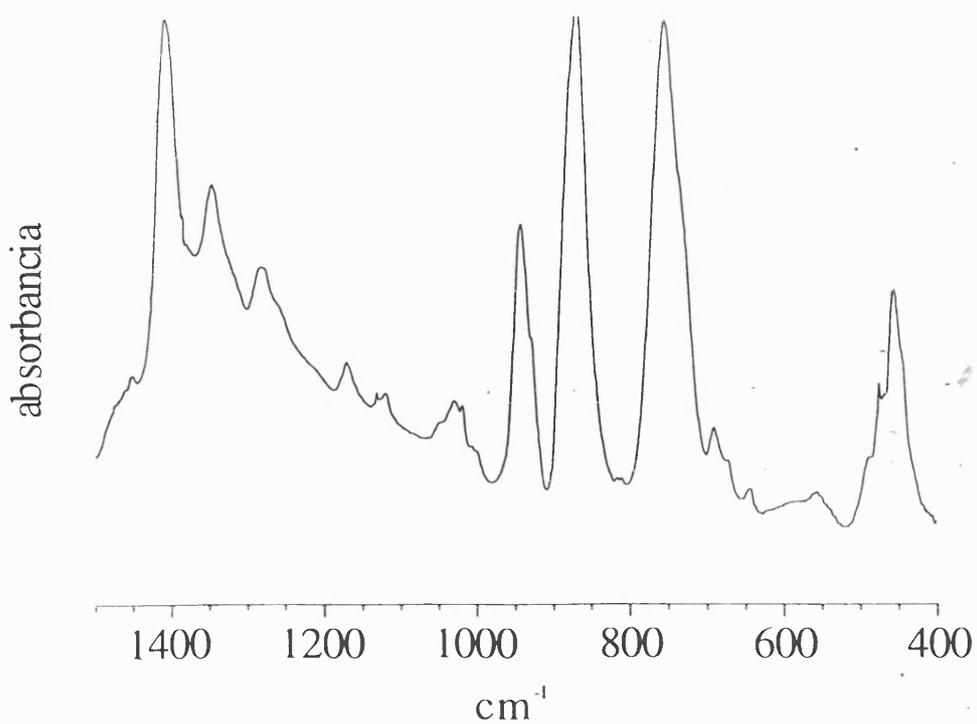
Espectro I.R. de la sal $\alpha 1$ - $\text{ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



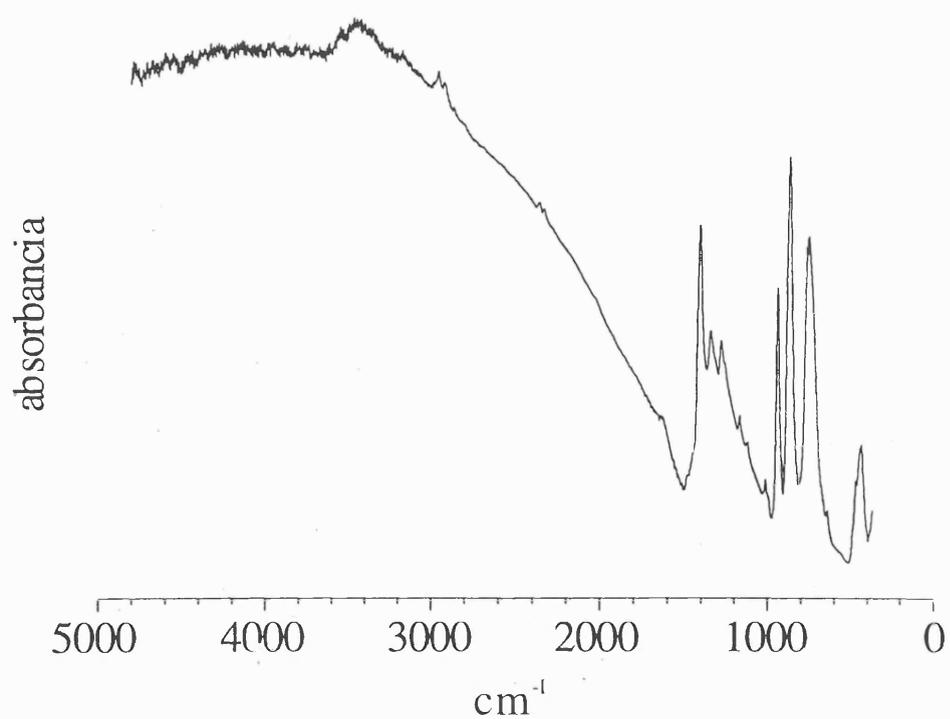
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 1$ - $\text{ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



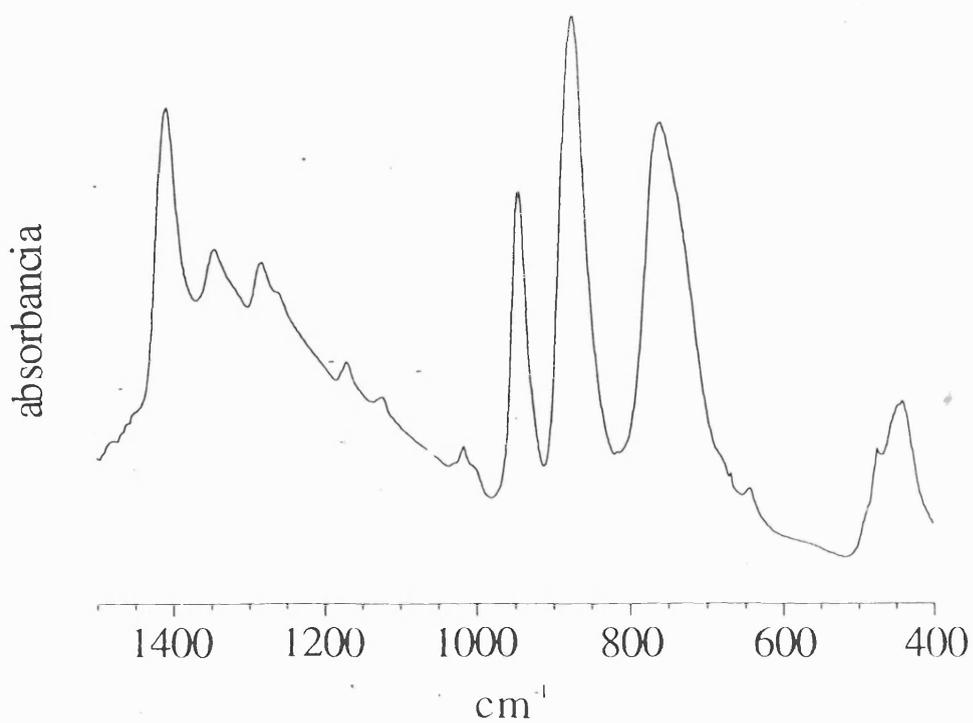
Espectro I.R. de la sal $\alpha 1$ -ET₈[CoW₁₂O₄₀] a 12 K.



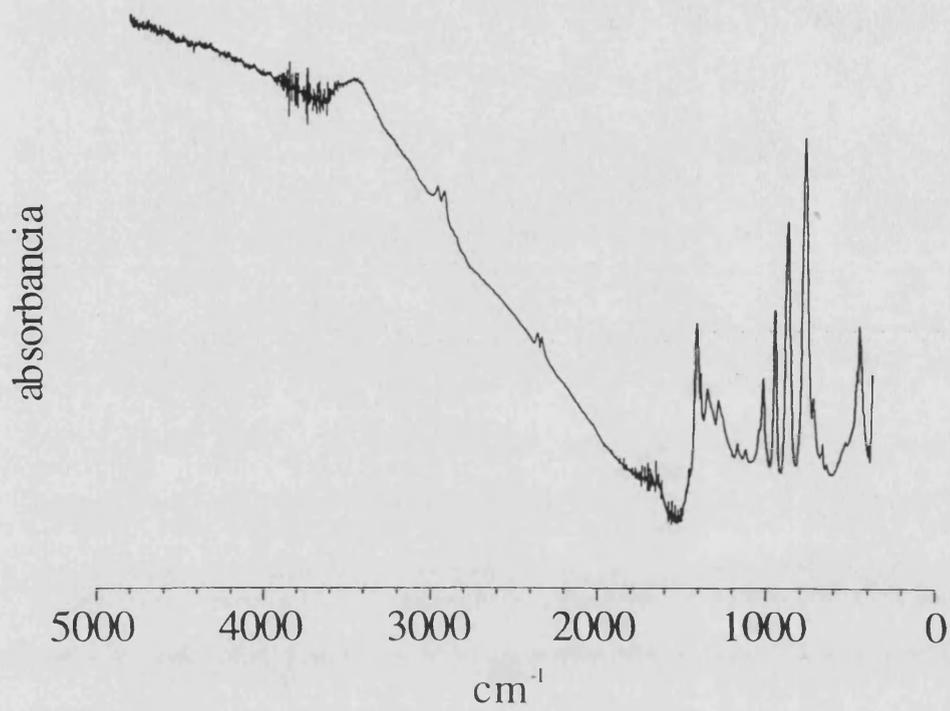
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 1$ -ET₈[CoW₁₂O₄₀] a 12 K.



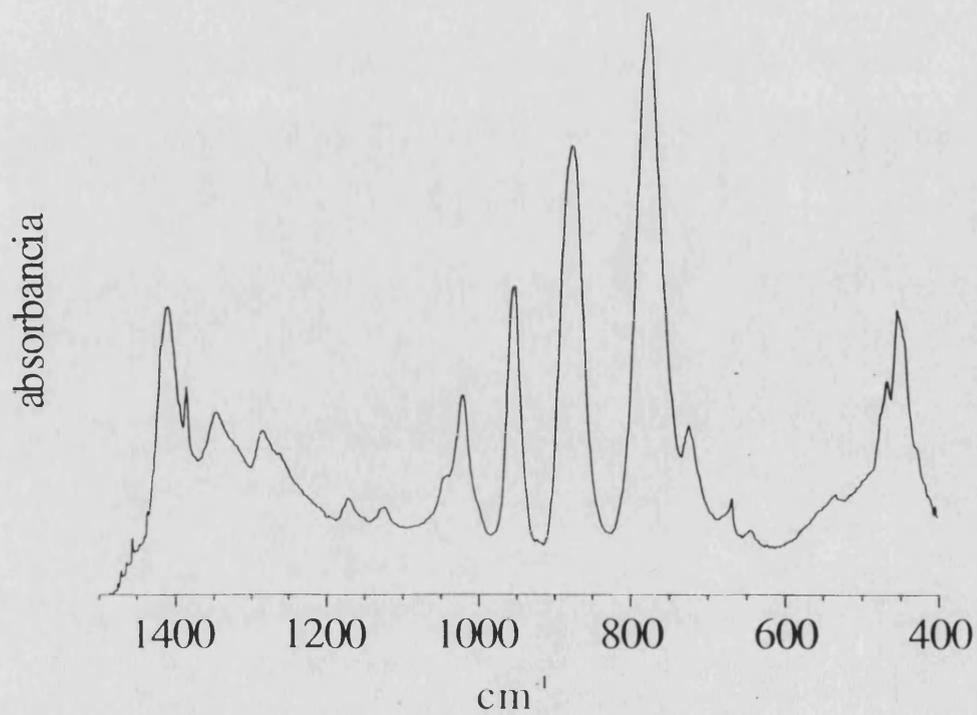
Espectro I.R. de la sal α 1- $\text{ET}_8[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



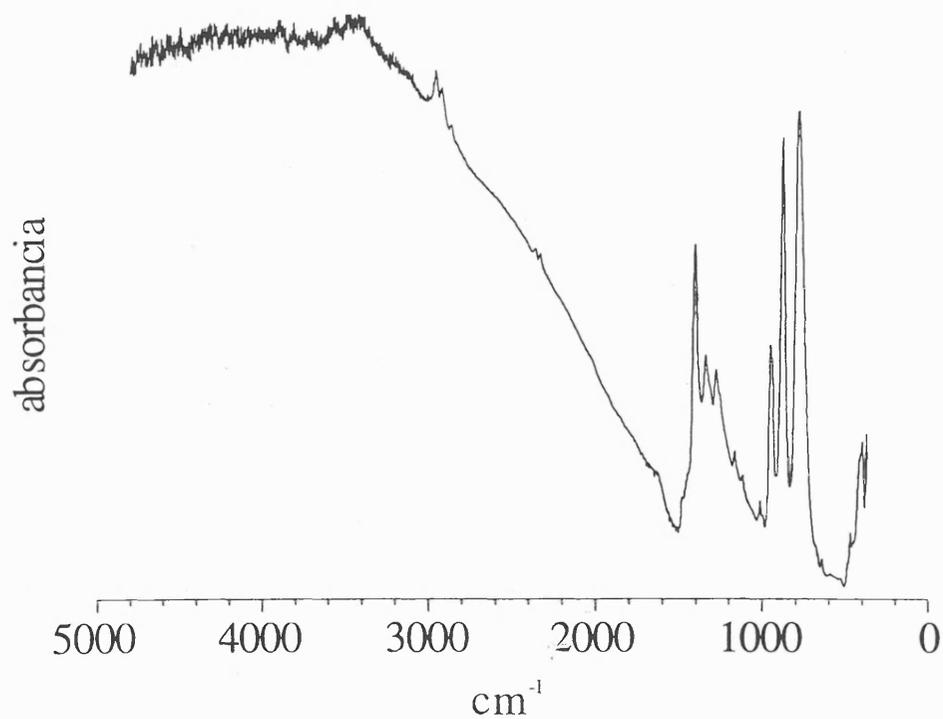
Ampliación del espectro I.R. de la sal α 1- $\text{ET}_8[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]$.



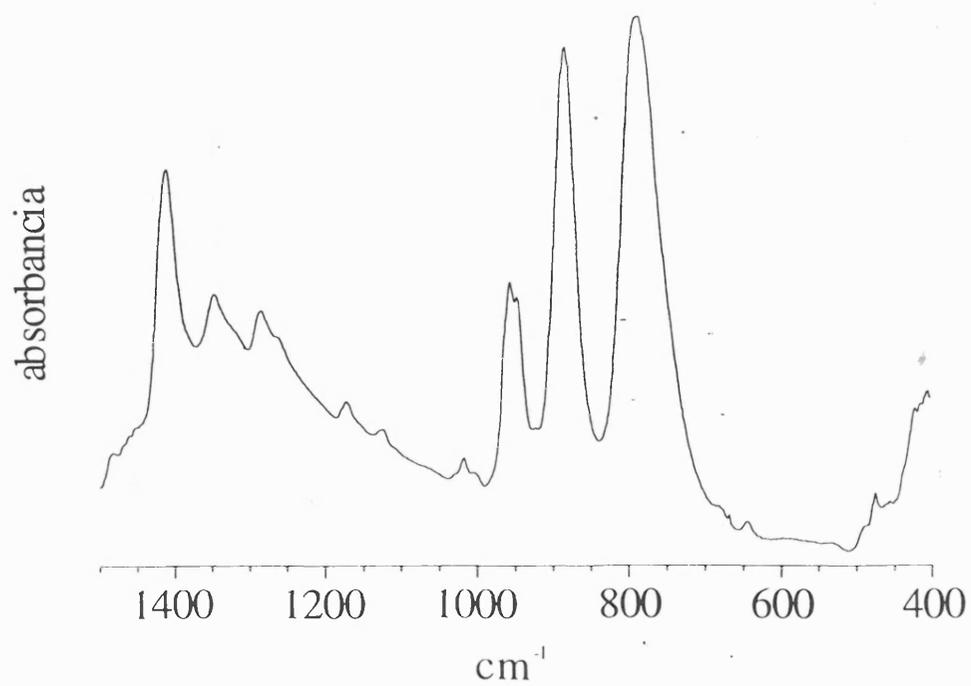
Espectro I.R. de la sal α 1-ET₈[FeW₁₂O₄₀] a 300 K.



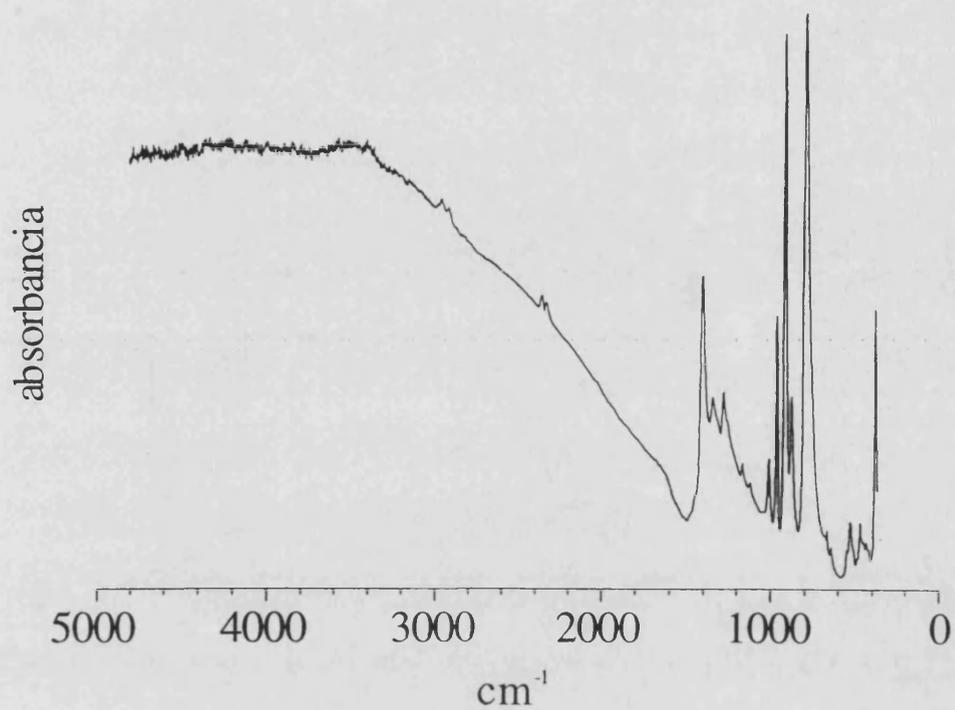
Ampliación del espectro I.R. de la sal α 1-ET₈[FeW₁₂O₄₀].



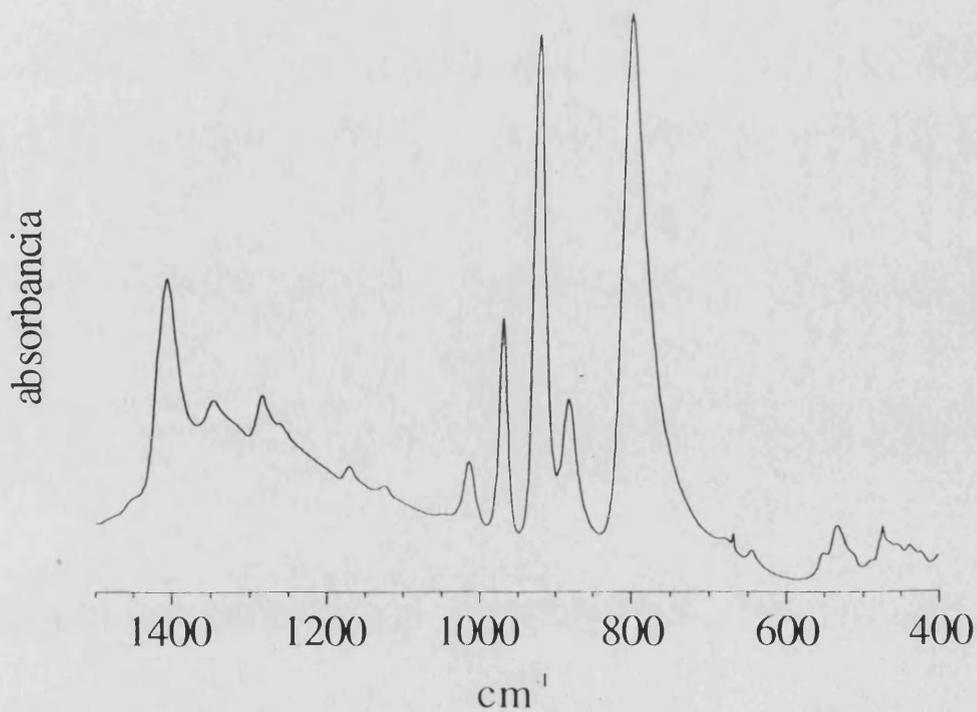
Espectro I.R. de la sal $\alpha 1\text{-ET}_8\text{[H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{]}$ a 300 K.



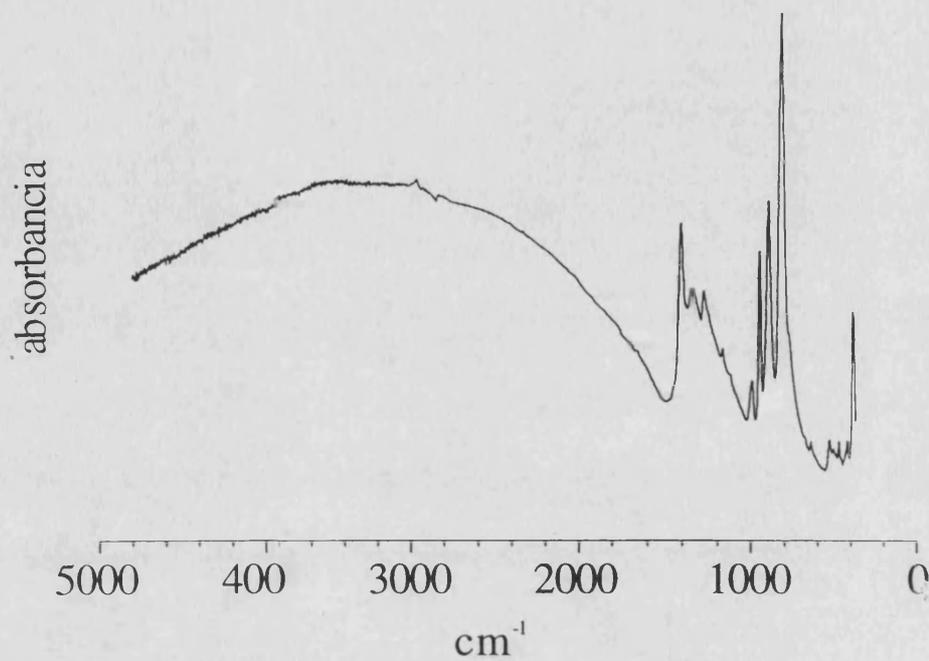
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 1\text{-ET}_8\text{[H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{]}$.



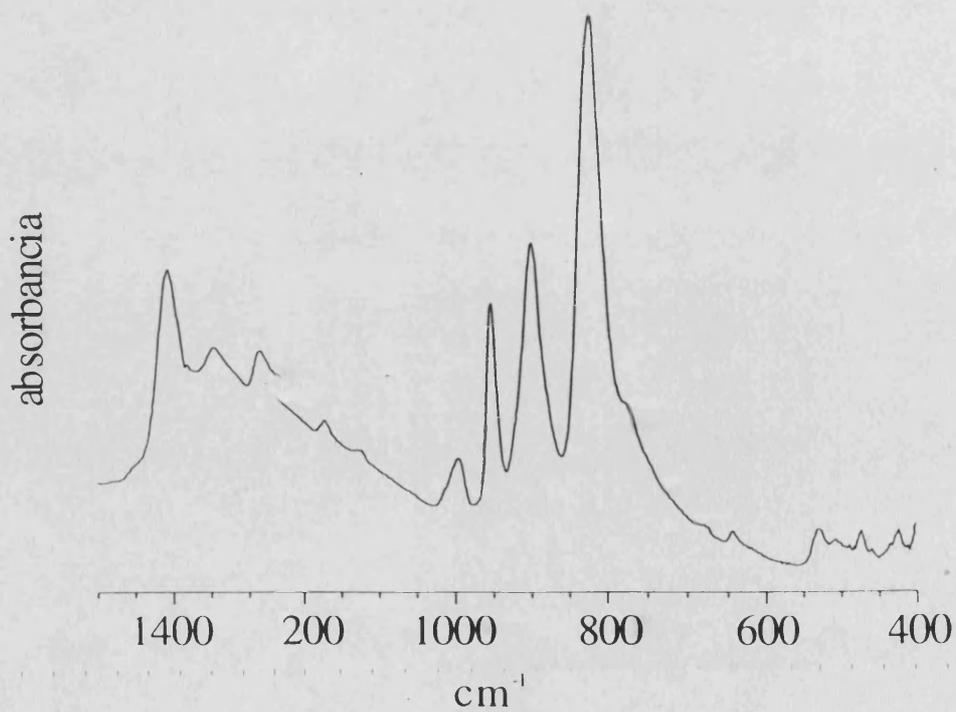
Espectro I.R. de la sal $\alpha 1\text{-ET}_8[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



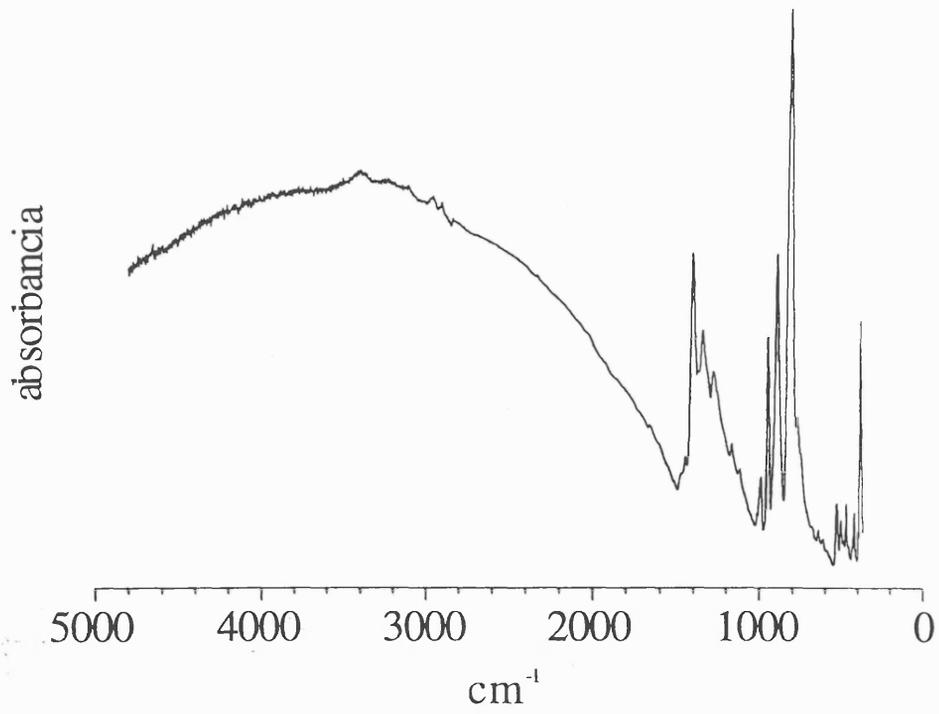
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 1\text{-ET}_8[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.



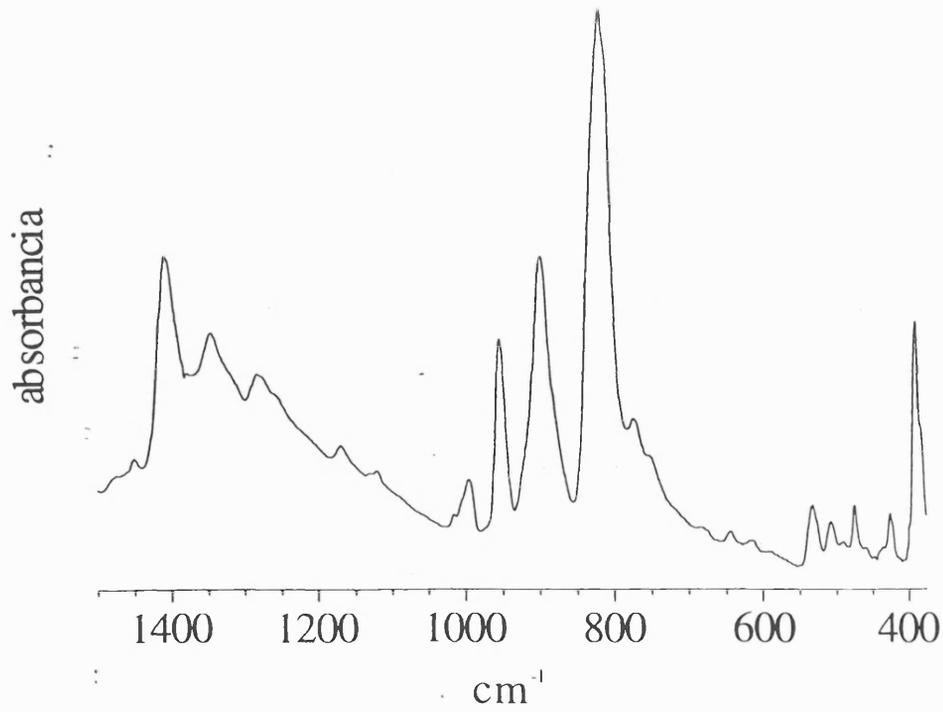
Espectro R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



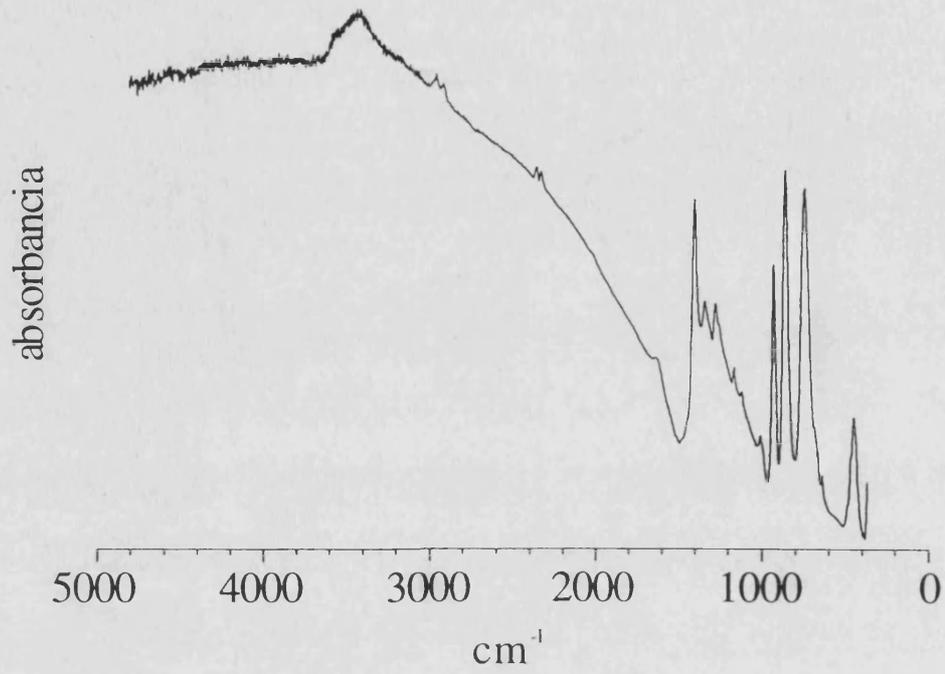
Ampliación del pectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



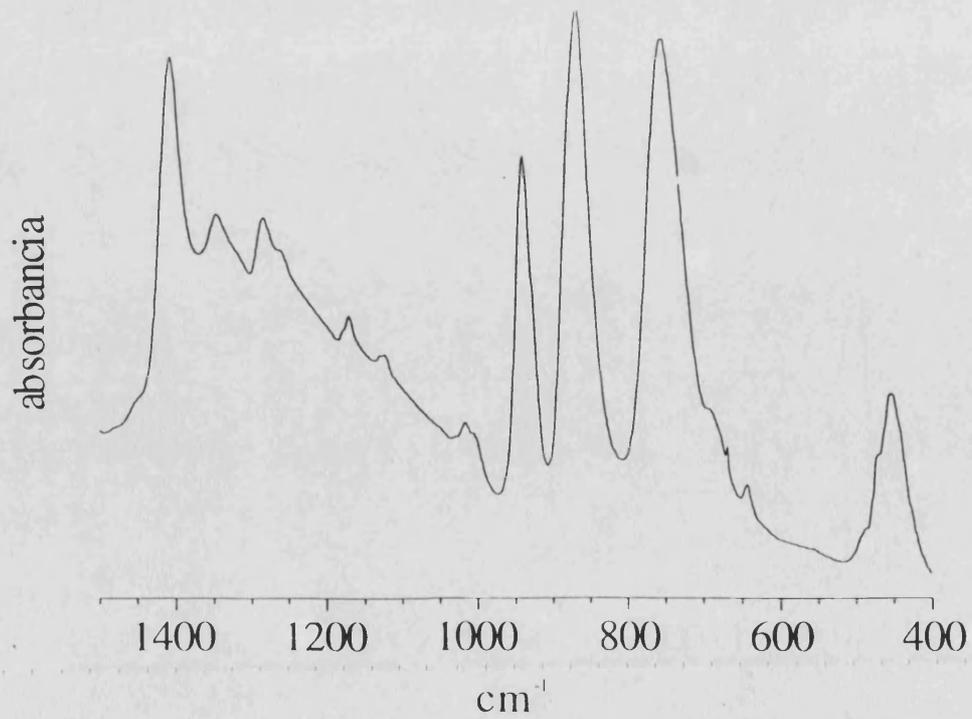
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 12 K.



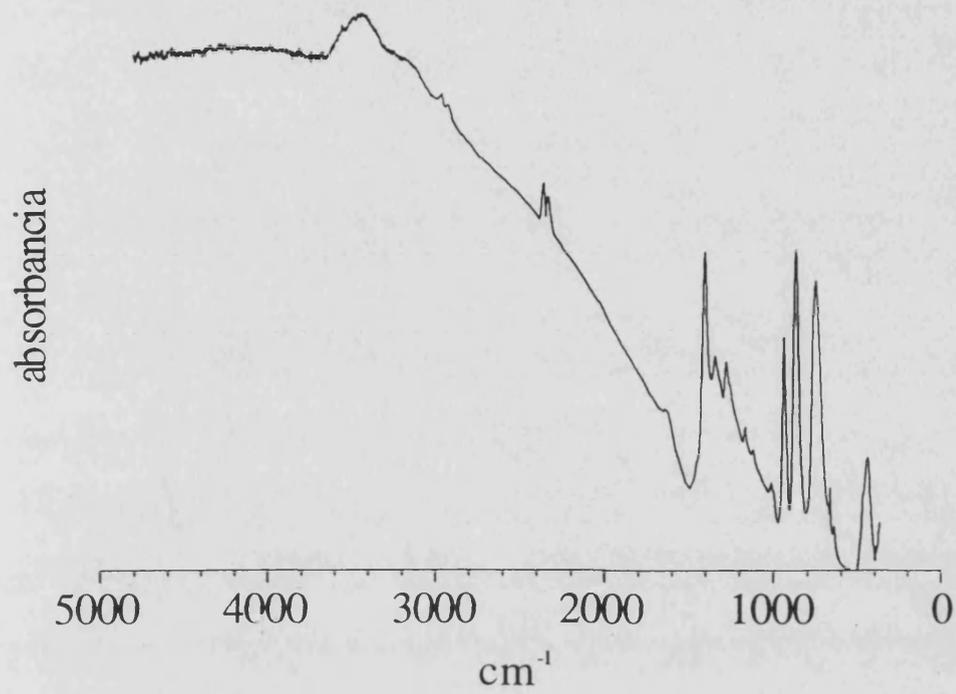
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 12 K.



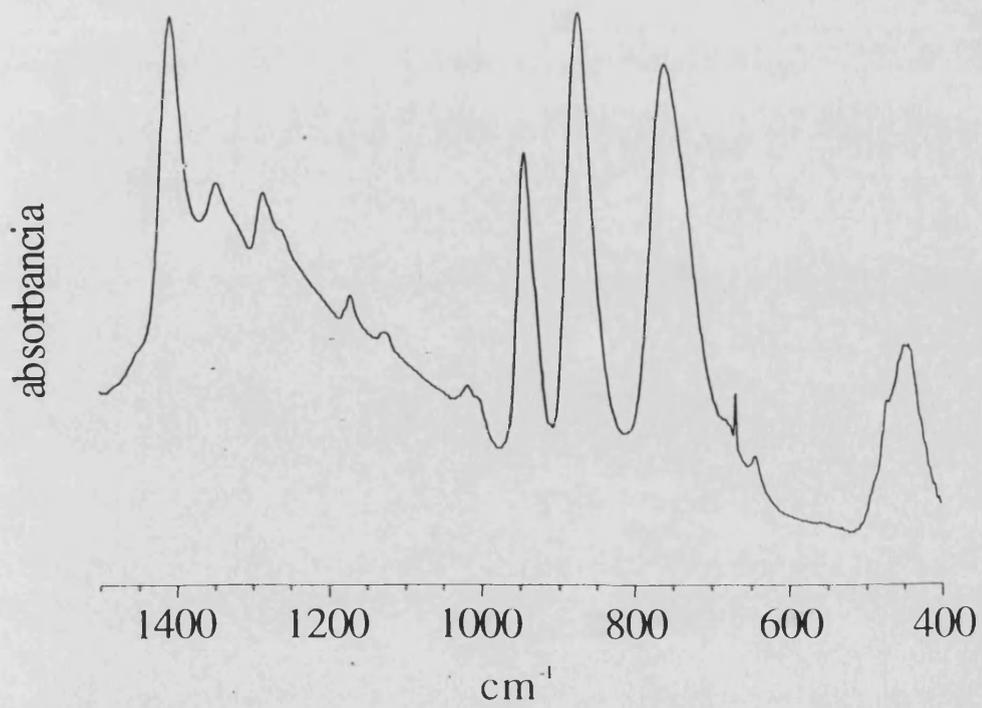
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



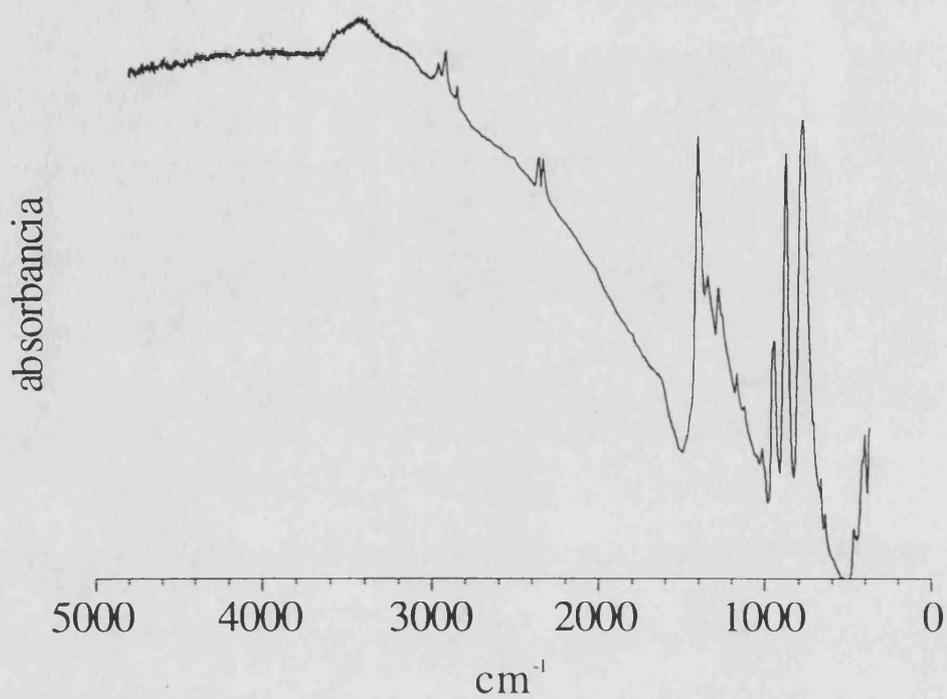
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$.



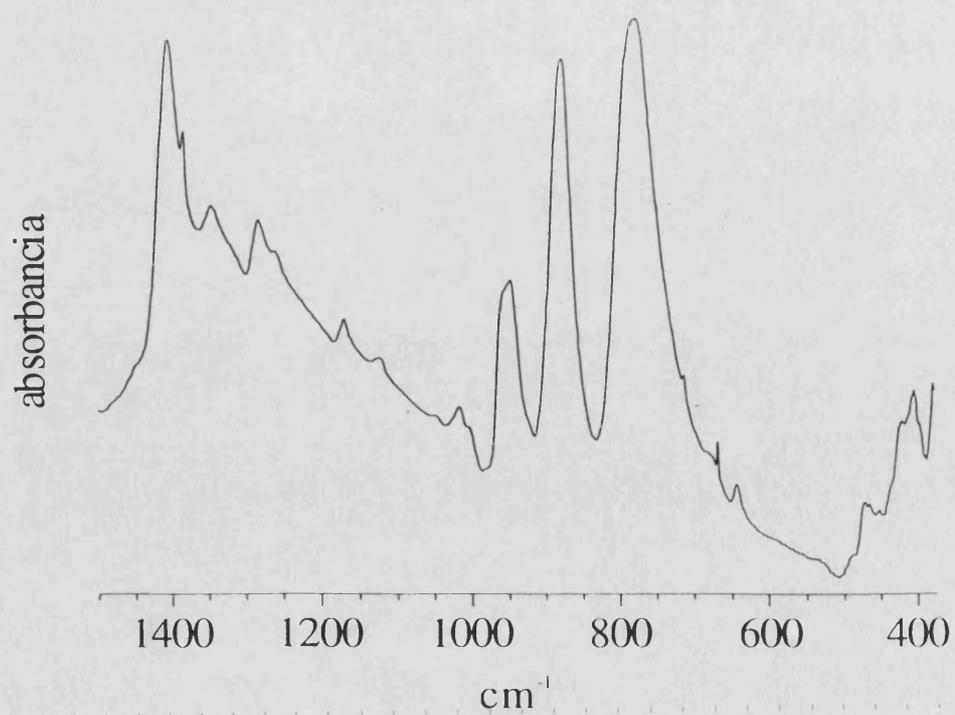
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.



Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]$.

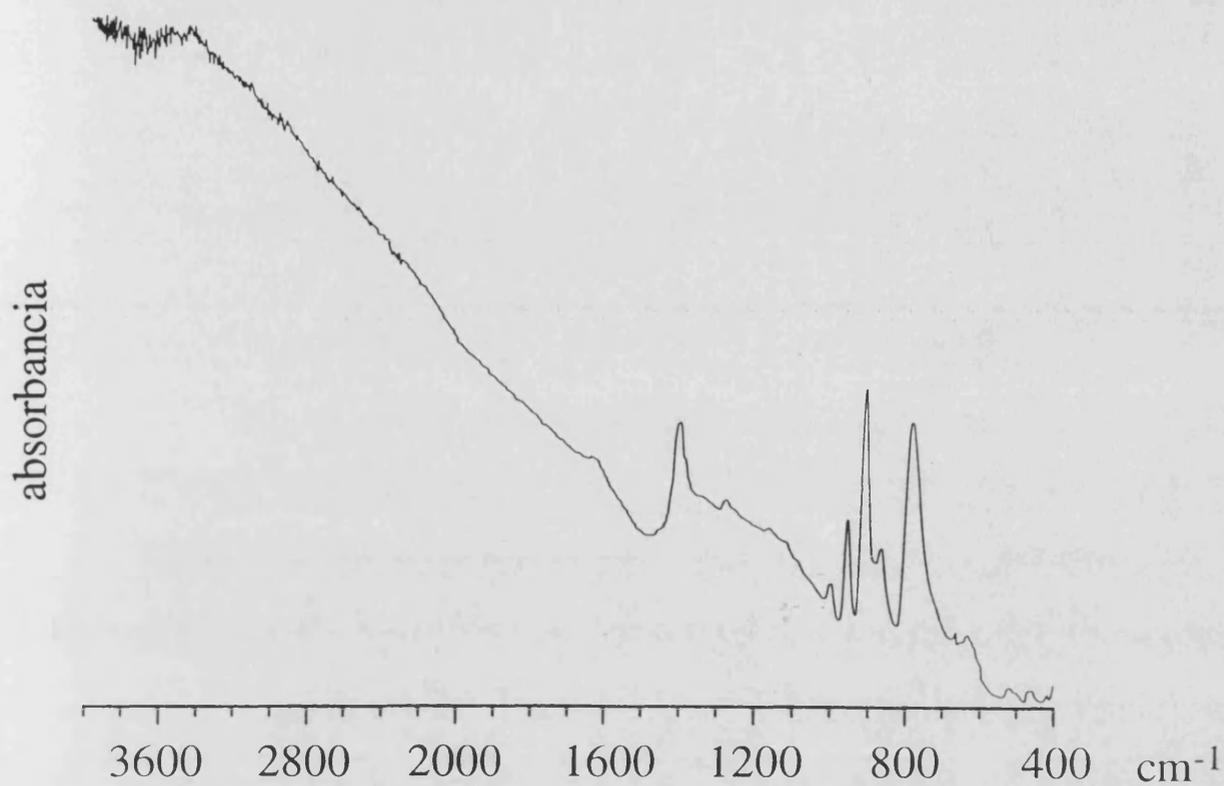


Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ a 300 K.

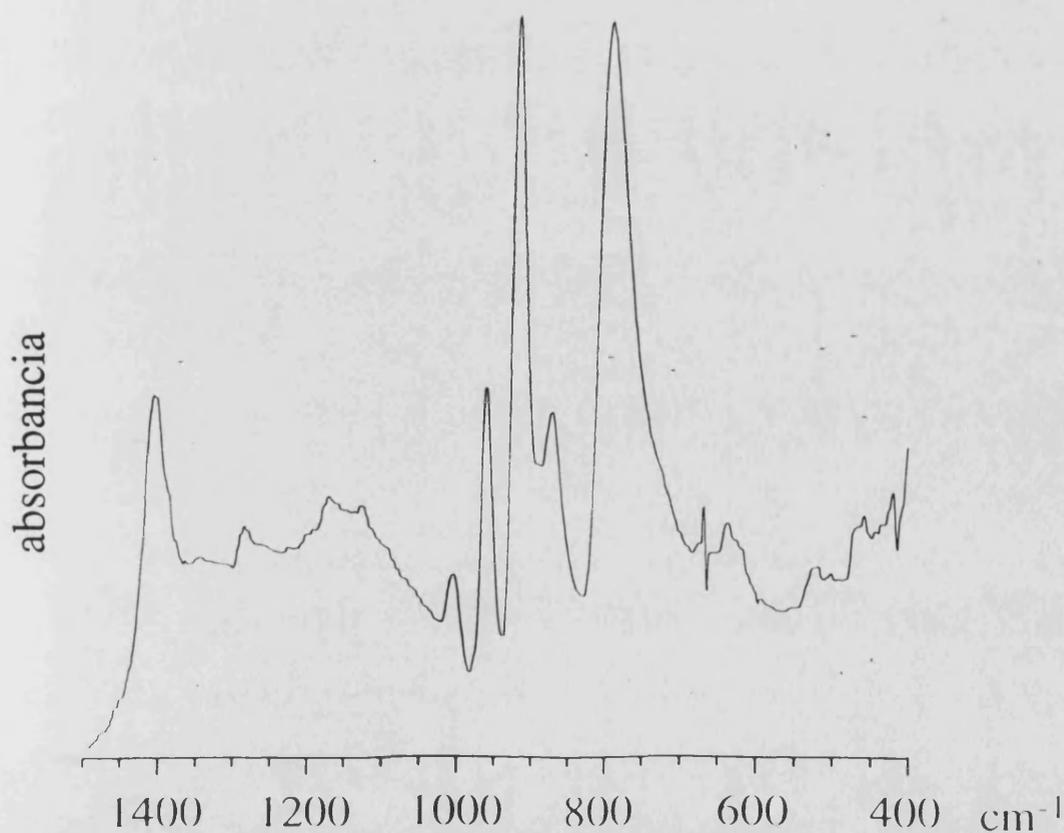


Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$.

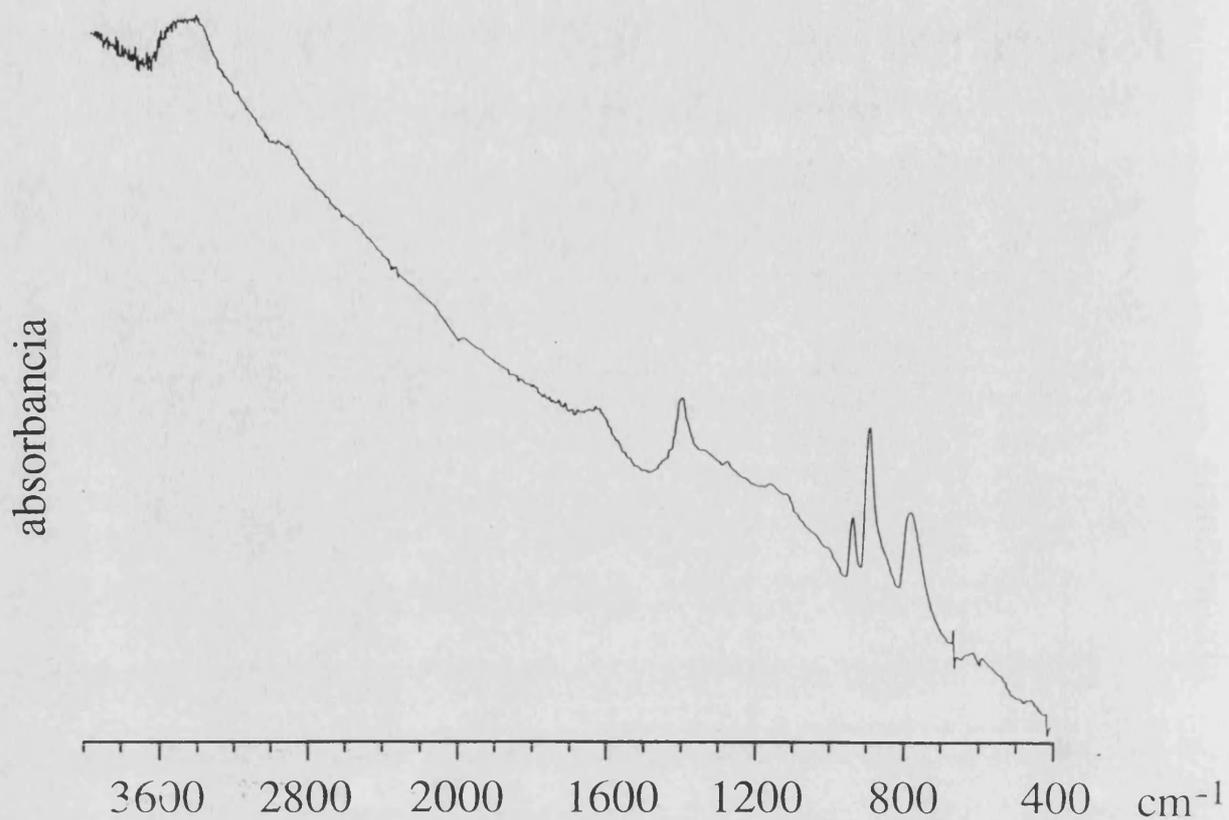
ESPECTROS I.R. DE LAS SALES RADICALES
 $\alpha 2$ y $\alpha 3$ - $\text{ET}_8[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]$



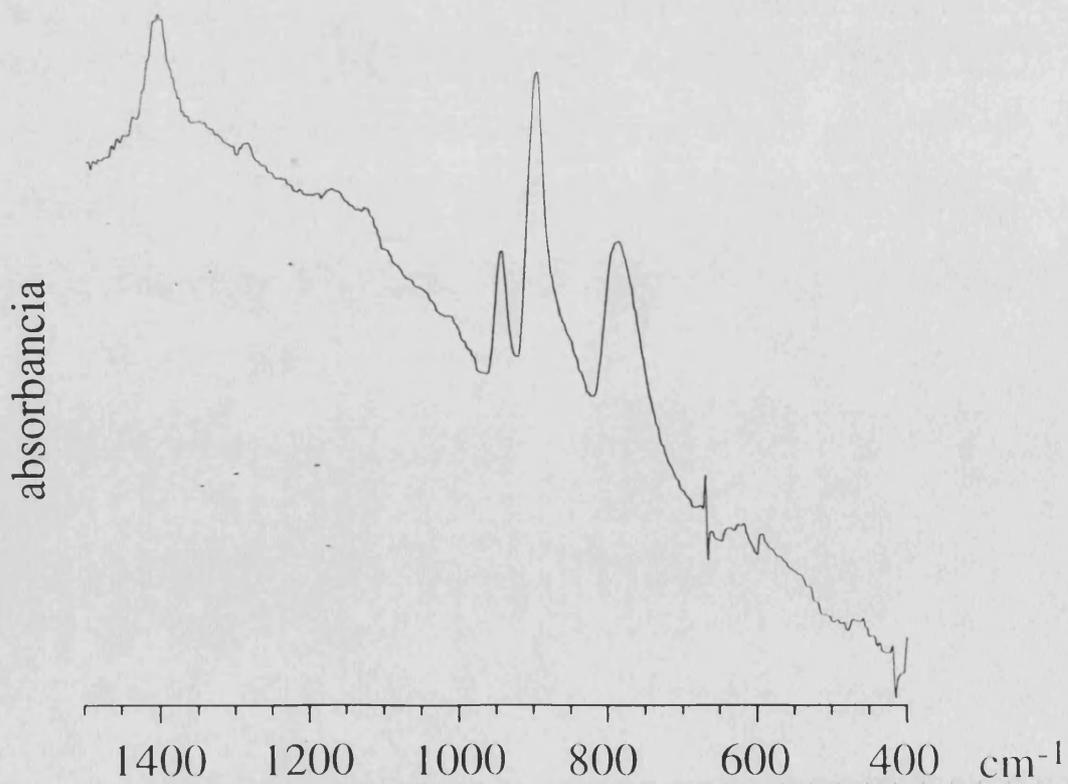
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2$ - $\text{ET}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



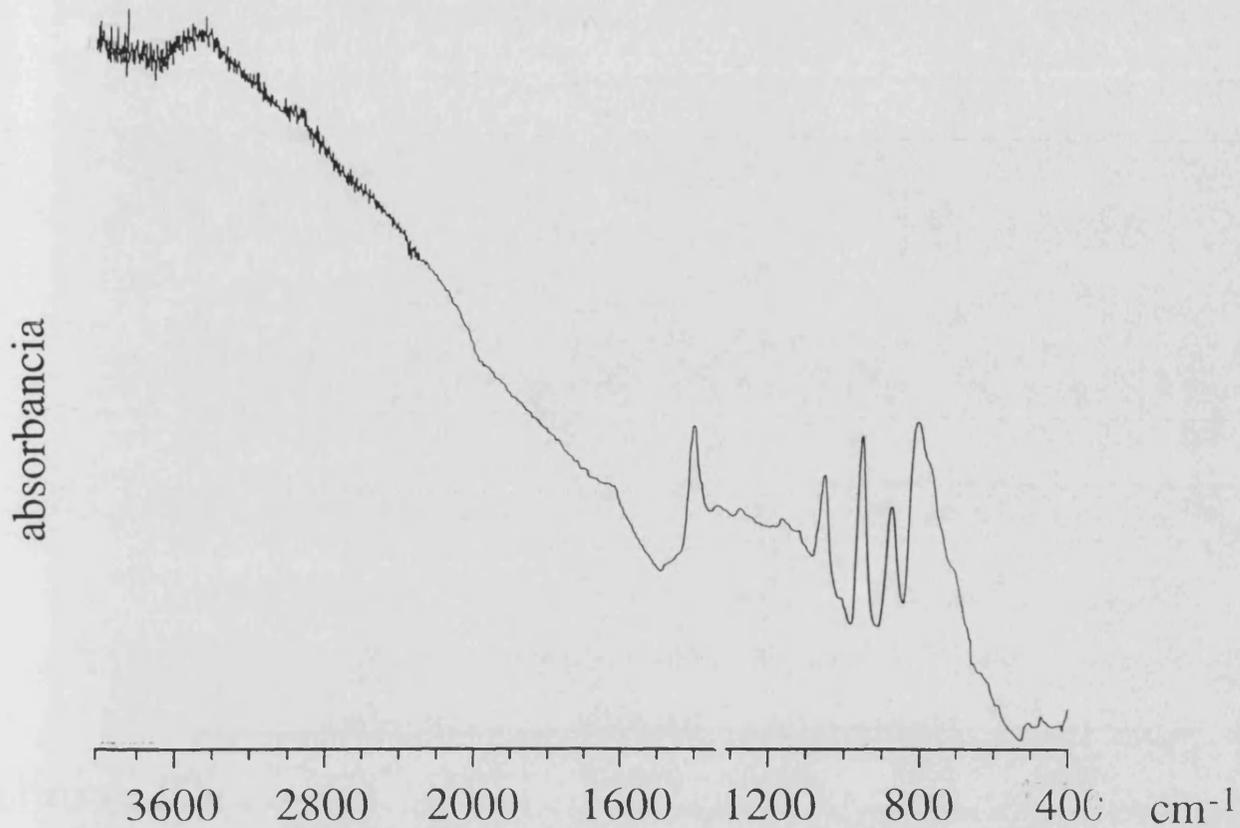
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2$ - $\text{ET}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



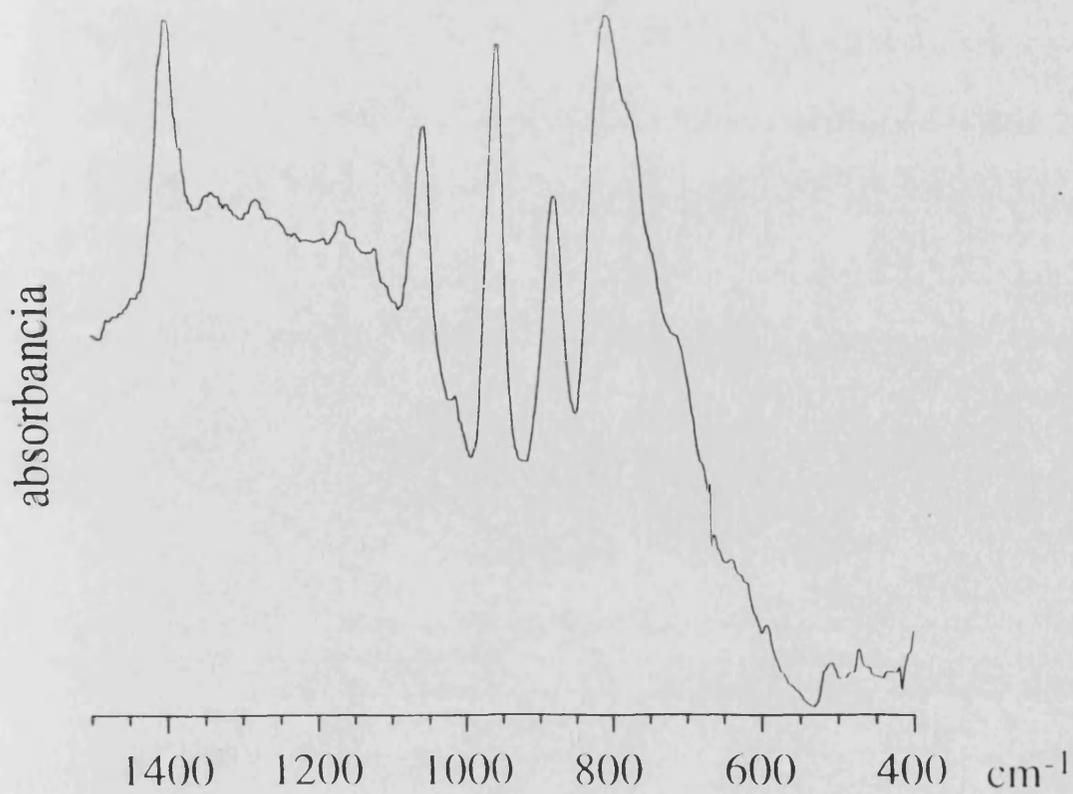
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



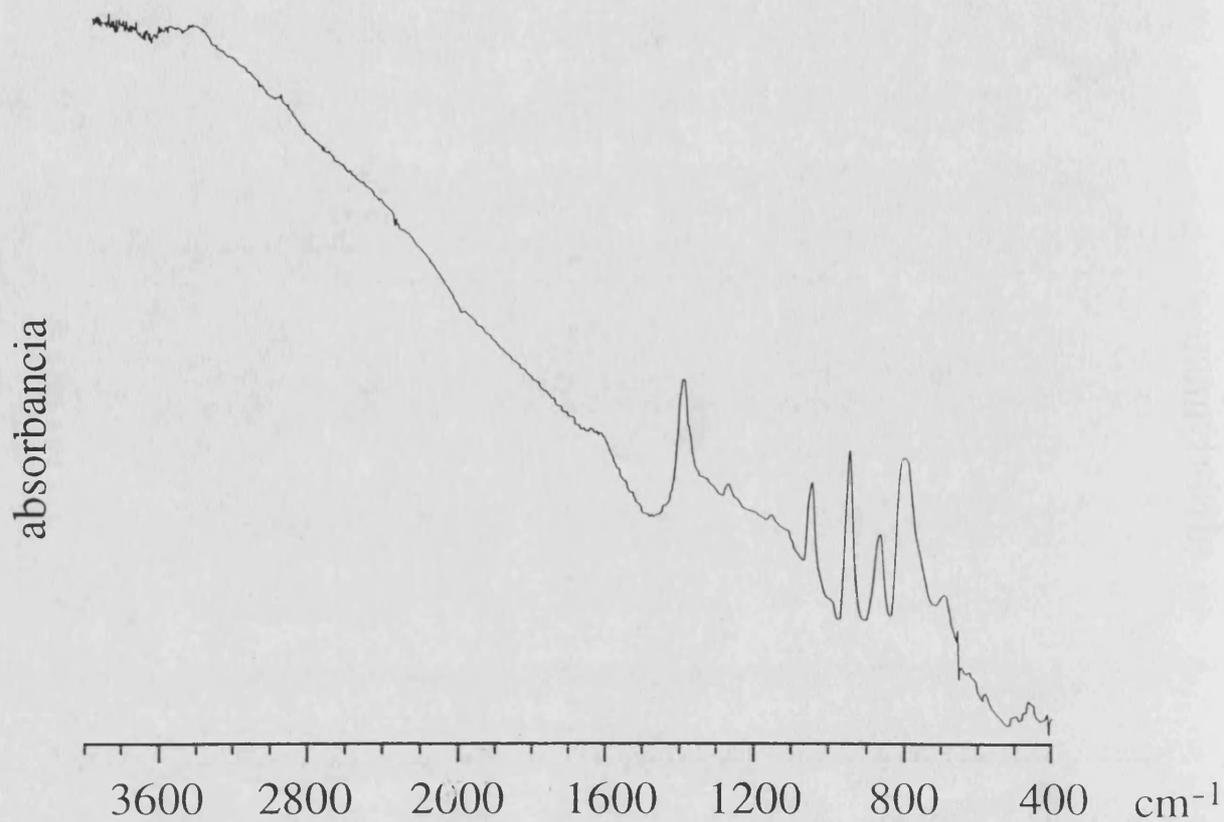
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



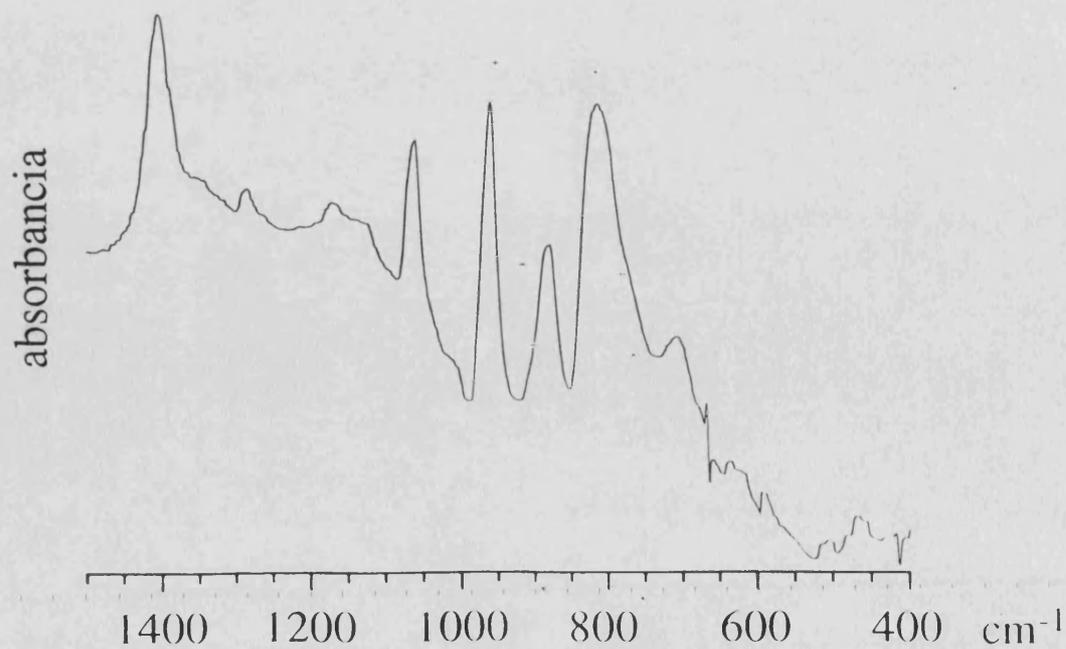
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



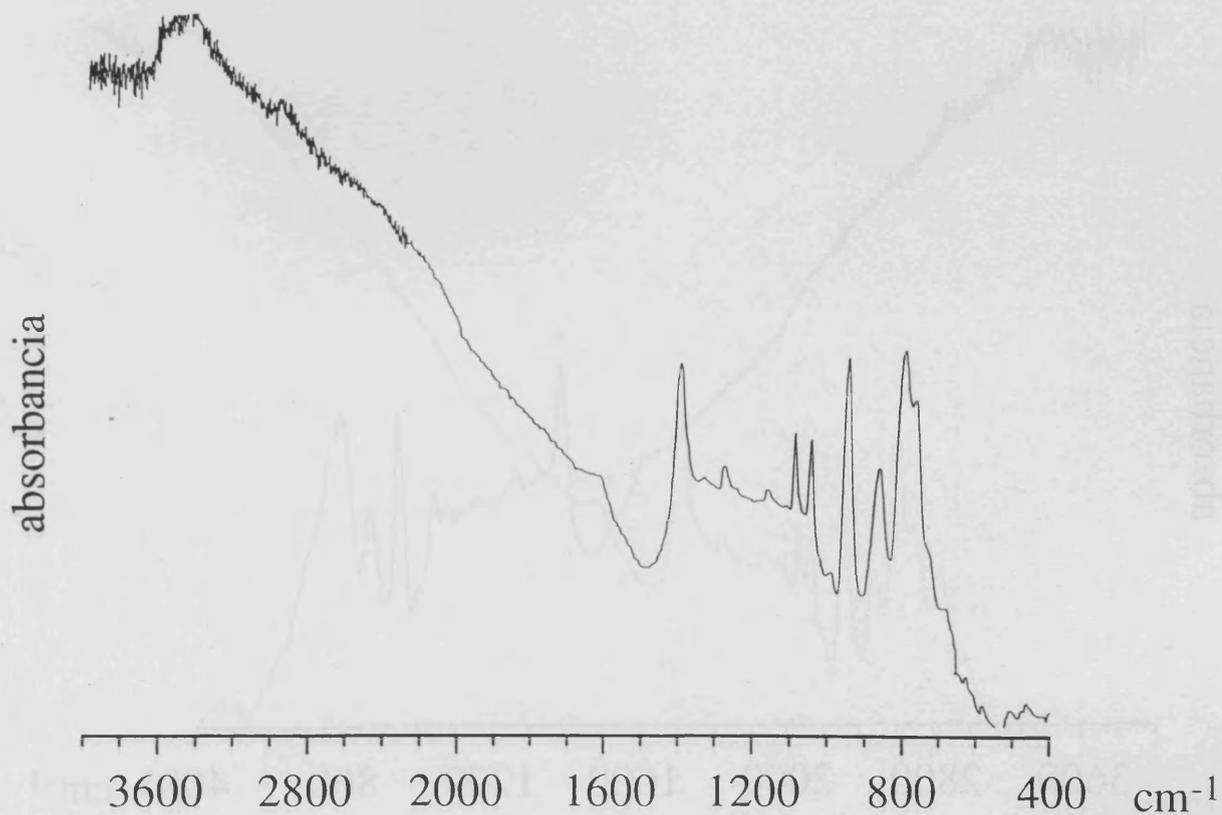
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



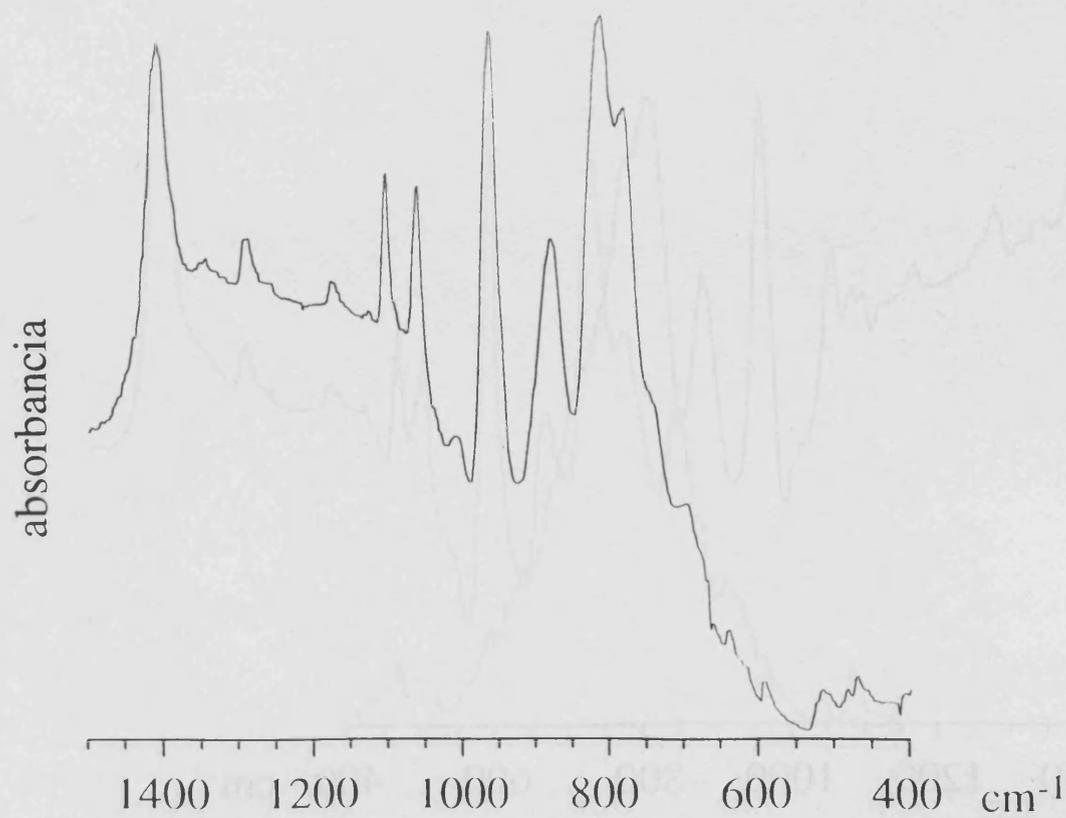
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



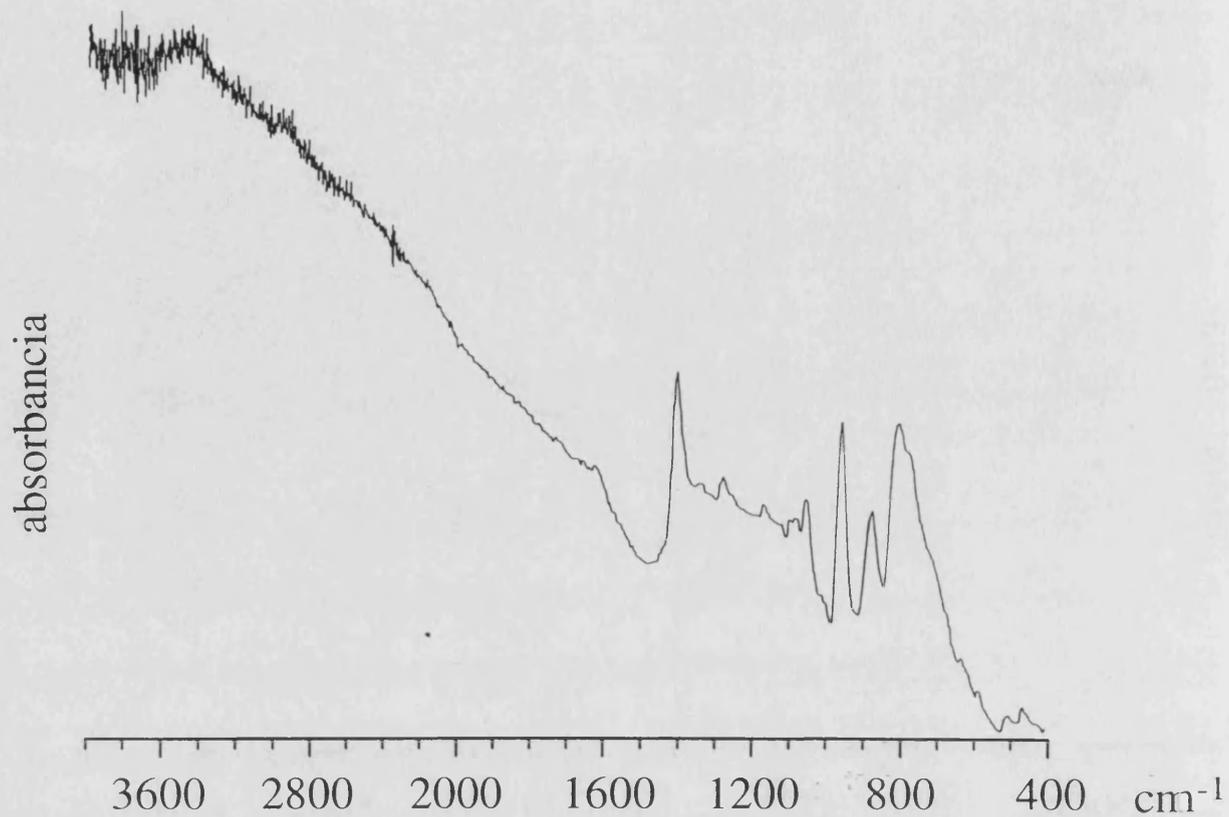
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



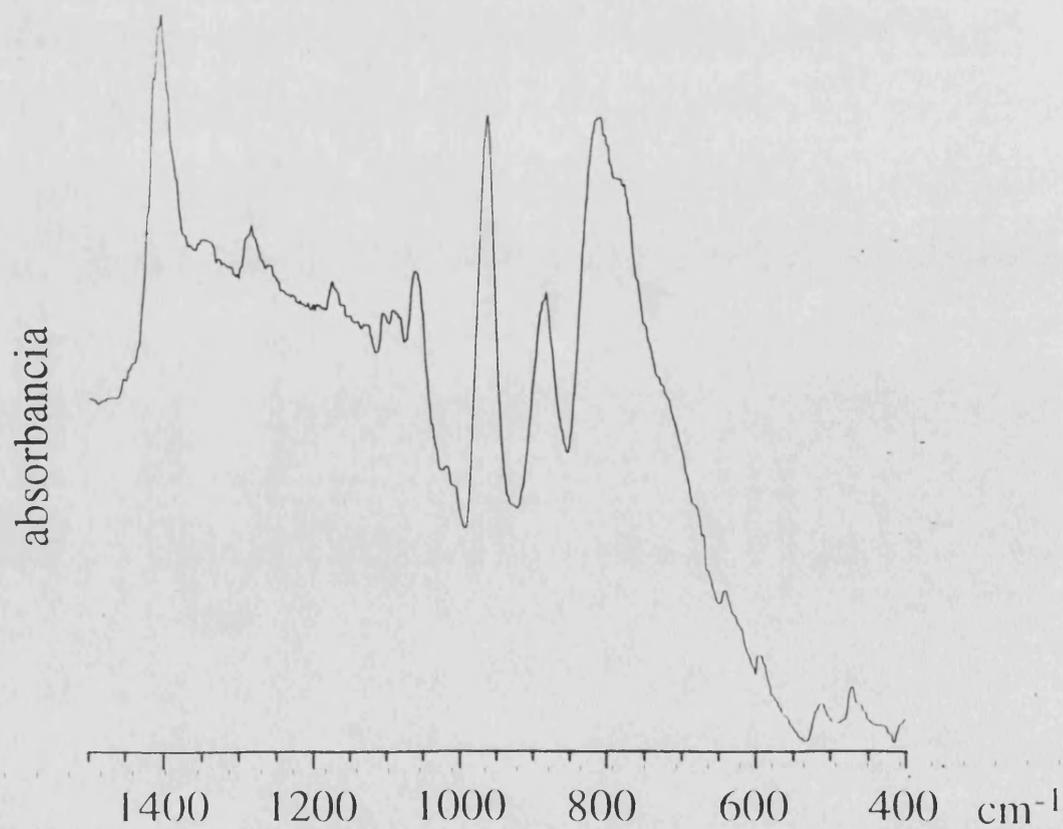
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



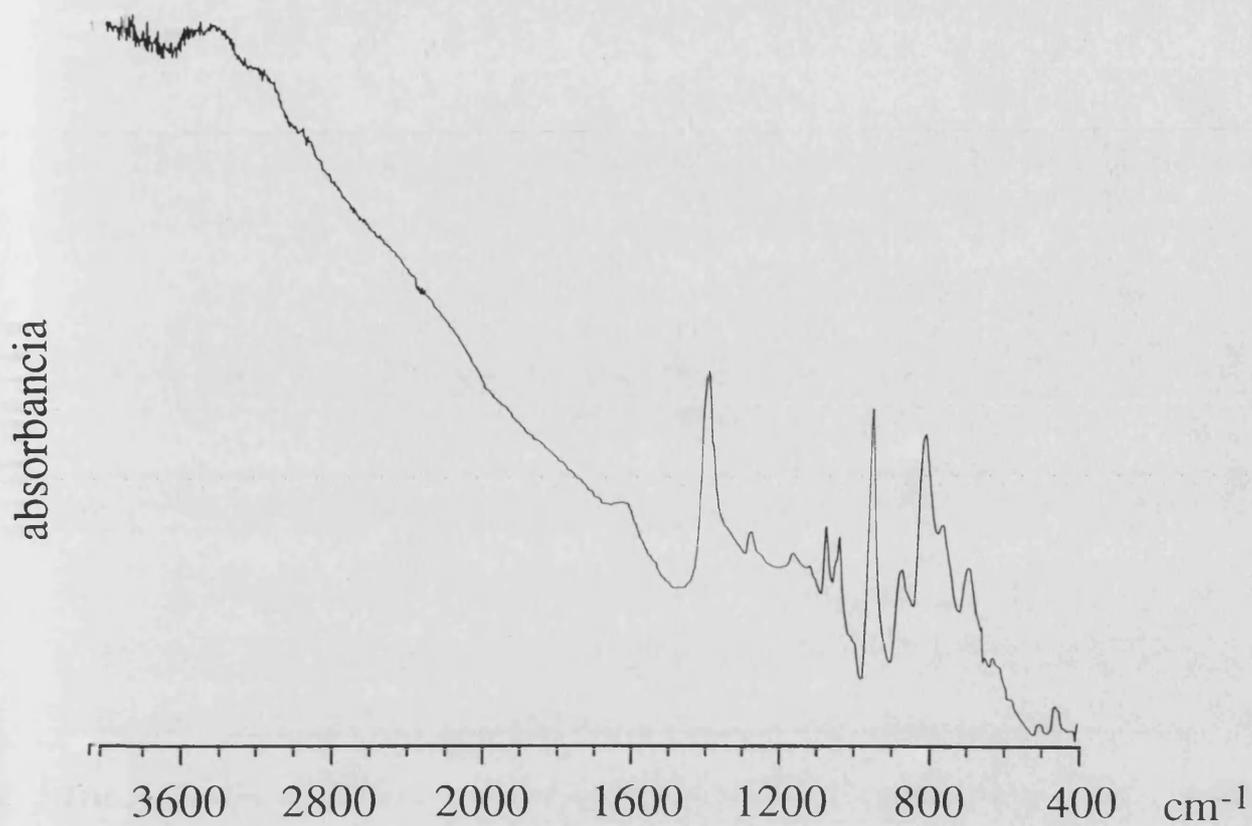
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



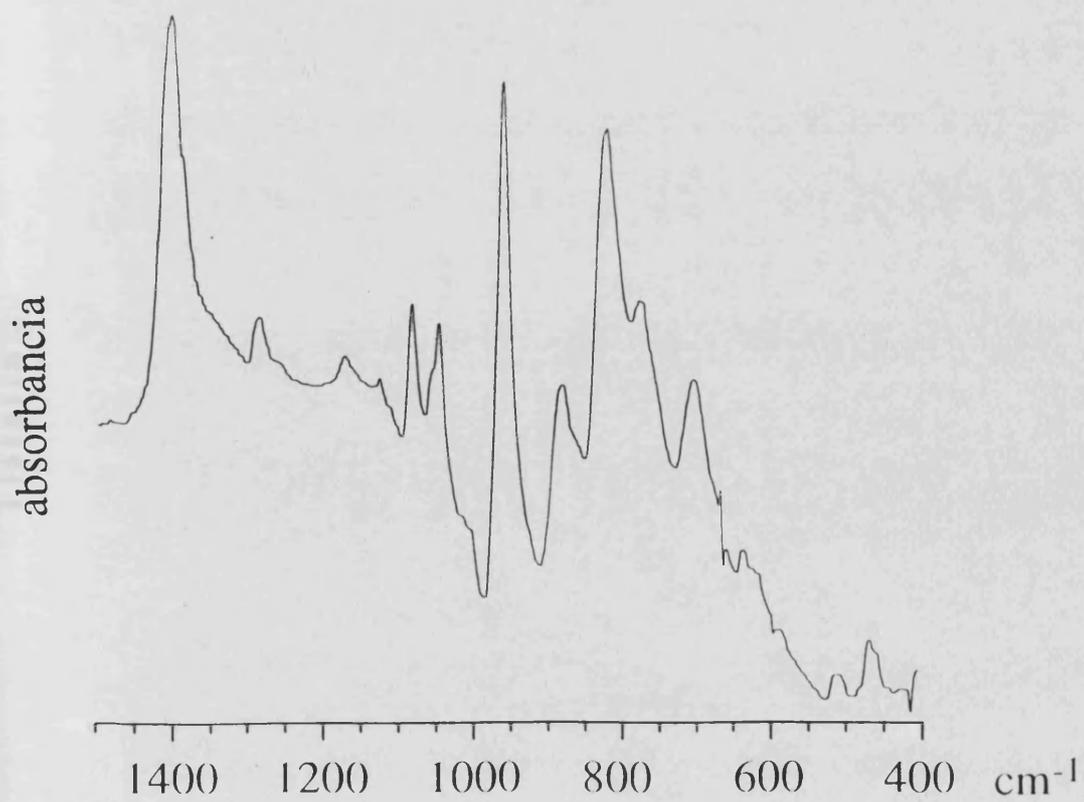
Espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



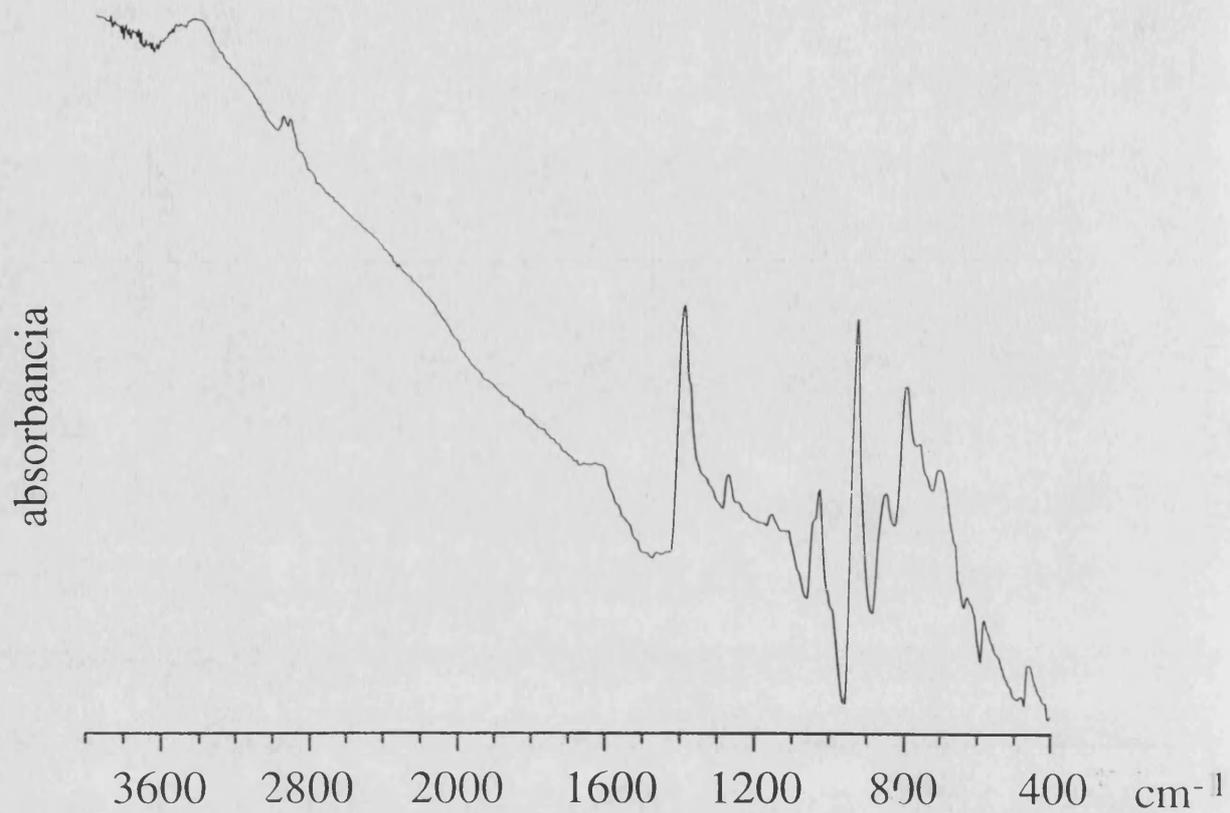
Ampliación del espectro I.R. de la sal $\alpha 2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]$ a 300 K.



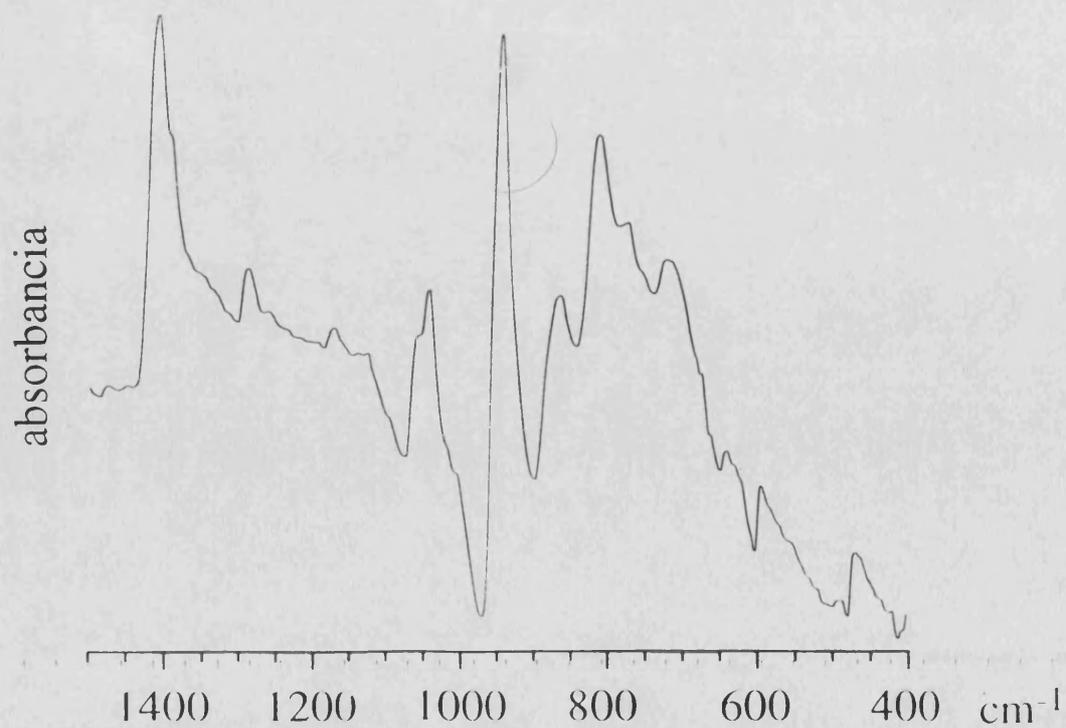
Espectro I.R. de la sal α 3-ET₈[PW₁₁O₃₉Mn(H₂O)] a 300 K.



Ampliación del espectro I.R. de la sal α 3-ET₈[PW₁₁O₃₉Mn(H₂O)] a 300 K.

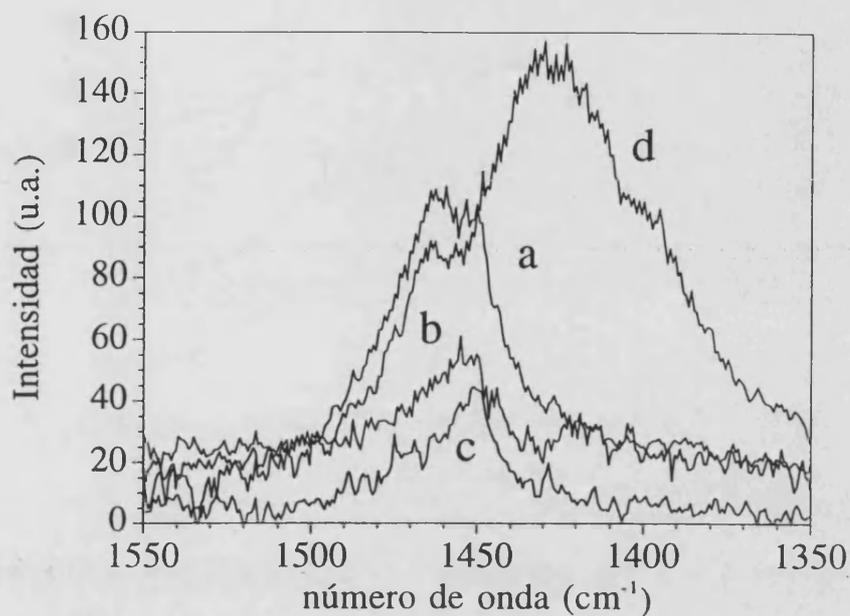


Espectro I.R. de la sal α -3-ET₈[PMo₁₁O₃₉Mn(H₂O)] a 300 K.

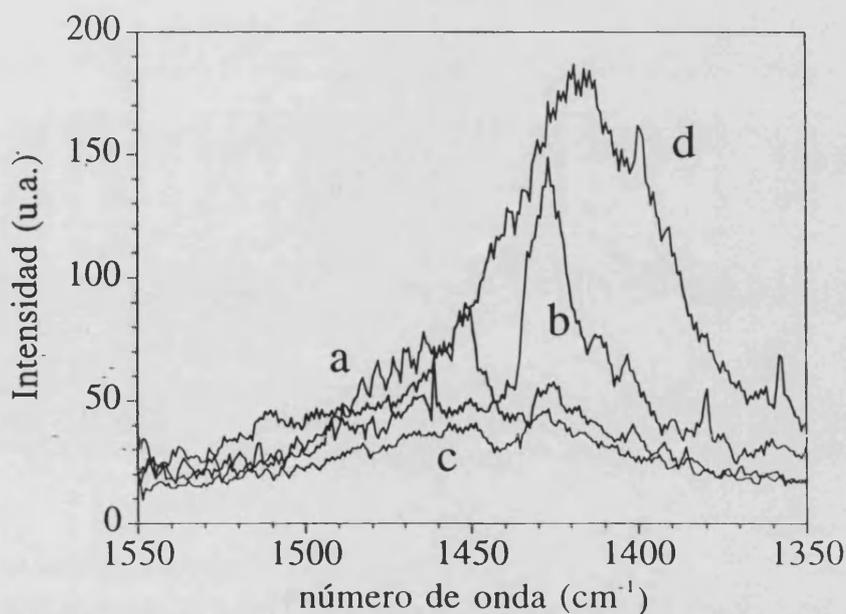


Ampliación del espectro I.R. de la sal α -3-ET₈[PMo₁₁O₃₉Mn(H₂O)] a 300 K.

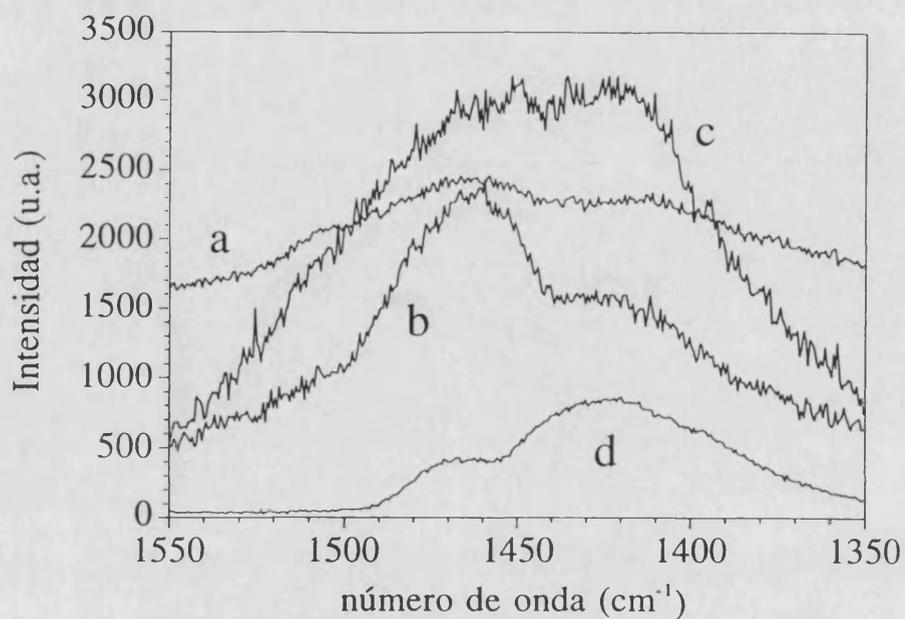
ESPECTROS RAMAN DE ALGUNAS SALES DE LAS SERIES α_1 Y α_2 -ET₈[XM₁₂O₄₀]



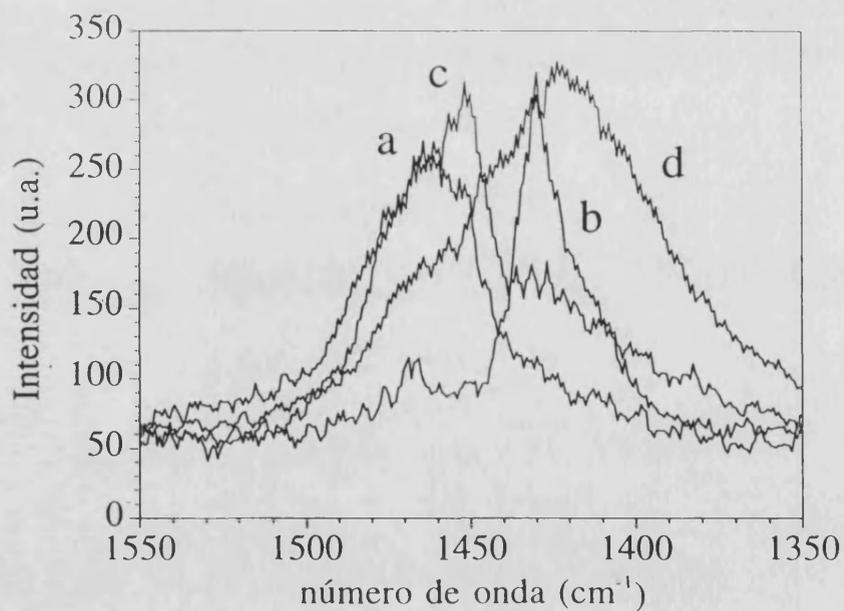
Espectro Raman de la sal α_1 -ET₈[CuW₁₂O₄₀] cuando el vector polarización está en el plano ac (a) y (b), es paralelo al eje b (c) o perpendicular al eje b (d).



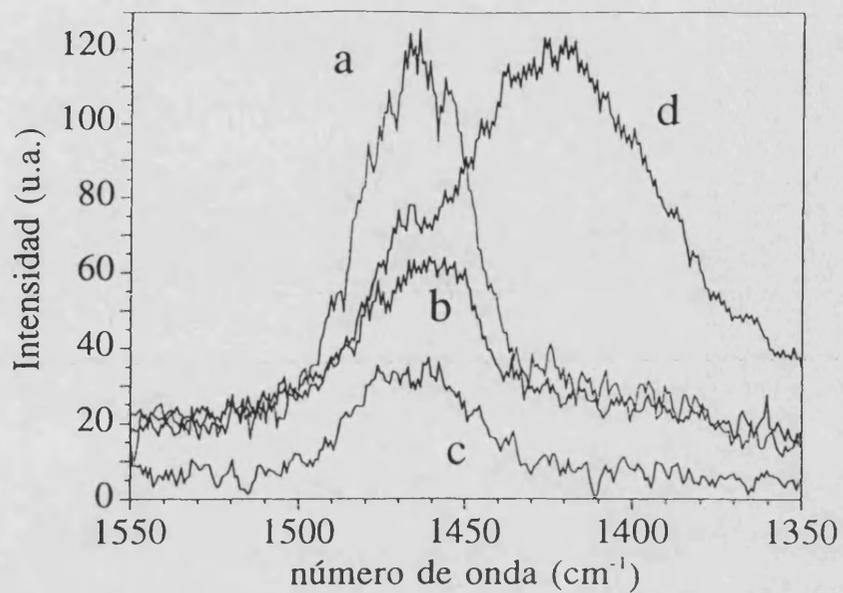
Espectro Raman de la sal α_1 -ET₈[SiW₁₂O₄₀] cuando el vector polarización está en el plano ac (a) y (b), es paralelo al eje b (c) o perpendicular al eje b (d).



Espectro Raman de la sal α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀] cuando el vector polarización está en el plano ac (a) y (b), es paralelo al eje b (c) o perpendicular al eje b (d).

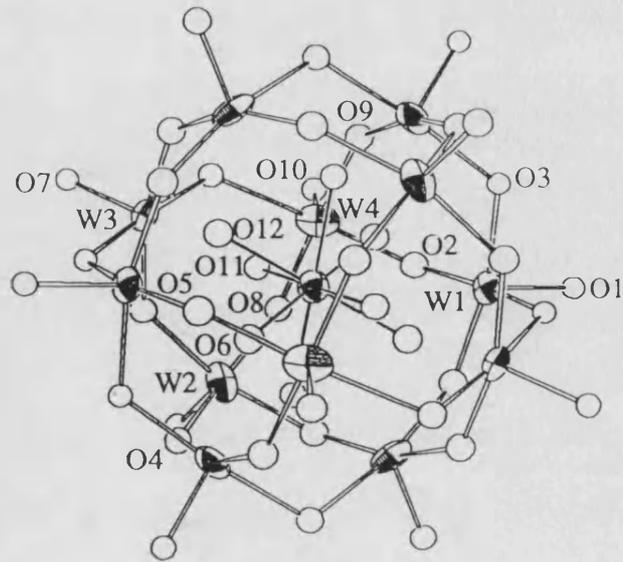
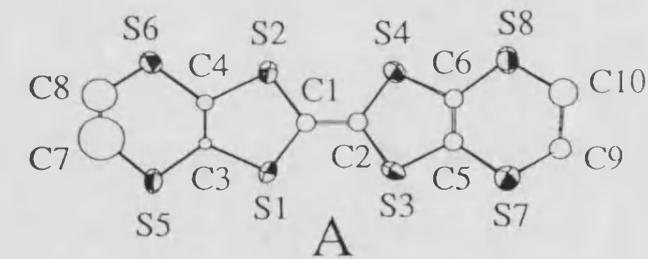


Espectro Raman de la sal α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀] cuando el vector polarización está en el plano ac (a) y (b), es paralelo al eje b (c) o perpendicular al eje b (d).

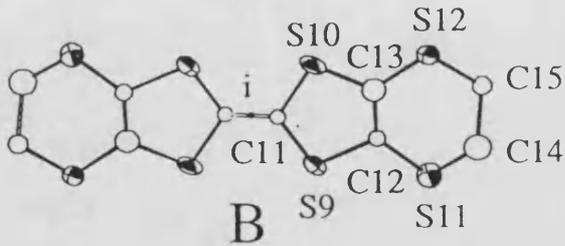


Espectro Raman de la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ cuando el vector polarización está en el plano ac (a) y (b), es paralelo al eje b (c) o perpendicular al eje b (d).

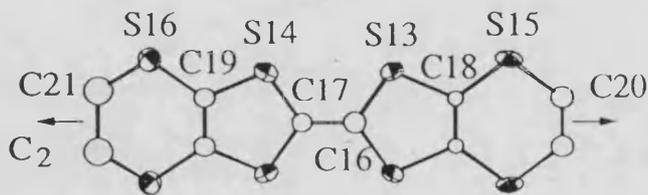
ANEXO VI. TABLAS CRISTALOGRÁFICAS

 α_1 α_2 

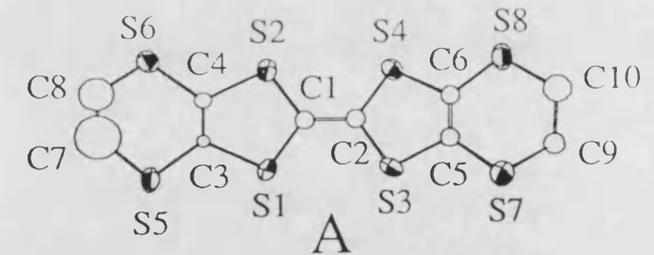
A



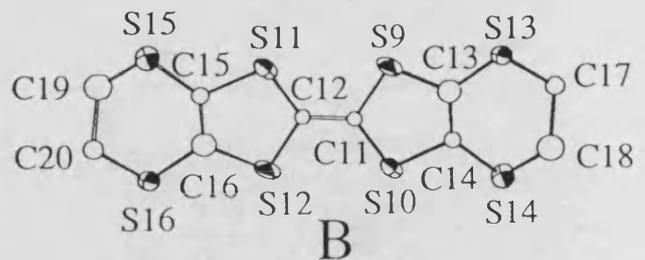
B



C



A



B

Figura VI.1. Numeración de los átomos en las sales α_1 y α_2 -ET₈[XW₁₂O₄₀].

α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]-5.5H₂O

Tabla VI.0. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]-5.5H₂O.

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Co	0.000	0.000	0.000	2.5(2)
W1	0.2125(2)	0.000	0.2057(2)	2.52(5)
W2	-0.1485(2)	0.000	0.1608(2)	3.09(6)
W3	0.0319(1)	0.05780(4)	0.1820(1)	3.01(4)
W4	-0.1827(1)	0.05725(4)	-0.0233(1)	3.05(4)
O1	0.322(3)	0.000	0.312(3)	5(1)*
O2	0.248(2)	0.0289(7)	0.126(2)	4.9(7)*
O3	0.139(3)	0.031(1)	0.259(3)	8(1)*
O4	0.220(3)	0.000	0.756(3)	5(1)*
O5	0.053(3)	0.031(1)	0.772(3)	9(1)*
O6	0.211(3)	0.0302(9)	0.936(3)	7.0(9)*
O7	0.052(2)	0.0859(6)	0.268(2)	3.3(6)*
O8	0.082(3)	0.082(1)	0.908(3)	9(1)*
O9	0.113(2)	0.0744(9)	0.111(3)	6.9(9)*
O10	0.264(2)	0.0861(7)	0.029(2)	4.7(7)*
O11	0.070(4)	0.030(1)	0.933(4)	4(1)*
O12	0.094(3)	0.0244(9)	0.090(3)	0.9(8)*
S1	0.4087(8)	0.1759(2)	0.2908(8)	3.3(3)
S2	0.3567(8)	0.1756(2)	0.4773(8)	3.1(3)
S3	0.0995(8)	0.2497(3)	0.2159(8)	3.5(3)
S4	0.3536(8)	0.2510(3)	0.4742(7)	2.9(2)
S5	0.4090(9)	0.1081(3)	0.2682(8)	3.8(3)
S6	0.3472(7)	0.1068(3)	0.4913(7)	3.0(3)
S7	0.1109(9)	0.1823(3)	0.2450(8)	4.0(3)
S8	0.1640(8)	0.1822(3)	0.0149(9)	3.9(3)
C1	0.384(2)	0.1981(8)	0.384(2)	2.1(7)*
C2	0.383(3)	0.2289(9)	0.385(2)	2.1(7)*
C3	0.391(2)	0.1390(7)	0.342(2)	0.9(6)*
C4	0.371(2)	0.1389(8)	0.419(2)	1.5(7)*
C5	0.121(2)	0.2140(8)	0.167(3)	2.0(7)*
C6	0.141(2)	0.2138(9)	0.084(2)	2.0(7)*
C7	0.378(5)	0.078(2)	0.340(5)	11(2)*
C8	0.326(4)	0.077(1)	0.391(4)	6(1)*

Tabla VI.0. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·5.5H₂O. (Continuación).

Atom	x	y	z	B(Å ²)
C9	0.088(3)	0.1509(9)	0.151(3)	2.6(8)*
C10	0.166(3)	0.149(1)	0.095(3)	4(1)*
S9	0.3428(8)	0.2124(3)	0.7234(8)	3.6(3)
S10	0.1534(7)	0.2132(3)	0.7748(9)	3.7(3)
S11	0.3619(7)	0.1445(3)	0.7173(8)	3.0(3)
S12	0.1353(7)	0.1451(3)	0.7806(7)	2.9(2)
C11	0.252(2)	0.2344(7)	0.749(2)	1.3(6)*
C12	0.291(2)	0.1750(8)	0.736(2)	1.6(7)*
C13	0.198(3)	0.1769(9)	0.759(3)	3.1(9)*
C14	0.284(3)	0.116(1)	0.705(3)	4(1)*
C15	0.226(2)	0.1130(8)	0.797(3)	2.1(7)*
S13	0.4076(7)	0.2132(3)	0.0279(8)	3.5(3)
S14	0.0945(8)	0.2124(3)	0.4753(8)	3.6(3)
S15	0.3879(6)	0.1446(3)	0.0351(7)	2.7(2)
S16	0.1131(7)	0.1450(3)	0.4677(8)	3.3(3)
C16	0.500	0.235(1)	0.000	3(1)*
C17	0.000	0.234(1)	0.500	2(1)*
C18	0.456(2)	0.1756(8)	0.012(2)	1.3(6)*
C19	0.046(2)	0.1772(9)	0.488(3)	2.3(7)*
C20	0.485(3)	0.1132(9)	0.043(2)	2.7(8)*
C21	0.034(3)	0.115(1)	0.462(3)	4(1)*
O1W	0.000	0.500	0.000	14(4)*
O2W	0.152(7)	0.000	0.463(7)	18(3)*
O3W	0.147(4)	0.050(1)	0.602(4)	14(2)*
O4W	0.360(4)	0.042(1)	0.655(4)	16(2)*
O5W	0.415(7)	0.048(2)	0.867(7)	11(3)*
O6W	0.048(7)	0.036(2)	0.454(7)	12(3)*
O7W	0.46(1)	0.000	0.06(1)	18(6)*

Tabla VI.1. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·5.5H₂O.

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
Co	O11	2.03(6)	S7	C9	1.85(4)
Co	O12	1.86(4)	S8	C6	1.76(4)
W1	O1	1.79(4)	S8	C10	1.81(5)
W1	O2	1.83(3)	C1	C2	1.33(5)
W1	O3	1.96(4)	C3	C4	1.21(5)
W1	O12	2.21(3)	C5	C6	1.27(5)
W2	O4	1.75(5)	C7	C8	1.2(1)
W2	O5	1.92(4)	C9	C10	1.53(7)
W2	O6	1.90(3)	S9	C11	1.70(4)
W2	O11	2.34(6)	S9	C12	1.79(4)
W3	O3	1.94(4)	S10	C11	1.78(4)
W3	O5	1.90(4)	S10	C13	1.72(4)
W3	O7	1.67(3)	S11	C12	1.71(4)
W3	O8	2.01(4)	S11	C14	1.63(4)
W3	O9	1.86(4)	S12	C13	1.70(4)
W3	O11	2.16(5)	S12	C15	1.84(4)
W3	O12	2.27(4)	C11	C11	1.34(4)
W4	O2	1.91(3)	C12	C13	1.44(6)
W4	O6	1.82(4)	C14	C15	1.71(6)
W4	O8	2.11(4)	S13	C16	1.74(3)
W4	O9	1.93(4)	S13	C18	1.80(3)
W4	O10	1.67(3)	S14	C17	1.73(3)
W4	O11	2.06(5)	S14	C19	1.70(4)
S1	C1	1.74(4)	S15	C18	1.73(3)
S1	C3	1.79(3)	S15	C20	1.90(4)
S2	C1	1.77(4)	S16	C19	1.74(4)
S2	C4	1.81(4)	S16	C21	1.68(5)
S3	C2	1.77(4)	C16	C17	1.34(7)
S3	C5	1.75(4)	C18	C18	1.36(5)
S4	C2	1.71(4)	C19	C19	1.42(5)
S4	C6	1.74(4)	C20	C20	1.39(6)
S5	C3	1.75(3)	C21	C21	1.63(7)
S5	C7	1.78(8)	O2W	O6W	2.1(1)
S6	C4	1.80(4)	O3W	O6W	2.2(1)
S6	C8	1.87(6)	O6W	O6W	2.1(2)
S7	C5	1.78(4)	O7W	O7W	2.2(3)

Tabla VI.2. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·5.5H₂O.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
O11	Co	O11	180. (3)	O5	W3	O7	101. (2)
O11	Co	O11	100. (2)	O5	W3	O8	95. (2)
O11	Co	O11	80. (2)	O5	W3	O9	163. (2)
O11	Co	O12	67. (2)	O5	W3	O11	65. (2)
O11	Co	O12	113. (2)	O5	W3	O12	101. (2)
O11	Co	O12	70. (2)	O7	W3	O8	90. (1)
O11	Co	O12	110. (2)	O7	W3	O9	96. (2)
O12	Co	O12	180. (3)	O7	W3	O11	150. (2)
O12	Co	O12	111. (2)	O7	W3	O12	149. (1)
O12	Co	O12	69. (2)	O8	W3	O9	87. (2)
O1	W1	O2	101. (1)	O8	W3	O11	66. (2)
O1	W1	O3	96. (2)	O8	W3	O12	110. (1)
O1	W1	O12	152. (1)	O9	W3	O11	101. (2)
O2	W1	O2	85. (1)	O9	W3	O12	63. (2)
O2	W1	O3	92. (2)	O11	W3	O12	61. (2)
O2	W1	O3	163. (1)	O2	W4	O6	87. (1)
O2	W1	O12	60. (1)	O2	W4	O8	167. (1)
O2	W1	O12	99. (1)	O2	W4	O9	89. (1)
O3	W1	O3	86. (2)	O2	W4	O10	106. (1)
O3	W1	O12	104. (1)	O2	W4	O11	102. (2)
O3	W1	O12	66. (2)	O2	W4	O12	59. (1)
O12	W1	O12	57. (1)	O6	W4	O8	92. (2)
O4	W2	O5	97. (2)	O6	W4	O9	158. (2)
O4	W2	O6	104. (1)	O6	W4	O10	103. (2)
O4	W2	O11	146. (1)	O6	W4	O11	60. (2)
O5	W2	O5	87. (2)	O6	W4	O12	98. (2)
O5	W2	O6	89. (2)	O8	W4	O9	87. (2)
O5	W2	O6	159. (2)	O8	W4	O10	87. (1)
O5	W2	O11	61. (2)	O8	W4	O11	67. (2)
O5	W2	O11	107. (2)	O8	W4	O12	109. (1)
O6	W2	O6	87. (1)	O9	W4	O10	99. (2)
O6	W2	O11	54. (2)	O9	W4	O11	100. (2)
O6	W2	O11	100. (2)	O9	W4	O12	62. (2)
O11	W2	O11	68. (2)	O10	W4	O11	146. (2)
O3	W3	O5	84. (2)	O10	W4	O12	154. (1)
O3	W3	O7	95. (1)	O11	W4	O12	60. (2)
O3	W3	O8	175. (2)	W1	O2	W4	138. (2)
O3	W3	O9	92. (2)	W1	O3	W3	127. (2)
O3	W3	O11	108. (2)	W2	O5	W3	132. (2)
O3	W3	O12	65. (2)	W2	O6	W4	141. (2)

Tabla VI.2. Angulos que forman los átomos, enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·5.5H₂O. (Continuación).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
W3	O8	W4	116. (2)	S6	C8	C7	117. (5)
W3	O9	W4	134. (2)	S7	C9	C10	114. (3)
Co	O11	W2	106. (2)	S8	C10	C9	113. (3)
Co	O11	W3	113. (2)	C11	S9	C12	98. (2)
Co	O11	W4	117. (2)	C11	S10	C13	96. (2)
W2	O11	W3	102. (2)	C12	S11	C14	102. (2)
W2	O11	W4	105. (2)	C13	S12	C15	105. (2)
W3	O11	W4	111. (3)	S9	C11	S10	115. (2)
Co	O12	W1	117. (2)	S9	C11	C11	127. (3)
Co	O12	W3	116. (2)	S10	C11	C11	118. (3)
Co	O12	W4	116. (2)	S9	C12	S11	114. (2)
W1	O12	W3	102. (2)	S9	C12	C13	113. (3)
W1	O12	W4	103. (2)	S11	C12	C13	133. (3)
W3	O12	W4	101. (2)	S10	C13	S12	119. (3)
C1	S1	C3	96. (2)	S10	C13	C12	118. (3)
C1	S2	C4	94. (2)	S12	C13	C12	123. (3)
C2	S3	C5	94. (2)	S11	C14	C15	115. (3)
C2	S4	C6	95. (2)	S12	C15	C14	108. (2)
C3	S5	C7	97. (3)	C16	S13	C18	97. (2)
C4	S6	C8	97. (2)	C17	S14	C19	96. (2)
C5	S7	C9	99. (2)	C18	S15	C20	98. (2)
C6	S8	C10	104. (2)	C19	S16	C21	104. (2)
S1	C1	S2	113. (2)	S13	C16	S13	114. (3)
S1	C1	C2	125. (3)	S13	C16	C17	123. (2)
S2	C1	C2	122. (3)	S13	C16	C17	123. (2)
S3	C2	S4	114. (2)	S14	C17	S14	116. (3)
S3	C2	C1	120. (3)	S14	C17	C16	122. (1)
S4	C2	C1	125. (3)	S14	C17	C16	122. (1)
S1	C3	S5	112. (2)	S13	C18	S15	115. (2)
S1	C3	C4	117. (3)	S13	C18	C18	116. (3)
S5	C3	C4	130. (3)	S15	C18	C18	129. (3)
S2	C4	S6	111. (2)	S14	C19	S16	116. (2)
S2	C4	C3	119. (3)	S14	C19	C19	116. (3)
S6	C4	C3	130. (3)	S16	C19	C19	127. (3)
S3	C5	S7	112. (2)	S15	C20	C20	110. (3)
S3	C5	C6	118. (3)	S16	C21	C21	118. (3)
S7	C5	C6	129. (3)	O6W	O2W	O6W	95. (6)
S4	C6	S8	112. (2)	O2W	O6W	O3W	85. (4)
S4	C6	C5	118. (3)	O2W	O6W	O6W	121. (6)
S8	C6	C5	130. (3)	O3W	O6W	O6W	76. (4)
S5	C7	C8	133. (7)				

Tabla VI.3. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[CoW₁₂O₄₀] \cdot 5.5H₂O.

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Co	0.028(5)	0.036(6)	0.029(6)	0	0.005(4)	0
W1	0.019(1)	0.040(1)	0.029(1)	0	-0.005(1)	0
W2	0.023(1)	0.071(2)	0.027(1)	0	0.0141(9)	0
W3	0.054(1)	0.0312(8)	0.0269(8)	-0.012(1)	0.0078(7)	-0.0129(9)
W4	0.0209(7)	0.0356(9)	0.060(1)	0.0153(9)	0.0136(6)	0.013(1)
S1	0.053(6)	0.025(6)	0.053(6)	0.002(5)	0.028(5)	0.011(5)
S2	0.051(6)	0.026(6)	0.044(6)	-0.004(5)	0.019(5)	-0.001(5)
S3	0.057(5)	0.038(6)	0.048(6)	0.010(5)	0.033(4)	-0.002(5)
S4	0.048(5)	0.034(6)	0.031(5)	-0.002(5)	0.015(4)	-0.010(5)
S5	0.086(7)	0.023(6)	0.044(6)	-0.003(6)	0.032(5)	-0.002(5)
S6	0.046(6)	0.036(6)	0.035(5)	0.006(5)	0.014(4)	0.002(5)
S7	0.069(7)	0.041(7)	0.050(6)	0.000(6)	0.026(5)	0.003(6)
S8	0.062(7)	0.031(6)	0.053(6)	0.001(6)	0.018(5)	-0.000(6)
S9	0.050(5)	0.035(6)	0.064(6)	-0.001(5)	0.035(4)	0.013(5)
S10	0.032(5)	0.047(7)	0.075(6)	0.002(5)	0.035(4)	0.017(6)
S11	0.021(5)	0.040(6)	0.051(6)	0.007(5)	0.003(5)	0.006(5)
S12	0.041(5)	0.034(6)	0.043(6)	-0.006(5)	0.022(4)	-0.005(5)
S13	0.040(5)	0.034(6)	0.074(6)	0.007(5)	0.038(4)	-0.001(6)
S14	0.050(5)	0.037(6)	0.062(6)	-0.003(5)	0.036(4)	0.006(6)
S15	0.016(4)	0.047(6)	0.046(5)	0.009(5)	0.018(4)	0.014(5)
S16	0.033(5)	0.036(6)	0.060(6)	0.012(5)	0.017(5)	0.012(6)

α_1 -ET₈[FeW₁₂O₄₀] \cdot 9H₂O

Tabla VI.4. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[FeW₁₂O₄₀] \cdot 9H₂O.

	x	y	z	Beq (Å ²)
Fe	0.000	0.000	0.000	2.4 (2)
W1	0.2147 (1)	0.000	0.2070 (1)	2.32 (4)
W2	0.1492 (1)	0.000	-0.1614 (1)	3.07 (4)
W3	-0.03238 (9)	0.05783 (3)	-0.18288 (8)	2.60 (2)
W4	0.18367 (9)	0.05721 (3)	0.02301 (9)	2.69 (2)
O1	0.316 (2)	0.000	0.308 (2)	6 (1)
O2	0.250 (2)	0.0292 (5)	0.125 (1)	4.6 (5) *
O3	-0.136 (2)	0.0287 (5)	-0.242 (2)	7.0 (6)
O4	0.224 (2)	0.000	-0.236 (2)	3.8 (6) *
O5	0.053 (2)	0.0300 (7)	-0.221 (2)	7.9 (8) *
O6	0.214 (2)	0.0291 (5)	-0.066 (2)	7.1 (7)
O7	-0.042 (2)	0.0850 (5)	-0.267 (1)	5.1 (6)
O8	0.077 (2)	0.0721 (6)	-0.079 (2)	7.0 (7) *
O9	-0.112 (2)	0.0747 (7)	-0.104 (2)	8.0 (7)
O10	0.269 (1)	0.0845 (5)	0.032 (2)	4.1 (5)
O11	0.060 (2)	0.0272 (7)	-0.072 (2)	1.2 (6) *
O12	0.096 (2)	0.0239 (7)	0.090 (2)	1.8 (6) *
S1	0.4082 (6)	0.1758 (2)	0.2897 (5)	2.6 (2)
S2	0.3568 (6)	0.1754 (2)	0.4773 (5)	2.8 (2)
S3	0.4004 (6)	0.2501 (2)	0.2843 (5)	3.3 (2)
S4	0.3541 (6)	0.2511 (2)	0.4748 (5)	3.0 (2)
S5	0.4087 (6)	0.1086 (2)	0.2678 (5)	3.3 (2)
S6	0.3468 (6)	0.1079 (2)	0.4904 (5)	3.3 (2)
S7	0.3889 (6)	0.3175 (2)	0.2568 (5)	3.5 (2)
S8	0.3356 (6)	0.3178 (2)	0.4849 (6)	3.4 (2)
C1	0.378 (2)	0.1976 (5)	0.380 (2)	2.7 (6)
C2	0.377 (2)	0.2286 (5)	0.379 (2)	1.8 (5)
C3	0.392 (2)	0.1398 (6)	0.341 (2)	2.1 (5) *
C4	0.370 (2)	0.1387 (7)	0.426 (2)	2.5 (6)
C5	0.380 (2)	0.2866 (6)	0.332 (2)	2.0 (5)
C6	0.355 (2)	0.2872 (5)	0.416 (2)	1.5 (5)
C7	0.391 (3)	0.0772 (7)	0.341 (3)	7 (1)
C8	0.320 (3)	0.0783 (9)	0.399 (2)	6 (1)
C9	0.409 (2)	0.3484 (6)	0.348 (2)	2.7 (5)
C10	0.339 (2)	0.3500 (7)	0.406 (2)	3.2 (7)

Tabla VI.4. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[FeW₁₂O₄₀]·9H₂O. (Continuación).

S9	0.3444 (6)	0.2124 (2)	0.7241 (6)	3.7 (2)
S10	0.1534 (5)	0.2130 (2)	0.7730 (6)	3.2 (2)
S11	0.3615 (5)	0.1454 (2)	0.7176 (5)	3.3 (2)
S12	0.1363 (5)	0.1449 (2)	0.7812 (5)	3.2 (2)
C11	0.251 (2)	0.2343 (6)	0.748 (2)	2.8 (6)
C12	0.291 (2)	0.1759 (7)	0.736 (2)	2.2 (6)
C13	0.207 (2)	0.1763 (6)	0.761 (2)	2.0 (6)
C14	0.278 (2)	0.1130 (7)	0.712 (2)	4.1 (7)
C15	0.220 (2)	0.1141 (6)	0.789 (2)	2.4 (5) *
S13	0.4074 (5)	0.2129 (2)	0.0268 (5)	3.1 (2)
S14	0.4049 (5)	0.2874 (2)	0.0245 (5)	3.0 (2)
S15	0.3897 (5)	0.1454 (2)	0.0350 (5)	2.7 (2)
S16	0.3864 (6)	0.3546 (2)	0.0320 (6)	3.7 (2)
C16	0.500	0.2337 (7)	0.000	1.8 (8)
C17	0.500	0.2657 (9)	0.000	2.4 (9)
C18	0.458 (2)	0.1758 (6)	0.013 (2)	1.9 (5) *
C19	0.455 (2)	0.3236 (7)	0.013 (2)	2.8 (7)
C20	0.477 (2)	0.1158 (8)	0.041 (2)	3.4 (7)
C21	0.468 (2)	0.3851 (6)	0.040 (2)	3.0 (7)
O1W	-0.132 (3)	0.050 (1)	0.413 (3)	5 (1) *
O2W	0.351 (4)	0.042 (1)	0.636 (4)	9 (2) *
O3W	0.077 (5)	0.000	0.433 (5)	17 (2) *
O4W	0.399 (4)	0.051 (1)	-0.163 (4)	9 (2) *
O5W	0.423 (9)	0.000	0.500	15 (4) *

Tabla VI.5. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal α_1 - $\text{ET}_8[\text{FeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Fe - O11	1.90 (3)	S8 - C6	1.72 (3)
Fe - O12	1.86 (3)	S8 - C10	1.78 (3)
W1 - O1	1.68 (3)	C1 - C2	1.34 (3)
W1 - O2	1.87 (2)	C3 - C4	1.32 (4)
W1 - O3	1.82 (2)	C5 - C6	1.31 (4)
W2 - O4	1.69 (3)	C7 - C8	1.46 (6)
W2 - O5	1.88 (3)	C9 - C10	1.46 (5)
W2 - O6	1.86 (2)	S9 - C11	1.73 (3)
W3 - O3	1.91 (2)	S9 - C12	1.77 (3)
W3 - O5	1.88 (3)	S10 - C11	1.76 (3)
W3 - O7	1.65 (2)	S10 - C13	1.78 (3)
W3 - O8	1.88 (2)	S11 - C12	1.71 (3)
W3 - O9	1.93 (3)	S11 - C14	1.81 (3)
W4 - O2	1.90 (2)	S12 - C13	1.75 (3)
W4 - O6	1.88 (2)	S12 - C15	1.75 (3)
W4 - O8	1.84 (2)	C11 - C11	1.36 (4)
W4 - O9	1.88 (3)	C12 - C13	1.32 (4)
W4 - O10	1.66 (2)	C14 - C15	1.54 (5)
S1 - C1	1.73 (3)	S13 - C16	1.71 (2)
S1 - C3	1.76 (3)	S13 - C18	1.78 (3)
S2 - C1	1.76 (3)	S14 - C17	1.74 (2)
S2 - C4	1.77 (3)	S14 - C19	1.74 (3)
S3 - C2	1.73 (3)	S15 - C18	1.70 (3)
S3 - C5	1.77 (3)	S15 - C20	1.75 (3)
S4 - C2	1.76 (3)	S16 - C19	1.72 (3)
S4 - C6	1.77 (2)	S16 - C21	1.73 (3)
S5 - C3	1.75 (3)	C16 - C17	1.38 (5)
S5 - C7	1.77 (4)	C18 - C18	1.33 (4)
S6 - C4	1.69 (3)	C19 - C19	1.39 (4)
S6 - C8	1.77 (4)	C20 - C20	1.48 (4)
S7 - C5	1.73 (3)	C21 - C21	1.62 (4)
S7 - C9	1.81 (3)		

Tabla VI.6. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[FeW₁₂O₄₀]·9H₂O.

O11- Fe - O11	180. (2)	C3 - S5 - C7	101. (2)
O11- Fe - O11	104. (1)	C4 - S6 - C8	102. (2)
O11- Fe - O11	76. (1)	C5 - S7 - C9	99. (1)
O11- Fe - O12	71. (1)	C6 - S8 - C10	102. (1)
O11- Fe - O12	109. (1)	S1 - C1 - S2	114. (1)
O11- Fe - O12	69. (1)	S1 - C1 - C2	123. (2)
O11- Fe - O12	111. (1)	S2 - C1 - C2	123. (2)
O11- Fe - O12	71. (1)	S3 - C2 - S4	114. (1)
O12- Fe - O12	180. (2)	S3 - C2 - C1	123. (2)
O12- Fe - O12	113. (1)	S4 - C2 - C1	123. (2)
O12- Fe - O12	67. (1)	S1 - C3 - S5	113. (2)
O12- Fe - O12	113. (1)	S1 - C3 - C4	120. (2)
O1 - W1 - O2	102. (1)	S5 - C3 - C4	128. (2)
O1 - W1 - O3	101. (1)	S2 - C4 - S6	115. (2)
O2 - W1 - O2	85 (1)	S2 - C4 - C3	114. (2)
O2 - W1 - O3	156.4(8)	S6 - C4 - C3	130. (2)
O2 - W1 - O3	90. (1)	S3 - C5 - S7	114. (1)
O3 - W1 - O3	86. (1)	S3 - C5 - C6	118. (2)
O4 - W2 - O5	102. (1)	S7 - C5 - C6	128. (2)
O4 - W2 - O6	101. (1)	S4 - C6 - S8	113. (1)
O5 - W2 - O5	88. (1)	S4 - C6 - C5	116. (2)
O5 - W2 - O6	89. (1)	S8 - C6 - C5	130. (2)
O5 - W2 - O6	157. (1)	S5 - C7 - C8	123. (3)
O6 - W2 - O6	85.0(9)	S6 - C8 - C7	113. (3)
O3 - W3 - O5	85. (1)	S7 - C9 - C10	116. (2)
O3 - W3 - O7	106(1)	S8 - C10 - C9	117. (2)
O3 - W3 - O8	153. (1)	C11 - S9 - C12	96. (1)
O3 - W3 - O9	91. (1)	C11 - S10 - C13	94. (1)
O3 - W3 - O11	97(1)	C12 - S11 - C14	102. (1)
O5 - W3 - O7	100. (1)	C13 - S12 - C15	102. (1)
O5 - W3 - O8	90. (1)	S9 - C11 - S10	115. (1)
O5 - W3 - O9	158. (1)	S9 - C11 - C11	125. (2)
O5 - W3 - O11	61. (1)	S10 - C11 - C11	119. (2)
O7 - W3 - O8	101. (1)	S9 - C12 - S11	113. (2)
O7 - W3 - O9	102. (1)	S9 - C12 - C13	116. (2)
O7 - W3 - O11	149. (1)	S11 - C12 - C13	130. (2)
O8 - W3 - O9	84. (1)	S10 - C13 - S12	114. (2)
O8 - W3 - O11	58. (1)	S10 - C13 - C12	118. (2)
O9 - W3 - O11	98. (1)	S12 - C13 - C12	128. (2)
O2 - W4 - O6	86.5(9)	S11 - C14 - C15	114. (2)
O2 - W4 - O8	155. (1)	S12 - C15 - C14	117. (2)
O2 - W4 - O9	92. (1)	C16 - S13 - C18	96. (1)
O2 - W4 - O10	102.8(9)	C17 - S14 - C19	96. (2)
O6 - W4 - O8	90. (1)	C18 - S15 - C20	99. (1)
O6 - W4 - O9	158. (1)	C19 - S16 - C21	102. (1)
O6 - W4 - O10	102. (1)	S13 - C16 - S13	116. (2)
O8 - W4 - O9	83. (1)	S13 - C16 - C17	121.9(9)
O8 - W4 - O10	102. (1)	S13 - C16 - C17	121.9(9)
O9 - W4 - O10	100. (1)	S14 - C17 - S14	115. (2)
W1 - O2 - W4	138. (1)	S14 - C17 - C16	123. (1)
W1 - O3 - W3	140. (1)	S14 - C17 - C16	123. (1)
W2 - O5 - W3	138. (2)	S13 - C18 - S15	115. (1)
W2 - O6 - W4	139. (2)	S13 - C18 - C18	116. (2)
W3 - O8 - W4	140. (2)	S15 - C18 - C18	129. (2)
W3 - O9 - W4	134. (2)	S14 - C19 - S16	115. (2)
C1 - S1 - C3	95. (1)	S14 - C19 - C19	116. (2)
C1 - S2 - C4	96. (1)	S16 - C19 - C19	129. (2)
C2 - S3 - C5	96. (1)	S15 - C20 - C20	115. (2)
C2 - S4 - C6	96. (1)	S16 - C21 - C21	116. (2)

Tabla VI.7. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal α_1 -ET₈[FeW₁₂O₄₀]·9H₂O.

	U (1, 1)	U (2, 2)	U (3, 3)	U (1, 2)	U (1, 3)	U (2, 3)
Fe	0.034 (4)	0.030 (4)	0.030 (4)	0	0.013 (3)	0
W1	0.0217 (8)	0.0351 (9)	0.0240 (8)	0	-0.0043 (7)	0
W2	0.0270 (8)	0.069 (1)	0.0260 (7)	0	0.0156 (6)	0
W3	0.0490 (6)	0.0268 (5)	0.0218 (4)	0.0101 (7)	0.0084 (4)	0.0096 (6)
W4	0.0258 (5)	0.0268 (5)	0.0508 (6)	-0.0115 (6)	0.0129 (4)	-0.0091 (7)
O1	0.02 (1)	0.13 (3)	0.08 (2)	0	0.02 (1)	0
O3	0.08 (1)	0.09 (2)	0.13 (1)	-0.06 (1)	0.081 (9)	-0.08 (1)
O6	0.13 (2)	0.05 (1)	0.05 (1)	0.07 (1)	-0.02 (1)	-0.01 (1)
O7	0.15 (2)	0.03 (1)	0.019 (9)	-0.03 (1)	0.02 (1)	-0.006 (9)
O9	0.12 (1)	0.12 (2)	0.11 (1)	-0.06 (2)	0.089 (9)	-0.06 (1)
O10	0.03 (1)	0.05 (1)	0.09 (1)	-0.01 (1)	0.028 (9)	0.00 (1)
S1	0.045 (4)	0.019 (3)	0.038 (4)	-0.002 (3)	0.016 (3)	-0.005 (3)
S2	0.048 (4)	0.029 (4)	0.030 (3)	0.003 (3)	0.013 (3)	0.004 (3)
S3	0.066 (4)	0.024 (4)	0.042 (4)	0.004 (4)	0.026 (3)	-0.000 (3)
S4	0.061 (4)	0.021 (3)	0.042 (3)	0.005 (3)	0.028 (3)	0.002 (3)
S5	0.059 (5)	0.032 (4)	0.038 (4)	-0.002 (4)	0.018 (3)	-0.004 (3)
S6	0.059 (5)	0.031 (4)	0.041 (3)	0.001 (4)	0.024 (3)	0.010 (3)
S7	0.072 (5)	0.030 (4)	0.036 (4)	-0.003 (4)	0.021 (3)	0.007 (3)
S8	0.056 (5)	0.028 (4)	0.052 (4)	0.002 (4)	0.029 (3)	-0.004 (3)
C1	0.05 (2)	0.01 (1)	0.05 (1)	0.01 (1)	0.02 (1)	0.01 (1)
C2	0.05 (1)	0.00 (1)	0.02 (1)	-0.00 (1)	0.012 (9)	0.005 (9)
C4	0.01 (1)	0.05 (2)	0.03 (1)	0.00 (1)	0.00 (1)	-0.01 (1)
C5	0.04 (1)	0.02 (1)	0.02 (1)	-0.01 (1)	0.010 (9)	0.01 (1)
C6	0.02 (1)	0.01 (1)	0.02 (1)	0.01 (1)	0.012 (8)	0.01 (1)
C7	0.13 (3)	0.01 (2)	0.11 (3)	-0.02 (2)	0.01 (3)	-0.01 (2)
C8	0.09 (2)	0.08 (3)	0.05 (2)	-0.04 (2)	0.02 (2)	-0.03 (2)
C9	0.09 (2)	0.01 (1)	0.06 (2)	0.01 (1)	0.04 (1)	-0.00 (1)
C10	0.05 (2)	0.04 (2)	0.04 (1)	0.00 (1)	0.02 (1)	0.01 (1)
S9	0.052 (4)	0.033 (4)	0.068 (4)	0.001 (4)	0.040 (3)	0.005 (4)
S10	0.043 (4)	0.029 (4)	0.060 (4)	0.006 (3)	0.030 (3)	0.003 (3)
S11	0.042 (4)	0.041 (5)	0.051 (4)	0.007 (3)	0.029 (3)	0.004 (3)
S12	0.050 (4)	0.027 (4)	0.056 (4)	-0.003 (3)	0.032 (3)	-0.006 (3)
C11	0.04 (1)	0.03 (2)	0.03 (1)	-0.00 (2)	0.01 (1)	0.01 (1)
C12	0.01 (1)	0.05 (2)	0.03 (1)	-0.01 (1)	0.010 (9)	0.00 (1)
C13	0.02 (1)	0.03 (1)	0.03 (1)	-0.01 (1)	0.01 (1)	0.00 (1)
C14	0.05 (2)	0.04 (2)	0.08 (2)	0.01 (1)	0.04 (1)	0.02 (2)
S13	0.040 (4)	0.026 (4)	0.058 (4)	0.006 (3)	0.027 (3)	0.006 (3)
S14	0.040 (4)	0.027 (4)	0.055 (4)	0.003 (3)	0.024 (3)	-0.001 (3)
S15	0.028 (3)	0.031 (4)	0.052 (4)	0.003 (3)	0.022 (3)	0.006 (3)
S16	0.055 (4)	0.032 (4)	0.061 (4)	0.010 (4)	0.031 (3)	0.011 (4)
C16	0.03 (2)	0.01 (2)	0.02 (2)	0	-0.00 (2)	0
C17	0.03 (2)	0.04 (2)	0.02 (2)	0	0.00 (2)	0
C19	0.03 (2)	0.04 (2)	0.03 (1)	0.00 (1)	-0.01 (1)	-0.01 (1)
C20	0.03 (2)	0.06 (2)	0.04 (2)	-0.00 (2)	0.01 (1)	0.00 (2)
C21	0.06 (2)	0.02 (1)	0.04 (1)	-0.02 (1)	0.02 (1)	-0.02 (1)

α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀] \cdot (CH₃CN)_{0.5} \cdot 3H₂O

Tabla VI.8. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀] \cdot (CH₃CN)_{0.5} \cdot H₂O.

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Co	0.000	0.000	0.000	2.4(2)
W1	0.2143(1)	0.000	0.1977(1)	2.51(4)
W2	0.0677(1)	0.000	-0.2382(1)	3.60(5)
W3	0.14421(8)	0.05669(4)	-0.0216(1)	3.32(3)
W4	0.07225(9)	0.05785(4)	0.2145(1)	3.16(3)
O1	0.211(1)	0.0834(6)	-0.033(2)	4.5(5)*
O2	0.171(1)	0.0300(6)	0.270(2)	5.0(6)*
O3	0.143(2)	0.0279(8)	-0.134(2)	9.3(9)*
O4	0.028(2)	0.0306(9)	-0.104(2)	1.7(7)*
O5	0.219(1)	0.0292(6)	0.089(2)	5.7(6)*
O6	0.318(2)	0.000	0.291(2)	4.3(7)*
O7	0.115(2)	0.0772(7)	0.103(2)	6.7(7)*
O8	0.026(2)	0.0275(9)	0.292(3)	10(1)*
O9	0.094(2)	0.000	-0.364(3)	5.5(9)*
O10	0.040(2)	0.0799(8)	-0.131(2)	8.7(9)*
O11	0.110(1)	0.0852(6)	0.321(2)	4.7(6)*
O12	0.094(2)	0.0251(8)	0.086(2)	1.3(6)*
S1	0.1311(5)	0.2482(2)	0.2452(6)	3.1(2)
S2	0.1171(5)	0.2486(2)	-0.0020(6)	2.8(2)
S3	0.1256(5)	0.3217(2)	0.2447(6)	2.7(2)
S4	0.1141(5)	0.3229(2)	-0.0037(6)	2.8(2)
S5	0.1241(5)	0.1816(2)	-0.0259(6)	3.0(2)
S6	0.1425(6)	0.1806(2)	0.2722(6)	3.6(2)
S7	0.1277(5)	0.3892(2)	0.2719(6)	3.4(2)
S8	0.1147(5)	0.3909(2)	-0.0229(6)	3.4(2)
C1	0.125(1)	0.2698(7)	0.123(2)	1.8(5)*
C2	0.121(2)	0.3010(7)	0.121(2)	2.3(6)*
C3	0.134(2)	0.2129(7)	0.180(2)	2.0(5)*
C4	0.127(1)	0.2126(7)	0.067(2)	1.7(5)*
C5	0.121(2)	0.3581(7)	0.178(2)	2.3(6)*
C6	0.115(2)	0.3573(7)	0.065(2)	2.2(6)*
C7	0.101(2)	0.1503(8)	0.161(2)	2.9(6)*
C8	0.142(2)	0.1494(8)	0.068(2)	3.3(7)*

Tabla VII.8. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[(CoW₁₂O₄₀)]·(CH₃CN)_{0.5}·H₂O. (Continuación).

Atom	x	y	z	B(Å ²)
C9	0.145(3)	0.418(2)	0.188(5)	12(2)*
C10	0.157(3)	0.418(1)	0.085(3)	7(1)*
S9	0.4432(5)	0.2894(2)	-0.1783(6)	3.0(2)
S10	0.3134(5)	0.2884(2)	-0.0694(7)	3.5(2)
S11	0.4417(5)	0.2145(2)	-0.1826(6)	2.9(2)
S12	0.3146(5)	0.2139(2)	-0.0682(6)	3.2(2)
S13	0.4535(5)	0.3564(2)	-0.1914(6)	3.2(2)
S14	0.2976(5)	0.3553(2)	-0.0576(6)	3.5(2)
S15	0.4511(4)	0.1478(2)	-0.2033(6)	2.5(2)
S16	0.3007(4)	0.1471(2)	-0.0618(6)	2.7(2)
C11	0.377(2)	0.2680(8)	-0.125(2)	2.4(6)*
C12	0.377(2)	0.2360(8)	-0.125(2)	2.4(6)*
C13	0.406(2)	0.3242(8)	-0.151(2)	2.9(6)*
C14	0.347(2)	0.3235(8)	-0.099(2)	3.8(8)*
C15	0.406(2)	0.1788(7)	-0.153(2)	2.2(6)*
C16	0.344(2)	0.1792(7)	-0.106(2)	2.3(6)*
C17	0.384(2)	0.3874(8)	-0.180(2)	3.1(7)*
C18	0.363(2)	0.3875(7)	-0.067(2)	2.7(6)*
C19	0.391(2)	0.1162(7)	-0.180(2)	2.3(6)*
C20	0.374(1)	0.1166(7)	-0.066(2)	1.9(5)*
O1W	0.500	0.000	0.500	12(5)*
O2W	0.340(6)	0.000	0.011(8)	3(2)*
O3W	0.168(2)	0.000	-0.519(2)	2.9(6)*
O4W	0.000	0.062(3)	-0.500	14(4)*
O6W	0.47(1)	0.000	0.18(1)	9(5)*
O7W	0.56(2)	0.000	0.38(2)	22(2)*
O8W	0.420(6)	0.034(3)	0.070(8)	9(3)*
C21	0.732(5)	0.040(2)	0.343(6)	6(2)*
C22	0.708(7)	0.025(3)	0.417(9)	12(4)*
N1	0.696(7)	0.034(3)	0.233(9)	16(4)*

Tabla VI.9. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·(CH₃CN)_{0.5}·H₂O.

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
Co	O4	2.00(4)	S7	C9	1.69(7)
Co	O12	1.87(3)	S8	C6	1.80(3)
W1	O2	1.86(3)	S8	C10	1.70(4)
W1	O5	1.85(3)	C1	C2	1.36(4)
W1	O6	1.68(3)	C3	C4	1.34(4)
W1	O12	2.24(3)	C5	C6	1.34(4)
W2	O3	1.86(3)	C7	C8	1.53(5)
W2	O4	2.38(4)	C9	C10	1.33(8)
W2	O8	1.88(3)	S9	C11	1.74(3)
W2	O9	1.74(4)	S9	C13	1.71(3)
W3	O1	1.64(2)	S10	C11	1.70(3)
W3	O3	1.84(3)	S10	C14	1.71(4)
W3	O4	2.14(3)	S11	C12	1.76(3)
W3	O5	1.88(2)	S11	C15	1.74(3)
W3	O7	1.96(3)	S12	C12	1.73(3)
W3	O10	2.01(3)	S12	C16	1.70(3)
W4	O2	1.95(2)	S13	C13	1.76(3)
W4	O4	2.08(3)	S13	C17	1.81(3)
W4	O7	1.94(3)	S14	C14	1.78(4)
W4	O8	1.93(4)	S14	C18	1.80(3)
W4	O10	2.02(3)	S15	C15	1.76(3)
W4	O11	1.69(2)	S15	C19	1.78(3)
W4	O12	2.24(3)	S16	C16	1.74(3)
S1	C1	1.72(3)	S16	C20	1.81(3)
S1	C3	1.73(3)	C11	C12	1.39(5)
S2	C1	1.74(3)	C13	C14	1.34(5)
S2	C4	1.75(3)	C15	C16	1.35(4)
S3	C2	1.73(3)	C17	C18	1.53(4)
S3	C5	1.76(3)	C19	C20	1.52(4)
S4	C2	1.75(3)	O1W	O7W	2.0(4)
S4	C6	1.70(3)	O2W	O6W	2.4(2)
S5	C4	1.74(3)	O2W	O8W	1.9(1)
S5	C8	1.76(3)	O6W	O7W	2.3(3)
S6	C3	1.76(3)	O6W	O8W	2.0(2)
S6	C7	1.82(3)	C21	C22	1.3(2)
S7	C5	1.75(3)	C21	N1	1.3(1)

Tabla VI.10. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·(CH₃CN)_{0.5}·H₂O.

At 1	At 2	At 3	Angle	At 1	At 2	At 3	Angle
O2	W1	O2	89.(1)	O5	W3	O10	165.(1)
O2	W1	O5	89.(1)	O5	W3	O12	59.(1)
O2	W1	O5	160.2(8)	O7	W3	O10	83.(1)
O2	W1	O6	100.(1)	O7	W3	O12	65.(1)
O2	W1	O12	62.(1)	O10	W3	O12	106.(1)
O2	W1	O12	102.(1)	O2	W4	O4	104.(1)
O5	W1	O5	86.(1)	O2	W4	O7	91.(1)
O5	W1	O6	100.(1)	O2	W4	O8	81.(1)
O5	W1	O12	60.(1)	O2	W4	O10	168.(1)
O5	W1	O12	99.(1)	O2	W4	O11	98.(1)
O6	W1	O12	150.9(9)	O2	W4	O12	60.7(9)
O12	W1	O12	58.(1)	O4	W4	O7	102.(1)
O3	W2	O3	81.(1)	O4	W4	O8	64.(1)
O3	W2	O4	57.(1)	O4	W4	O10	65.(1)
O3	W2	O4	101.(1)	O4	W4	O11	151.(1)
O3	W2	O8	156.(2)	O4	W4	O12	59.(1)
O3	W2	O8	95.(1)	O7	W4	O8	162.(1)
O3	W2	O9	106.(1)	O7	W4	O10	88.(1)
O4	W2	O4	68.(1)	O7	W4	O11	96.(1)
O4	W2	O8	101.(1)	O7	W4	O12	66.(1)
O4	W2	O8	59.(1)	O8	W4	O10	96.(1)
O4	W2	O9	145.8(9)	O8	W4	O11	102.(1)
O8	W2	O8	79.(1)	O8	W4	O12	96.(1)
O8	W2	O9	98.(1)	O10	W4	O11	94.(1)
O1	W3	O3	104.(1)	O10	W4	O12	108.(1)
O1	W3	O4	149.(1)	O11	W4	O12	150.(1)
O1	W3	O5	103.(1)	O4	Co	O4	180.(2)
O1	W3	O7	96.(1)	O4	Co	O4	97.(1)
O1	W3	O10	92.(1)	O4	Co	O4	83.(1)
O1	W3	O12	151.8(9)	O4	Co	O12	68.(1)
O3	W3	O4	62.(1)	O4	Co	O12	112.(1)
O3	W3	O5	85.(1)	O4	Co	O12	67.(1)
O3	W3	O7	160.(1)	O4	Co	O12	113.(1)
O3	W3	O10	95.(1)	W2	O4	O10	112.(2)
O3	W3	O12	96.(1)	W3	O4	W4	112.(2)
O4	W3	O5	104.(1)	W3	O4	Co	116.(1)
O4	W3	O7	99.(1)	W4	O4	Co	118.(2)
O4	W3	O10	64.(1)	W1	O5	W3	139.(1)
O4	W3	O12	59.(1)	W3	O7	W4	127.(1)
O5	W3	O7	91.(1)	W2	O8	W4	125.(1)

Tabla VI.10. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀](CH₃CN)_{0.5}·H₂O. (Continuación).

At 1	At 2	At 3	Angle	At 1	At 2	At 3	Angle
W3	O10	W4	120. (2)	C12	S11	C15	95. (1)
W1	O12	W3	102. (1)	C12	S12	C16	96. (2)
W1	O12	W4	103. (1)	C13	S13	C17	102. (2)
W1	O12	Co	115. (2)	C14	S14	C18	103. (2)
W3	O12	W4	102. (1)	C15	S15	C19	102. (1)
W3	O12	Co	116. (1)	C16	S16	C20	102. (1)
W4	O12	Co	116. (2)	S9	C11	S10	116. (2)
C1	S1	C3	95. (1)	S9	C11	C12	123. (2)
C1	S2	C4	95. (1)	S10	C11	C12	121. (2)
C2	S3	C5	95. (1)	S11	C12	S12	114. (2)
C2	S4	C6	94. (1)	S11	C12	C11	122. (2)
C4	S5	C8	104. (1)	S12	C12	C11	124. (2)
C3	S6	C7	101. (1)	S9	C13	S13	114. (2)
C5	S7	C9	99. (2)	S9	C13	C14	117. (3)
C6	S8	C10	101. (2)	S13	C13	C14	129. (3)
S1	C1	S2	115. (2)	S10	C14	S14	114. (2)
S1	C1	C2	123. (2)	S10	C14	C13	118. (3)
S2	C1	C2	122. (2)	S14	C14	C13	128. (3)
S3	C2	S4	116. (2)	S11	C15	S15	113. (2)
S3	C2	C1	121. (2)	S11	C15	C16	117. (2)
S4	C2	C1	123. (2)	S15	C15	C16	130. (2)
S1	C3	S6	115. (1)	S12	C16	S16	116. (2)
S1	C3	C4	118. (2)	S12	C16	C15	118. (2)
S6	C3	C4	127. (2)	S16	C16	C15	126. (2)
S2	C4	S5	114. (1)	S13	C17	C18	116. (2)
S2	C4	C3	116. (2)	S14	C18	C17	114. (2)
S5	C4	C3	130. (2)	S15	C19	C20	116. (2)
S3	C5	S7	114. (1)	S16	C20	C19	113. (2)
S3	C5	C6	115. (2)	O7W	O1W	O7W	180. (1)
S7	C5	C6	131. (3)	O6W	O2W	O8W	53. (4)
S4	C6	S8	115. (2)	O8W	O2W	O8W	98. (6)
S4	C6	C5	120. (2)	O2W	O6W	O7W	163. (13)
S8	C6	C5	124. (2)	O2W	O6W	O8W	52. (5)
S6	C7	C8	114. (2)	O7W	O6W	O8W	132. (4)
S5	C8	C7	116. (2)	O8W	O6W	O8W	96. (8)
S7	C9	C10	134. (5)	O1W	O7W	O6W	113. (13)
S8	C10	C9	123. (4)	O2W	O8W	O6W	74. (6)
C11	S9	C13	94. (2)	C22	C21	H1	120. (1)
C11	S10	C14	94. (2)				

Tabla VI.11. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[CoW₁₂O₄₀]·(CH₃CN)_{0.5}·H₂O.

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
W1	0.0189(8)	0.042(1)	0.0265(8)	0	-0.0005(6)	0
W2	0.0354(8)	0.082(2)	0.0259(7)	0	0.0188(5)	0
W3	0.0371(5)	0.0331(7)	0.0638(6)	-0.0107(7)	0.0281(4)	-0.0033(8)
W4	0.0526(7)	0.0330(7)	0.0268(5)	-0.0148(9)	0.0058(4)	-0.0126(7)
Co	0.051(3)	0.018(5)	0.037(3)	0	0.034(2)	0
S1	0.054(4)	0.034(5)	0.027(3)	0.006(4)	0.013(3)	0.001(4)
S2	0.052(4)	0.029(5)	0.028(3)	0.006(4)	0.016(2)	0.004(3)
S3	0.045(4)	0.025(5)	0.035(3)	0.001(4)	0.018(2)	0.003(3)
S4	0.043(4)	0.035(5)	0.029(3)	0.003(4)	0.014(2)	0.006(3)
S5	0.052(4)	0.018(4)	0.039(4)	-0.001(4)	0.013(3)	-0.012(3)
S6	0.066(5)	0.034(5)	0.033(4)	0.010(5)	0.013(3)	0.010(4)
S7	0.063(4)	0.028(5)	0.037(3)	-0.007(4)	0.018(3)	-0.008(4)
S8	0.066(5)	0.029(5)	0.034(3)	0.000(4)	0.018(3)	0.004(4)
S9	0.052(4)	0.024(5)	0.050(3)	-0.003(4)	0.030(2)	-0.000(3)
S10	0.050(4)	0.032(5)	0.060(4)	-0.005(4)	0.030(3)	0.000(4)
S11	0.041(3)	0.027(5)	0.048(4)	-0.009(4)	0.021(2)	-0.007(4)
S12	0.051(4)	0.033(5)	0.049(3)	0.001(4)	0.031(2)	0.001(4)
S13	0.055(4)	0.033(5)	0.040(3)	-0.014(4)	0.023(3)	-0.010(4)
S14	0.049(4)	0.037(5)	0.051(4)	0.010(4)	0.024(3)	0.007(4)
S15	0.031(3)	0.028(5)	0.042(3)	0.003(3)	0.019(2)	-0.000(3)
S16	0.034(3)	0.025(5)	0.049(3)	-0.000(4)	0.023(2)	0.001(3)

α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀] \cdot 2H₂O

Tabla VI.12. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀] \cdot 2H₂O.

Atom	x	y	z	B(Å ²)
W1	0.21474(8)	0.000	0.1957(1)	2.19(3)
W2	0.06386(8)	0.000	-0.2428(1)	2.75(3)
W3	0.14161(5)	0.05666(2)	-0.02375(7)	2.46(2)
W4	0.07408(6)	0.05759(2)	0.21592(7)	2.41(2)
B	0.000	0.000	0.000	3(2)
O1	0.209(1)	0.0846(5)	-0.034(1)	1.6(3)*
O2	0.169(1)	0.0290(4)	0.269(1)	1.3(3)*
O3	0.139(2)	0.0297(6)	-0.144(2)	3.8(5)*
O4	0.074(1)	0.0188(6)	0.068(2)	1.4(5)*
O5	0.219(1)	0.0304(5)	0.085(2)	2.4(4)*
O6	0.317(2)	0.000	0.295(2)	1.5(5)*
O7	0.111(1)	0.0734(6)	0.099(2)	2.5(4)*
O8	0.024(1)	0.0291(6)	0.291(2)	2.8(4)*
O9	0.098(1)	0.000	-0.361(2)	0.5(4)*
O10	0.037(1)	0.0735(6)	-0.126(2)	3.2(5)*
O11	0.112(1)	0.0841(4)	0.321(1)	1.1(3)*
O12	0.018(1)	0.0195(6)	-0.087(2)	1.1(4)*
S1	0.1311(4)	0.2484(2)	0.2461(5)	3.3(1)
S2	0.1172(4)	0.2485(1)	-0.0033(5)	3.1(1)
S3	0.1248(4)	0.3227(1)	0.2438(4)	2.7(1)
S4	0.1138(4)	0.3235(1)	-0.0034(5)	2.7(1)
S5	0.1443(5)	0.1805(2)	0.2734(5)	3.6(1)
S6	0.1252(4)	0.1816(2)	-0.0275(5)	3.6(1)
S7	0.1269(4)	0.3902(2)	0.2728(5)	3.5(1)
S8	0.1149(4)	0.3916(2)	-0.0220(5)	3.2(1)
C1	0.122(1)	0.2706(5)	0.121(2)	2.0(4)
C2	0.120(1)	0.3011(5)	0.120(2)	1.9(4)
C3	0.135(1)	0.2122(5)	0.181(2)	2.6(5)
C4	0.127(1)	0.2127(5)	0.065(2)	2.3(5)
C5	0.118(1)	0.3589(5)	0.176(2)	2.4(5)
C6	0.114(1)	0.3597(5)	0.065(2)	2.0(4)
C7	0.103(1)	0.1501(6)	0.162(2)	3.5(5)
C8	0.147(2)	0.1484(7)	0.076(2)	5.2(7)
C9	0.140(3)	0.4211(8)	0.185(3)	10(1)
C10	0.163(2)	0.4206(7)	0.088(2)	5.4(8)

Tabla VI.12. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀]·2H₂O. (Continuación).

Atom	x	y	z	B(Å ²)
S9	0.4447(4)	0.2896(2)	-0.1773(5)	3.3(1)
S10	0.3140(4)	0.2889(2)	-0.0697(5)	3.6(1)
S11	0.4421(4)	0.2145(2)	-0.1818(5)	3.5(1)
S12	0.3142(4)	0.2142(2)	-0.0689(5)	3.4(1)
S13	0.4530(4)	0.3571(2)	-0.1935(5)	3.3(1)
S14	0.2988(4)	0.3560(2)	-0.0575(5)	3.5(1)
S15	0.4509(4)	0.1473(2)	-0.2030(5)	3.0(1)
S16	0.2986(3)	0.1465(2)	-0.0645(5)	2.9(1)
C11	0.375(1)	0.2688(6)	-0.126(2)	2.6(5)
C12	0.375(1)	0.2369(5)	-0.129(2)	2.5(5)
C13	0.408(1)	0.3254(6)	-0.151(2)	2.8(5)
C14	0.348(1)	0.3259(5)	-0.099(2)	2.8(5)
C15	0.405(1)	0.1783(5)	-0.157(2)	2.2(4)
C16	0.345(1)	0.1791(5)	-0.105(2)	2.4(5)
C17	0.387(2)	0.3885(6)	-0.183(2)	3.0(5)
C18	0.361(1)	0.3877(6)	-0.070(2)	3.2(5)
C19	0.389(1)	0.1147(5)	-0.181(2)	2.5(5)
C20	0.375(1)	0.1159(5)	-0.064(2)	1.8(4)
O20	0.174(1)	0.000	-0.515(2)	2.9(4)*

Tabla VI.13. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀]·2H₂O.

Atom 1	Atom 2	Distance (Å)	Atom 1	Atom 2	Distance (Å)
B	O4	1.45 (2)	S6	C8	1.86 (3)
B	O12	1.46 (2)	S7	C5	1.76 (2)
W1	O2	1.85 (2)	S7	C9	1.77 (4)
W1	O4	2.39 (2)	S8	C6	1.74 (2)
W1	O5	1.90 (2)	S8	C10	1.78 (3)
W1	O6	1.66 (2)	C1	C2	1.32 (3)
W2	O3	1.87 (2)	C3	C4	1.36 (3)
W2	O8	1.84 (2)	C5	C6	1.32 (3)
W2	O9	1.72 (2)	C7	C8	1.47 (4)
W3	O1	1.68 (2)	C9	C10	1.37 (6)
W3	O3	1.85 (3)	S9	C11	1.75 (2)
W3	O5	1.84 (2)	S9	C13	1.73 (3)
W3	O7	1.89 (2)	S10	C11	1.65 (3)
W3	O10	1.85 (2)	S10	C14	1.77 (2)
W4	O2	1.91 (2)	S11	C12	1.76 (2)
W4	O7	1.87 (2)	S11	C15	1.75 (2)
W4	O8	1.90 (2)	S12	C12	1.75 (2)
W4	O10	1.88 (2)	S12	C16	1.71 (2)
W4	O11	1.65 (2)	S13	C13	1.72 (3)
W4	O12	2.39 (2)	S13	C17	1.77 (3)
S1	C1	1.76 (2)	S14	C14	1.70 (2)
S1	C3	1.76 (2)	S14	C18	1.76 (3)
S2	C1	1.76 (2)	S15	C15	1.73 (2)
S2	C4	1.74 (2)	S15	C19	1.82 (2)
S3	C2	1.75 (2)	S16	C16	1.76 (2)
S3	C5	1.75 (2)	S16	C20	1.83 (2)
S4	C2	1.75 (2)	C11	C12	1.38 (3)
S4	C6	1.77 (2)	C13	C14	1.37 (4)
S5	C3	1.74 (2)	C15	C16	1.36 (3)
S5	C7	1.83 (2)	C17	C18	1.58 (4)
S6	C4	1.75 (2)	C19	C20	1.52 (3)

Tabla VI.14. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀]·2H₂O.

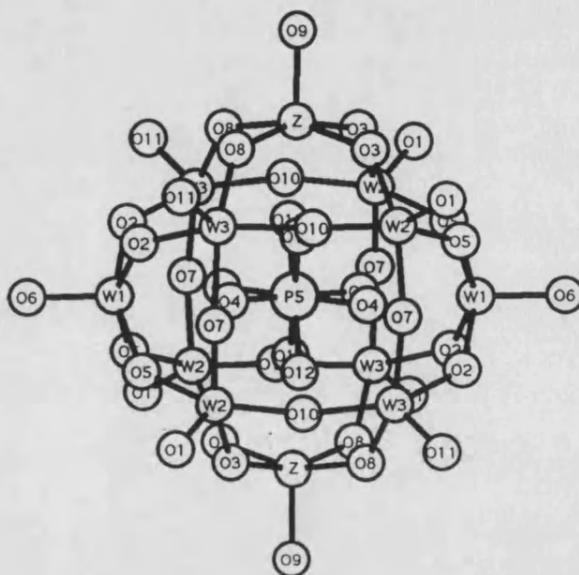
At 1	At 2	At 3	Angle	At 1	At 2	At 3	Angle
O2	W1	O2	85.5(9)	O2	W4	O10	158.9(9)
O2	W1	O4	67.1(7)	O2	W4	O11	99.6(7)
O2	W1	O4	94.2(8)	O2	W4	O12	90.9(7)
O2	W1	O5	89.9(9)	O7	W4	O8	157.9(9)
O2	W1	O5	159.6(7)	O7	W4	O10	87(1)
O2	W1	O6	97.6(8)	O7	W4	O11	101.2(9)
O4	W1	O4	39.7(8)	O7	W4	O12	93.7(9)
O4	W1	O5	65.9(9)	O8	W4	O10	90.(1)
O4	W1	O5	93.5(8)	O8	W4	O11	100.9(9)
O4	W1	O6	100.0(6)	O8	W4	O12	65.1(8)
O5	W1	O5	87.5(9)	O10	W4	O11	101.3(9)
O5	W1	O6	102.6(9)	O10	W4	O12	68.1(9)
O5	W1	O6	102.6(9)	O11	W4	O12	161.4(9)
O3	W2	O3	87.(1)	O4	B	O4	180.(2)
O3	W2	O8	158.(1)	O4	B	O4	112.(1)
O3	W2	O8	89.(1)	O4	B	O4	68.(1)
O3	W2	O9	101(1)	O4	B	O12	74.(1)
O8	W2	O8	87(1)	O4	B	O12	106.(1)
O8	W2	O9	101.6(9)	O4	B	O12	68.(1)
O1	W3	O3	102.(1)	O4	B	O12	112.(1)
O1	W3	O5	101.2(9)	O12	B	O12	180.(2)
O1	W3	O7	99(1)	O12	B	O12	110.(1)
O1	W3	O10	98(1)	O12	B	O12	70.(1)
O3	W3	O5	89(1)	W1	O2	W4	135.0(8)
O3	W3	O7	158.(1)	W2	O3	W3	139.(2)
O3	W3	O10	89.(1)	W1	O4	B	126.(1)
O5	W3	O7	89.5(9)	W1	O5	W3	137.(1)
O5	W3	O10	160.(1)	W3	O7	W4	136.(1)
O7	W3	O10	86(1)	W2	O8	W4	137.(1)
O2	W4	O7	91.8(9)	W3	O10	W4	135.(1)
O2	W4	O8	82.7(9)	W4	O12	B	128.(1)

Tabla VI.14. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[BW₁₂O₄₀]·2H₂O. (Continuación).

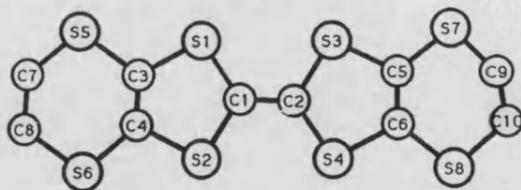
At 1	At 2	At 3	Angle	At 1	At 2	At 3	Angle
C1	S1	C3	96. (1)	C11	S9	C13	94. (1)
C1	S2	C4	96. (1)	C11	S10	C14	96. (1)
C2	S3	C5	96. (1)	C12	S11	C15	97. (1)
C2	S4	C6	96. (1)	C12	S12	C16	97. (1)
C3	S5	C7	100. (1)	C13	S13	C17	104. (1)
C4	S6	C8	102. (1)	C14	S14	C18	102. (1)
C5	S7	C9	100. (1)	C15	S15	C19	102. (1)
C6	S8	C10	102. (1)	C16	S16	C20	102. (1)
S1	C1	S2	114. (1)	S9	C11	S10	117. (2)
S1	C1	C2	123. (2)	S9	C11	C12	119. (2)
S2	C1	C2	123. (2)	S10	C11	C12	123. (2)
S3	C2	S4	114. (1)	S11	C12	S12	112. (1)
S3	C2	C1	123. (2)	S11	C12	C11	125. (2)
S4	C2	C1	123. (2)	S12	C12	C11	123. (2)
S1	C3	S5	115. (1)	S9	C13	S13	116. (1)
S1	C3	C4	116. (2)	S9	C13	C14	117. (2)
S5	C3	C4	129. (2)	S13	C13	C14	126. (2)
S2	C4	S6	114. (1)	S10	C14	S14	114. (1)
S2	C4	C3	118. (2)	S10	C14	C13	115. (2)
S6	C4	C3	129. (2)	S14	C14	C13	131. (2)
S3	C5	S7	113. (1)	S11	C15	S15	115. (1)
S3	C5	C6	118. (2)	S11	C15	C16	115. (2)
S7	C5	C6	128. (2)	S15	C15	C16	131. (2)
S4	C6	S8	115. (1)	S12	C16	S16	116. (1)
S4	C6	C5	117. (2)	S12	C16	C15	119. (2)
S8	C6	C5	129. (2)	S16	C16	C15	125. (2)
S5	C7	C8	115. (2)	S13	C17	C18	115. (2)
S6	C8	C7	114. (2)	S14	C18	C17	117. (2)
S7	C9	C10	130. (3)	S15	C19	C20	114. (1)
S8	C10	C9	118. (3)	S16	C20	C19	111. (1)

Tabla VI.15. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
W1	0.0192(5)	0.0322(7)	0.0264(5)	0	0.0022(4)	0
W2	0.0292(5)	0.0561(9)	0.0237(5)	0	0.0152(3)	0
W3	0.0286(3)	0.0262(4)	0.0422(4)	-0.0100(4)	0.0172(3)	-0.0023(4)
W4	0.0372(4)	0.0248(4)	0.0246(3)	-0.0069(5)	0.0057(3)	-0.0063(4)
B	0.04(5)	0.06(4)	0.02(2)	0	-0.00(3)	0
S1	0.068(3)	0.028(3)	0.036(2)	0.004(3)	0.027(2)	0.001(2)
S2	0.060(3)	0.026(3)	0.034(2)	0.002(3)	0.021(2)	-0.001(2)
S3	0.049(3)	0.024(3)	0.035(2)	0.002(2)	0.021(2)	-0.002(2)
S4	0.046(3)	0.025(3)	0.033(2)	0.002(3)	0.016(2)	0.001(2)
S5	0.070(4)	0.033(3)	0.034(3)	0.004(3)	0.017(2)	0.007(3)
S6	0.065(4)	0.028(3)	0.043(3)	0.005(3)	0.020(2)	-0.002(3)
S7	0.065(3)	0.026(3)	0.042(3)	-0.007(3)	0.021(2)	-0.007(2)
S8	0.050(3)	0.029(3)	0.041(3)	0.001(3)	0.017(2)	0.007(2)
C1	0.031(9)	0.02(1)	0.028(8)	0.005(9)	0.012(6)	0.003(8)
C2	0.011(8)	0.03(1)	0.026(9)	0.001(8)	-0.000(6)	-0.003(8)
C3	0.06(1)	0.002(9)	0.036(9)	-0.003(9)	0.022(8)	-0.002(8)
C4	0.04(1)	0.002(9)	0.05(1)	0.006(8)	0.014(8)	0.007(8)
C5	0.04(1)	0.02(1)	0.028(9)	-0.012(9)	0.007(7)	-0.002(8)
C6	0.018(9)	0.02(1)	0.033(9)	-0.010(8)	0.006(6)	-0.007(8)
C7	0.06(1)	0.03(1)	0.05(1)	-0.04(1)	0.033(8)	-0.02(1)
C8	0.09(2)	0.05(2)	0.07(1)	0.03(1)	0.04(1)	-0.00(1)
C9	0.24(4)	0.03(2)	0.11(2)	-0.05(2)	0.09(2)	-0.03(2)
C10	0.08(2)	0.05(2)	0.05(1)	-0.04(2)	0.01(1)	-0.02(1)
S9	0.048(3)	0.033(3)	0.053(3)	-0.001(3)	0.029(2)	0.000(2)
S10	0.055(3)	0.032(3)	0.061(3)	-0.007(3)	0.037(2)	-0.002(3)
S11	0.057(3)	0.030(3)	0.062(3)	-0.004(3)	0.039(2)	-0.001(2)
S12	0.047(3)	0.036(3)	0.058(3)	-0.001(3)	0.034(2)	-0.001(3)
S13	0.053(3)	0.031(3)	0.053(3)	-0.009(3)	0.031(2)	-0.008(2)
S14	0.052(3)	0.032(3)	0.057(3)	0.008(3)	0.030(2)	0.007(3)
S15	0.039(2)	0.034(3)	0.049(2)	0.002(2)	0.027(2)	0.004(2)
S16	0.030(2)	0.037(3)	0.049(3)	0.001(2)	0.021(2)	0.005(2)
C11	0.023(9)	0.05(1)	0.021(8)	-0.01(1)	0.005(7)	-0.002(9)
C12	0.04(1)	0.03(1)	0.034(9)	-0.009(9)	0.016(7)	0.000(9)
C13	0.021(9)	0.06(2)	0.025(9)	0.01(1)	0.006(7)	0.00(1)
C14	0.04(1)	0.03(1)	0.038(9)	-0.01(1)	0.023(7)	-0.005(9)
C15	0.015(8)	0.02(1)	0.05(1)	-0.002(8)	0.014(6)	0.005(9)
C16	0.009(8)	0.04(1)	0.04(1)	-0.006(9)	0.003(7)	-0.00(1)
C17	0.04(1)	0.04(1)	0.021(9)	0.01(1)	0.001(8)	0.006(9)
C18	0.03(1)	0.04(1)	0.05(1)	0.01(1)	0.019(8)	0.01(1)
C19	0.026(9)	0.03(1)	0.038(9)	-0.007(9)	0.012(7)	0.004(9)
C20	0.012(8)	0.03(1)	0.024(8)	0.004(8)	0.005(6)	0.011(8)

$\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$


A



B

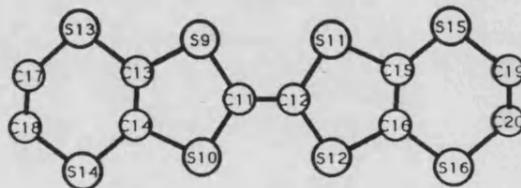


Figura VI.2. Numeración de los átomos en la sal $\alpha_2\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla VI.16. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)]·2H₂O.

Atomo	x	y	z	B(Å ²)
W1	0.2189 (1)	0.000	0.2001 (2)	2.37 (5)
W2	0.14532 (9)	0.05791 (4)	-0.0232 (1)	2.62 (3)
W3	0.0736 (1)	0.05818 (4)	0.2220 (1)	2.65 (3)
Z	0.0683 (2)	0.000	-0.2401 (3)	3.02 (9)
P	0.000	0.000	0.000	5.7 (7) *
O1	0.212 (2)	0.0860 (7)	-0.024 (2)	4.4 (7) *
O2	0.172 (1)	0.0306 (6)	0.267 (2)	3.1 (6) *
O3	0.144 (2)	0.0303 (7)	-0.141 (2)	5.0 (7) *
O4	0.083 (2)	0.0203 (9)	0.079 (3)	1.0 (8) *
O5	0.218 (2)	0.0303 (7)	0.086 (3)	5.9 (8) *
O6	0.325 (2)	0.000	0.294 (3)	4 (1) *
O7	0.116 (2)	0.0734 (7)	0.098 (3)	5.9 (8) *
O8	0.020 (2)	0.0312 (7)	0.291 (2)	4.5 (7) *
O9	0.104 (3)	0.000	-0.365 (4)	7 (1) *
O10	0.041 (2)	0.0742 (7)	-0.124 (2)	4.7 (7) *
O11	0.110 (2)	0.0857 (6)	0.323 (2)	3.8 (6) *
O12	0.025 (2)	0.0254 (9)	-0.095 (3)	1.2 (8) *
S1	0.1314 (7)	0.2483 (3)	0.2455 (8)	3.3 (3)
S2	0.1175 (7)	0.2484 (2)	-0.0035 (9)	3.4 (3)
S3	0.1243 (7)	0.3223 (2)	0.2436 (9)	3.1 (3)
S4	0.1149 (6)	0.3227 (2)	-0.0026 (8)	2.9 (2)
S5	0.1425 (7)	0.1805 (3)	0.2699 (9)	3.6 (3)
S6	0.1249 (7)	0.1815 (2)	-0.025 (1)	3.8 (3)
S7	0.1261 (7)	0.3888 (2)	0.271 (1)	3.9 (3)
S8	0.1155 (7)	0.3904 (2)	-0.0204 (9)	3.7 (3)
C1	0.123 (2)	0.2701 (8)	0.122 (3)	2.4 (8) *
C2	0.117 (2)	0.301 (1)	0.116 (3)	3.9 (9) *
C3	0.130 (2)	0.2129 (8)	0.175 (3)	2.1 (7) *
C4	0.126 (2)	0.2117 (8)	0.070 (3)	2.5 (8) *
C5	0.117 (2)	0.3588 (8)	0.177 (3)	2.1 (7) *
C6	0.116 (2)	0.3591 (8)	0.069 (3)	1.8 (7) *
C7	0.104 (3)	0.150 (1)	0.162 (4)	5 (1) *
C8	0.144 (2)	0.1487 (8)	0.071 (3)	2.2 (7) *
C9	0.131 (5)	0.414 (2)	0.184 (7)	13 (3) *
C10	0.151 (3)	0.420 (1)	0.094 (5)	7 (1) *
S9	0.4449 (6)	0.2893 (2)	-0.1778 (9)	3.4 (2)

Tabla VI.16. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)]·2H₂O. (Continuación).

Atomo	x	y	z	B(Å ²)
S10	0.3140 (7)	0.2885 (3)	-0.0702 (9)	3.9 (3)
S11	0.4424 (7)	0.2151 (3)	-0.182 (1)	3.9 (3)
S12	0.3145 (6)	0.2151 (3)	-0.069 (1)	3.8 (3)
S13	0.4531 (7)	0.3568 (3)	-0.1935 (9)	3.7 (3)
S14	0.2975 (7)	0.3556 (3)	-0.0584 (9)	3.7 (3)
S15	0.4507 (6)	0.1483 (3)	-0.2060 (9)	3.2 (3)
S16	0.3008 (6)	0.1474 (2)	-0.0640 (9)	3.3 (3)
C11	0.376 (2)	0.2671 (8)	-0.128 (3)	2.2 (7) *
C12	0.379 (2)	0.2362 (8)	-0.122 (3)	2.4 (7) *
C13	0.407 (2)	0.3250 (7)	-0.152 (3)	1.5 (6) *
C14	0.348 (2)	0.3258 (8)	-0.102 (3)	2.5 (8) *
C15	0.407 (2)	0.1780 (9)	-0.158 (3)	2.8 (8) *
C16	0.347 (2)	0.1795 (9)	-0.104 (3)	2.6 (8) *
C17	0.384 (2)	0.3857 (9)	-0.179 (3)	4 (1) *
C18	0.363 (3)	0.388 (1)	-0.070 (4)	4 (1) *
C19	0.389 (2)	0.1169 (7)	-0.186 (3)	1.5 (6) *
C20	0.376 (2)	0.1171 (8)	-0.068 (3)	2.2 (7) *
O20	0.213 (7)	0.000	-0.46 (1)	25 (5) *

Todos los átomos afinados anisotrópicamente excepto *. $Z = 0.5W + 0.5Ni$. U_{eq} está definido como: $(4/3) * [a^2*B(1,1) + b^2*B(2,2) + c^2*B(3,3) + ab(\cos \gamma)*B(1,2) + ac(\cos \beta)*B(1,3) + bc(\cos \alpha)*B(2,3)]$

Tabla VI.17. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)]·2H₂O.

At 1	At 2	Distancia (Å)	At 1	At 2	Distancia (Å)
W1	O2	1.87 (3)	S5	C7	1.80 (4)
W1	O4	2.36 (3)	S6	C4	1.74 (4)
W1	O5	1.90 (3)	S6	C8	1.79 (4)
W1	O6	1.71 (3)	S7	C5	1.70 (4)
W2	O1	1.65 (3)	S7	C9	1.54 (9)
W2	O3	1.86 (3)	S8	C6	1.73 (4)
W2	O5	1.86 (3)	S8	C10	1.81 (6)
W2	O7	1.84 (4)	C1	C2	1.32 (5)
W2	O10	1.86 (2)	C3	C4	1.25 (5)
W2	O12	2.33 (4)	C5	C6	1.31 (5)
W3	O2	1.94 (2)	C7	C8	1.49 (7)
W3	O7	1.99 (4)	C9	C10	1.3 (1)
W3	O8	1.85 (3)	S9	C11	1.76 (4)
W3	O10	1.95 (2)	S9	C13	1.74 (3)
W3	O11	1.66 (3)	S10	C11	1.72 (4)
W3	O12	2.28 (3)	S10	C14	1.80 (4)
Z	O3	1.91 (3)	S11	C12	1.74 (4)
Z	O8	1.92 (3)	S11	C15	1.78 (4)
Z	O9	1.82 (6)	S12	C12	1.71 (4)
Z	O9	1.82 (6)	S12	C16	1.74 (4)
Z	O12	2.40 (4)	S13	C13	1.74 (4)
P	O4	1.61 (3)	S13	C17	1.75 (4)
P	O12	1.75 (4)	S14	C14	1.73 (4)
S1	C1	1.73 (4)	S14	C18	1.81 (5)
S1	C3	1.75 (4)	S15	C15	1.69 (4)
S2	C1	1.76 (4)	S15	C19	1.77 (3)
S2	C4	1.81 (4)	S16	C16	1.75 (4)
S3	C2	1.78 (4)	S16	C20	1.83 (4)
S3	C5	1.76 (4)	C11	C12	1.34 (5)
S4	C2	1.72 (4)	C13	C14	1.32 (6)
S4	C6	1.80 (4)	C15	C16	1.37 (6)
S5	C3	1.78 (4)	C17	C18	1.49 (7)
C19	C20	1.52 (5)			

$$Z = 0.5W + 0.5Ni.$$

Tabla VI.18. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)].2H₂O.

At 1	At 2	At 3	Angulo (°)	At 1	At 2	At 3	Angulo (°)
O2	W1	O2	90.(1)	O8	W3	O10	89.(1)
O2	W1	O4	63.(1)	O8	W3	O11	103.(1)
O2	W1	O4	95.(1)	O8	W3	O12	64.(1)
O2	W1	O5	86.(1)	O10	W3	O11	101.(1)
O2	W1	O5	156.(1)	O10	W3	O12	61.(1)
O2	W1	O6	102.(1)	O11	W3	O12	157.(1)
O4	W1	O4	44.(1)	O3	Z	O3	87.(1)
O4	W1	O5	63.(1)	O3	Z	O8	159.(1)
O4	W1	O5	93.(1)	O3	Z	O8	88.(1)
O4	W1	O6	158.1(9)	O3	Z	O9	101.(1)
O5	W1	O5	87.(1)	O3	Z	O12	62.(1)
O5	W1	O6	102.(1)	O3	Z	O12	99.(1)
O5	W1	O6	102.(1)	O8	Z	O8	90.(1)
O1	W2	O3	107.(1)	O8	Z	O9	100.(1)
O1	W2	O5	103.(1)	O8	Z	O12	99.(1)
O1	W2	O7	97.(1)	O8	Z	O12	61.(1)
O1	W2	O10	101.(1)	O9	Z	O12	153(1)
O1	W2	O12	158.(1)	O12	Z	O12	55.(1)
O3	W2	O5	87.(1)	O4	P	O4	180.(3)
O3	W2	O7	157.(1)	O4	P	O4	114.(2)
O3	W2	O10	90.(1)	O4	P	O4	66.(2)
O3	W2	O12	64.(1)	O4	P	O12	72.(2)
O5	W2	O7	88.(1)	O4	P	O12	108.(2)
O5	W2	O10	156.(1)	O4	P	O12	68.(2)
O5	W2	O12	97.(1)	O4	P	O12	112.(2)
O7	W2	O10	86.(1)	O4	P	O12	108.(2)
O7	W2	O12	94.(1)	O4	P	O12	72.(2)
O10	W2	O12	61.(1)	O4	P	O12	112.(2)
O2	W3	O7	85.(1)	O4	P	O12	68.(2)
O2	W3	O8	89.(1)	O12	P	O12	180.(2)
O2	W3	O10	157.(1)	O12	P	O12	102.(2)
O2	W3	O11	101.(1)	O12	P	O12	78.(2)
O2	W3	O12	97.(1)	W1	O2	W3	139.(1)
O7	W3	O8	156.(1)	W1	O4	P	125.(2)
O7	W3	O10	88.(1)	W1	O5	W2	142.(2)
O7	W3	O11	101.(1)	W2	O7	W3	139.(2)
O7	W3	O12	94.(1)	Z	O3	W2	138.(2)

Tabla VI.18. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)].2H₂O. (Continuación).

At 1	At 2	At 3	Angulo (°)	At 1	At 2	At 3	Angulo (°)
Z	O8	W3	138. (2)	S5	C7	C8	116. (3)
W2	O10	W3	137. (2)	S6	C8	C7	115. (3)
Z	O12	W2	96. (2)	S7	C9	C10	145. (7)
Z	O12	W3	97. (1)	S8	C10	C9	114. (5)
Z	O12	P	114. (2)	C11	S9	C13	96. (2)
W2	O12	W3	100. (2)	C11	S10	C14	96. (2)
W2	O12	P	121. (2)	C12	S11	C15	97. (2)
W3	O12	P	123. (2)	C12	S12	C16	95. (2)
C1	S1	C3	94. (2)	C13	S13	C17	99. (2)
C1	S2	C4	94. (2)	C14	S14	C18	100. (2)
C2	S3	C5	96. (2)	C15	S15	C19	101. (2)
C2	S4	C6	95. (2)	C16	S16	C20	101. (2)
C3	S5	C7	101. (2)	S9	C11	S10	114. (2)
C4	S6	C8	102. (2)	S9	C11	C12	124. (3)
C5	S7	C9	96. (3)	S10	C11	C12	122. (3)
C6	S8	C10	99. (2)	S11	C12	S12	116. (2)
S1	C1	S2	115. (2)	S11	C12	C11	121. (3)
S1	C1	C2	125. (3)	S12	C12	C11	123. (3)
S2	C1	C2	121. (3)	S9	C13	S13	115. (2)
S3	C2	S4	114. (2)	S9	C13	C14	119. (3)
S3	C2	C1	120. (3)	S13	C13	C14	126. (3)
S4	C2	C1	125. (3)	S10	C14	S14	112. (2)
S1	C3	S5	114. (2)	S10	C14	C13	115. (3)
S1	C3	C4	121. (3)	S14	C14	C13	133. (3)
S5	C3	C4	125. (3)	S11	C15	S15	115. (2)
S2	C4	S6	111. (2)	S11	C15	C16	112. (3)
S2	C4	C3	115. (3)	S15	C15	C16	133. (3)
S6	C4	C3	134. (3)	S12	C16	S16	115. (2)
S3	C5	S7	114. (2)	S12	C16	C15	120. (3)
S3	C5	C6	116. (3)	S16	C16	C15	124. (3)
S7	C5	C6	129. (3)	S13	C17	C18	121. (3)
S4	C6	S8	113. (2)	S14	C18	C17	112. (3)
S4	C6	C5	118. (3)	S15	C19	C20	115. (2)
S8	C6	C5	129. (3)	S16	C20	C19	112. (2)

$$Z = 0.5W + 0.5Ni.$$

Tabla VI.19. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal α_2 -ET₈[PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)]·2H₂O.

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
W1	0.025 (1)	0.037 (1)	0.026 (1)	0	0.0060 (9)	0
W2	0.0294 (6)	0.0300 (7)	0.0435 (8)	-0.0067 (9)	0.0175 (5)	0.001 (1)
W3	0.0386 (7)	0.0319 (8)	0.0253 (7)	-0.005 (1)	0.0063 (6)	-0.006 (1)
Z	0.032 (2)	0.050 (2)	0.037 (2)	0	0.018 (1)	0
S1	0.064 (6)	0.035 (6)	0.034 (5)	0.006 (5)	0.026 (4)	-0.001 (5)
S2	0.068 (6)	0.030 (6)	0.030 (5)	0.007 (5)	0.016 (5)	-0.001 (5)
S3	0.053 (6)	0.029 (5)	0.038 (5)	0.003 (5)	0.018 (4)	0.005 (5)
S4	0.051 (5)	0.029 (5)	0.031 (5)	0.005 (5)	0.018 (4)	0.001 (5)
S5	0.061 (6)	0.040 (6)	0.031 (5)	0.004 (5)	0.013 (5)	0.010 (5)
S6	0.054 (6)	0.031 (6)	0.063 (7)	0.008 (5)	0.024 (5)	-0.009 (5)
S7	0.069 (7)	0.033 (6)	0.050 (6)	-0.009 (5)	0.025 (5)	-0.003 (5)
S8	0.069 (7)	0.034 (6)	0.040 (6)	0.003 (5)	0.024 (5)	0.010 (5)
S9	0.058 (5)	0.035 (6)	0.057 (6)	-0.006 (5)	0.043 (4)	-0.004 (5)
S10	0.061 (6)	0.049 (7)	0.053 (6)	-0.000 (5)	0.041 (4)	0.002 (6)
S11	0.050 (5)	0.037 (6)	0.071 (7)	-0.007 (5)	0.032 (4)	0.007 (6)
S12	0.044 (5)	0.047 (7)	0.063 (6)	0.001 (5)	0.033 (4)	-0.001 (6)
S13	0.049 (6)	0.052 (7)	0.046 (6)	-0.006 (5)	0.023 (4)	-0.003 (6)
S14	0.063 (6)	0.039 (6)	0.055 (6)	0.007 (5)	0.039 (4)	0.003 (5)
S15	0.037 (5)	0.046 (6)	0.047 (5)	0.001 (5)	0.026 (4)	-0.003 (5)
S16	0.037 (5)	0.038 (6)	0.052 (6)	0.008 (5)	0.020 (4)	0.009 (5)

La expresión del parámetro de desplazamiento anisotrópico es: $\exp[-2\pi i\{h^2 a^2 U(1,1) + k^2 b^2 U(2,2) + l^2 c^2 U(3,3) + 2hkabU(1,2) + 2hlacU(1,3) + 2klbcU(2,3)\}]$ donde a,b, y c son las constantes de la celda recíproca. $Z = 0.5W + 0.5Ni$.

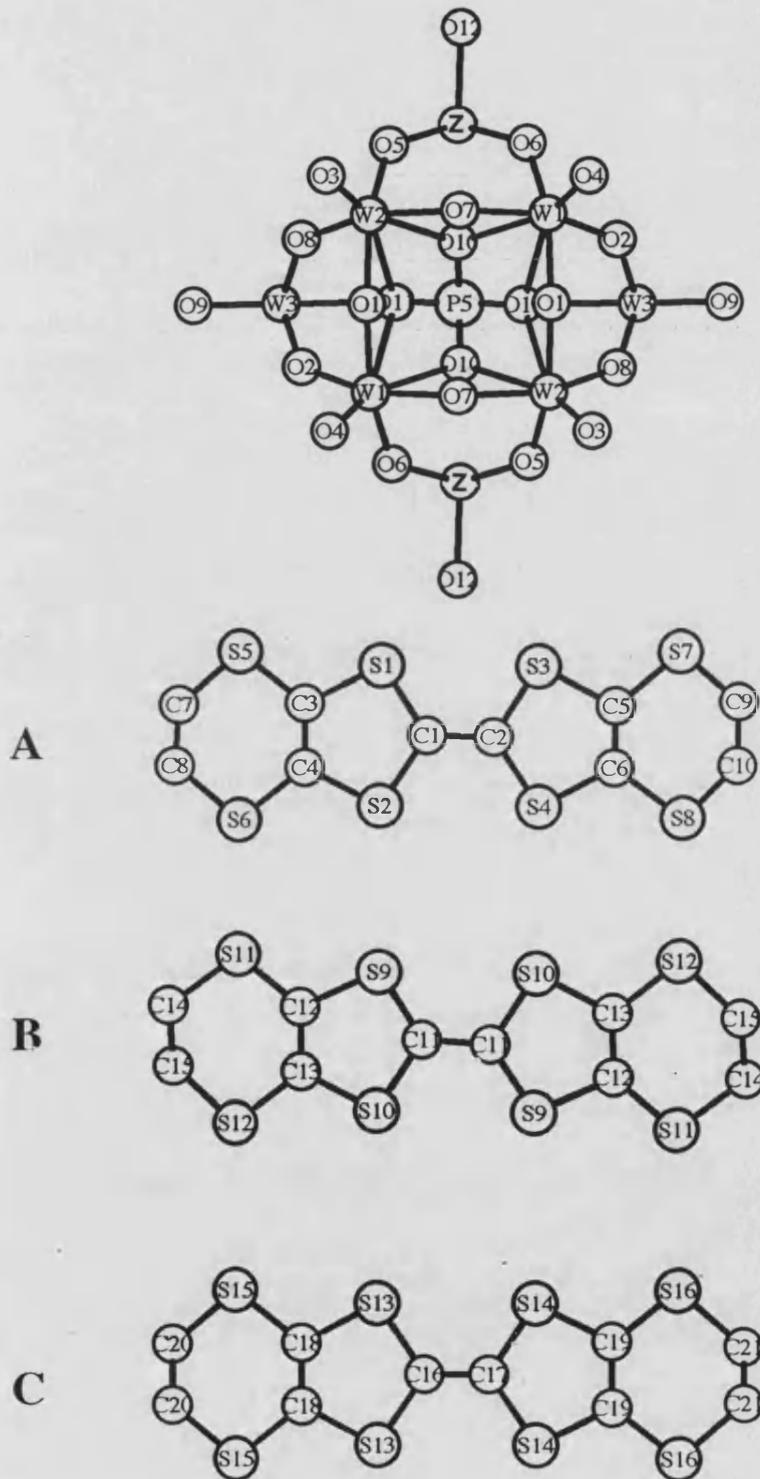
$\alpha_3\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$


Figura VI.3. Numeración de los átomos en la sal $\alpha_3\text{-ET}_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla VI.20. Coordenadas atómicas y sus desviaciones estándar para la sal α_3 -ET₈[PW₁₁O₃₉Mn].2H₂O.

Atomo	x	y	z	Beq(Å ²)
W1	0.10490(4)	0.05792(2)	-0.06137(7)	1.90(2)
W2	0.10711(4)	0.05819(2)	0.26334(7)	1.82(2)
W3	0.21220(6)	0.000	0.2035(1)	1.63(3)
Z	-0.00262(9)	0.000	-0.3267(2)	2.20(5)
P	0.000	0.000	0.000	3.0(3)
O1	0.1093(8)	0.0730(4)	0.104(1)	3.3(3)*
O2	0.1876(8)	0.0303(4)	0.065(1)	3.9(4)*
O3	0.1593(8)	0.0870(4)	0.384(1)	3.7(4)*
O4	0.1535(9)	0.0868(4)	-0.084(2)	4.3(4)*
O5	0.0843(8)	0.0328(4)	0.368(2)	4.3(4)*
O6	0.079(1)	0.0334(5)	-0.215(2)	5.7(5)*
O7	0.0002(9)	0.0738(5)	-0.168(2)	5.6(5)*
O8	0.1883(8)	0.0295(4)	0.297(1)	3.9(4)*
O9	0.318(1)	0.000	0.303(2)	3.6(5)*
O10	-0.002(1)	0.0235(6)	-0.112(2)	0.6(4)*
O11	0.076(1)	0.0184(6)	0.075(2)	0.9(4)*
O12	0.000	0.000	0.500	4.7(9)*
S1	0.3417(4)	0.2513(2)	0.2271(6)	3.2(2)
S2	0.4158(3)	0.2519(1)	0.5371(6)	2.9(1)
S3	0.3460(3)	0.1775(1)	0.2280(5)	2.8(1)
S4	0.4185(3)	0.1772(1)	0.5388(5)	2.6(1)
S5	0.3216(4)	0.3188(2)	0.1928(6)	3.6(2)
S6	0.4131(4)	0.3190(2)	0.5644(6)	3.6(2)
S7	0.3379(4)	0.1101(2)	0.1957(6)	3.4(2)
S8	0.4208(3)	0.1089(2)	0.5620(6)	3.0(2)
C1	0.379(1)	0.2298(6)	0.381(2)	2.8(5)*
C2	0.381(1)	0.1985(5)	0.384(2)	2.4(4)*
C3	0.354(1)	0.2879(6)	0.308(2)	2.7(5)*
C4	0.387(1)	0.2879(6)	0.449(2)	2.9(5)*
C5	0.367(1)	0.1409(5)	0.314(2)	2.2(4)*
C6	0.398(1)	0.1413(6)	0.451(2)	2.4(4)*
C7	0.380(1)	0.3481(6)	0.318(2)	3.8(6)*
C8	0.375(1)	0.3499(7)	0.441(2)	4.5(6)*
C9	0.350(2)	0.082(1)	0.300(5)	12(2)*
C10	0.361(2)	0.0824(9)	0.434(3)	7.5(9)*
S9	0.2858(3)	0.2135(2)	0.6651(6)	3.2(1)
S10	0.2162(3)	0.2122(2)	0.8345(6)	3.3(1)
S11	0.2910(3)	0.1464(2)	0.6388(5)	3.5(1)
S12	0.2100(3)	0.1448(1)	0.8500(5)	2.7(1)
C11	0.250(1)	0.2340(5)	0.745(2)	2.2(4)*
C12	0.265(1)	0.1760(5)	0.703(2)	2.2(4)*
C13	0.235(1)	0.1763(5)	0.786(2)	2.1(4)*
C14	0.252(1)	0.1131(6)	0.678(2)	2.9(5)*
C15	0.266(1)	0.1152(5)	0.825(2)	2.3(4)*
S13	0.4609(3)	0.2901(2)	0.0805(5)	3.1(1)
S14	0.4640(3)	0.2155(2)	0.0855(6)	3.5(1)
S15	0.4561(3)	0.3576(2)	0.1000(5)	3.4(1)
S16	0.4596(3)	0.1484(2)	0.1059(5)	3.1(1)
C16	0.500	0.2678(8)	0.000	2.9(7)*
C17	0.500	0.2376(8)	0.000	2.3(6)*
C18	0.484(1)	0.3264(5)	0.038(2)	2.0(4)*
C19	0.483(1)	0.1795(5)	0.040(2)	2.4(4)*
C20	0.506(1)	0.3882(6)	0.072(2)	3.2(5)*
C21	0.508(1)	0.1170(6)	0.071(2)	2.9(5)*
OW	-0.186(2)	0.042(1)	0.320(4)	6(1)*

Todos los átomos afinados anisotrópicamente excepto *. $Z = 0.5 W + 0.5 Mn$

$$Beq = (4/3) [a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab(\cos\gamma)\beta_{12} + ac(\cos\beta)\beta_{13} + bc(\cos\alpha)\beta_{23}]$$

Tabla VI.21. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal α_3 -ET₈[PW₁₁O₃₉Mn].2H₂O.

At1	At2	Distancia (Å)	At1	At2	Distancia (Å)
W1	O1	1.92(2)	Z	O5	2.02(2)
W1	O2	1.90(1)	Z	O5	2.02(2)
W1	O4	1.69(2)	Z	O6	2.02(2)
W1	O6	1.84(2)	Z	O6	2.02(2)
W1	O7	1.88(2)	Z	O10	2.60(2)
W1	O10	2.40(2)	Z	O10	2.60(2)
W1	O11	2.56(3)	Z	O12	1.969(2)
W2	O1	1.92(2)	W3	O2	1.88(2)
W2	O3	1.71(2)	W3	O2	1.88(2)
W2	O5	1.84(2)	W3	O8	1.88(2)
W2	O7	1.92(2)	W3	O8	1.88(2)
W2	O8	1.91(2)	W3	O9	1.76(2)
W2	O10	2.38(2)	W3	O11	2.41(2)
W2	O11	2.53(2)	W3	O11	2.41(2)
P	O10	1.60(2)	P	O11	1.50(2)
S1	C1	1.73(2)	S10	C13	1.75(2)
S1	C3	1.78(2)	S11	C12	1.69(3)
S2	C1	1.77(2)	S11	C14	1.80(3)
S2	C4	1.77(2)	S12	C13	1.74(2)
S3	C2	1.75(2)	S12	C15	1.81(2)
S3	C5	1.78(2)	C11	C11	1.39(3)
S4	C2	1.73(2)	C12	C13	1.35(4)
S4	C6	1.76(2)	C14	C15	1.52(3)
S5	C3	1.72(2)	S13	C16	1.77(2)
S5	C7	1.78(2)	S13	C16	1.77(2)
S6	C4	1.74(2)	S13	C18	1.78(2)
S6	C8	1.77(3)	S14	C17	1.76(2)
S7	C5	1.74(2)	S14	C17	1.76(2)
S7	C9	1.60(5)	S14	C19	1.75(2)
S8	C6	1.76(2)	S15	C18	1.74(2)
S8	C10	1.71(3)	S15	C20	1.77(3)
C1	C2	1.36(3)	S16	C19	1.72(2)
C3	C4	1.34(3)	S16	C21	1.83(3)
C5	C6	1.30(3)	C16	C17	1.31(5)
C7	C8	1.44(4)	C16	C17	1.31(5)
C9	C10	1.40(7)	C18	C18	1.31(3)
S9	C11	1.67(3)	C19	C19	1.37(4)
S9	C12	1.79(2)	C20	C20	1.51(3)
S10	C11	1.76(3)	C21	C21	1.44(3)

Tabla VI.22. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_3 -ET₈[PW₁₁O₃₉Mn].2H₂O.

At1	At2	At3	Angulo (°)	At1	At2	At3	Angulo (°)
O1	W1	O2	86.0(7)	O1	W2	O5	158.8(7)
O1	W1	O4	99.6(8)	O1	W2	O7	87.0(8)
O1	W1	O6	160.0(9)	O1	W2	O8	87.5(7)
O1	W1	O7	86.4(7)	O1	W2	O10	90.4(7)
O1	W1	O10	90.5(8)	O1	W2	O11	64.7(8)
O1	W1	O11	63.9(7)	O3	W2	O5	101.1(8)
O2	W1	O4	104.2(7)	O3	W2	O7	101.2(8)
O2	W1	O6	91.2(7)	O3	W2	O8	103.5(7)
O2	W1	O7	156.2(9)	O3	W2	O10	160.6(9)
O2	W1	O10	94.5(7)	O3	W2	O11	157.4(9)
O2	W1	O11	61.3(7)	O5	W2	O7	88.8(8)
O4	W1	O6	100(1)	O5	W2	O8	87.6(8)
O4	W1	O7	99.3(9)	O5	W2	O10	69.2(7)
O4	W1	O10	159.3(6)	O5	W2	O11	95.0(8)
O4	W1	O11	157.3(6)	O7	W2	O8	155.3(7)
O6	W1	O7	88.2(8)	O7	W2	O10	62.9(8)
O6	W1	O10	69.9(9)	O7	W2	O11	94.8(7)
O6	W1	O11	97.4(9)	O8	W2	O10	93.0(7)
O7	W1	O10	63.0(8)	O8	W2	O11	61.2(6)
O7	W1	O11	95.2(8)	O10	W2	O11	41.7(8)
O10	W1	O11	42.7(6)	O2	W3	O2	88.6(7)
O1	W2	O3	100.1(8)	O2	W3	O8	87.3(8)
O2	W3	O8	155.1(6)	O5	Z	O6	157.3(8)
O2	W3	O9	101.9(7)	O5	Z	O6	84.9(7)
O2	W3	O11	64.8(8)	O5	Z	O10	94.8(8)
O2	W3	O11	92.1(7)	O5	Z	O10	62.2(6)
O2	W3	O8	87.3(8)	O5	Z	O12	103.1(5)
O8	W3	O8	86.1(8)	O6	Z	O6	91.7(7)
O8	W3	O9	103.0(7)	O6	Z	O10	63.2(8)
O8	W3	O11	64.0(6)	O6	Z	O10	96.3(7)
O8	W3	O11	90.8(8)	O6	Z	O12	99.5(7)
O9	W3	O11	160.7(6)	O10	Z	O12	156.9(5)
O10	P	O11	69.(1)	O10	P	O11	108.(1)
O10	P	O11	111.(1)	O11	P	O11	116.(1)
O10	P	O10	101.(1)	O11	P	O11	180.(2)
W1	O1	W2	140(1)	W1	O11	W3	91.8(9)
W1	O2	W3	142.(1)	W1	O11	P	121(1)
W1	O6	Z	136.(1)	W2	O5	Z	136.7(7)
W1	O10	W2	95.6(9)	W2	O8	W3	141.2(7)
W1	O10	Z	91.2(9)	W2	O11	W3	92.5(5)
W1	O10	P	125.1(8)	W2	O11	P	123.(1)
W1	O11	W2	90.4(8)	W3	O11	P	128.(1)
C1	S1	C3	96.(1)	S5	C3	C1	156.(1)
C1	S2	C4	95.(1)	S5	C3	C4	129.(2)
C2	S3	C5	94.(1)	C1	C3	C7	159.7(8)
C2	S4	C6	94.(1)	C4	C3	C7	90.(2)
C3	S5	C7	99.(1)	S1	C4	S2	80.5(9)

Tabla VI.22. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal α_3 -ET₈[PW₁₁O₃₉Mn].2H₂O. (Continuación).

At1	At2	At3	Angulo (°)	At1	At2	At3	Angulo (°)
C4	S6	C8	101.(1)	S1	C4	S6	166.(1)
C5	S7	C9	100.(2)	S1	C4	C8	126(1)
C6	S8	C10	99.(1)	S2	C4	S6	113.(1)
S1	C1	S2	115.(1)	S2	C4	C3	117.(2)
S1	C1	C2	124.(2)	S6	C4	C3	129.(2)
S2	C1	C2	121.(2)	S3	C5	S7	113.(1)
S3	C1	C4	162.1(9)	S3	C5	C6	116.(2)
S3	C2	S4	116.(1)	S7	C5	C6	131.(2)
S3	C2	C1	120.(2)	S4	C6	S8	115.(1)
S4	C2	C1	124.(2)	S4	C6	C5	119.(2)
S1	C3	S5	115.(1)	S8	C6	C5	126.(2)
S1	C3	C4	116.(2)	S5	C7	C8	116.(2)
S1	C3	C7	151.(2)	S6	C8	C7	119.(2)
S2	C3	S5	165.(1)	S7	C9	C10	130.(4)
S2	C3	C7	124.1(9)	S8	C10	C9	122.(3)
C11	S9	C12	98.(1)	S9	C12	C13	114.(2)
C11	S10	C13	95.(1)	S11	C12	C13	131.(2)
C12	S11	C14	103.(1)	S10	C13	S12	114.(1)
C13	S12	C15	99.(1)	S10	C13	C12	118.(2)
S9	C11	S10	115.(1)	S12	C13	C12	127.(2)
S9	C11	C11	126.(2)	S11	C14	C15	112.(2)
S10	C11	C11	119.(2)	S12	C15	C14	116.(1)
S9	C12	S11	115.(1)	C16	S13	C18	96.(1)
C17	S14	C19	96.(1)	S13	C18	S15	166.(1)
C18	S15	C20	101.(1)	S15	C18	C18	129.(2)
C19	S16	C21	101.(1)	S14	C19	S16	115.(1)
S13	C16	S13	114.(2)	S14	C19	C19	117.(2)
S13	C16	C17	123(1)	S14	C19	S16	164.(1)
S14	C17	S14	114.(2)	S16	C19	C19	129.(2)
S14	C17	C16	123.0(9)	S15	C20	C20	115.(2)
S13	C18	S15	113.(1)	S16	C21	C21	114.(2)
S13	C18	C18	117.(2)				

$$Z = 0.5 W + 0.5 Mn$$

Tabla VI.23. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal α_3 -ET₈[PW₁₁O₃₉Mn].2H₂O.

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
W1	0.0268(3)	0.0223(4)	0.0298(3)	-0.0092(4)	0.0197(2)	-0.0055(4)
W2	0.0257(3)	0.0216(4)	0.0177(3)	-0.0079(4)	0.0091(2)	-0.0035(4)
W3	0.0135(4)	0.0237(7)	0.0214(4)	0	0.0074(3)	0
Z	0.0246(7)	0.044(1)	0.0180(7)	0	0.0138(5)	0
P	0.040(5)	0.042(8)	0.038(5)	0	0.025(3)	0
S1	0.064(3)	0.026(3)	0.030(2)	-0.002(3)	0.023(2)	0.000(2)
S2	0.050(3)	0.021(3)	0.033(2)	0.004(3)	0.019(2)	0.003(2)
S3	0.051(3)	0.020(3)	0.033(2)	-0.002(2)	0.022(2)	0.002(2)
S4	0.037(2)	0.028(3)	0.028(2)	0.002(2)	0.016(1)	0.002(2)
S5	0.064(3)	0.031(4)	0.034(3)	0.001(3)	0.022(2)	0.005(3)
S6	0.061(3)	0.024(3)	0.040(3)	-0.002(3)	0.022(2)	-0.001(3)
S7	0.065(3)	0.024(3)	0.033(2)	-0.010(3)	0.021(2)	-0.001(3)
S8	0.049(3)	0.023(3)	0.032(2)	0.000(3)	0.016(2)	0.003(2)
S9	0.055(2)	0.034(4)	0.049(2)	-0.009(3)	0.039(1)	-0.006(3)
S10	0.055(2)	0.033(4)	0.052(2)	-0.003(3)	0.040(1)	-0.005(3)
S11	0.070(2)	0.036(4)	0.049(2)	0.007(3)	0.048(1)	0.006(2)
S12	0.049(2)	0.021(3)	0.051(2)	-0.001(2)	0.039(1)	0.001(2)
S13	0.057(2)	0.027(3)	0.048(2)	-0.005(2)	0.038(1)	-0.003(2)
S14	0.069(3)	0.023(3)	0.063(2)	0.003(3)	0.049(2)	-0.001(3)
S15	0.064(2)	0.031(4)	0.060(2)	0.007(3)	0.050(1)	0.005(3)
S16	0.053(2)	0.028(3)	0.049(2)	-0.008(2)	0.036(1)	-0.003(2)

La expresión del parámetro de desplazamiento anisotrópico es: $\exp[-2\pi i \{h^2 a^2 U(1,1) + k^2 b^2 U(2,2) + l^2 c^2 U(3,3) + 2hkabU(1,2) + 2hlacU(1,3) + 2klbcU(2,3)\}]$ donde a, b, y c son las constantes de la celda recíproca. $Z = 0.5W + 0.5Mn$.

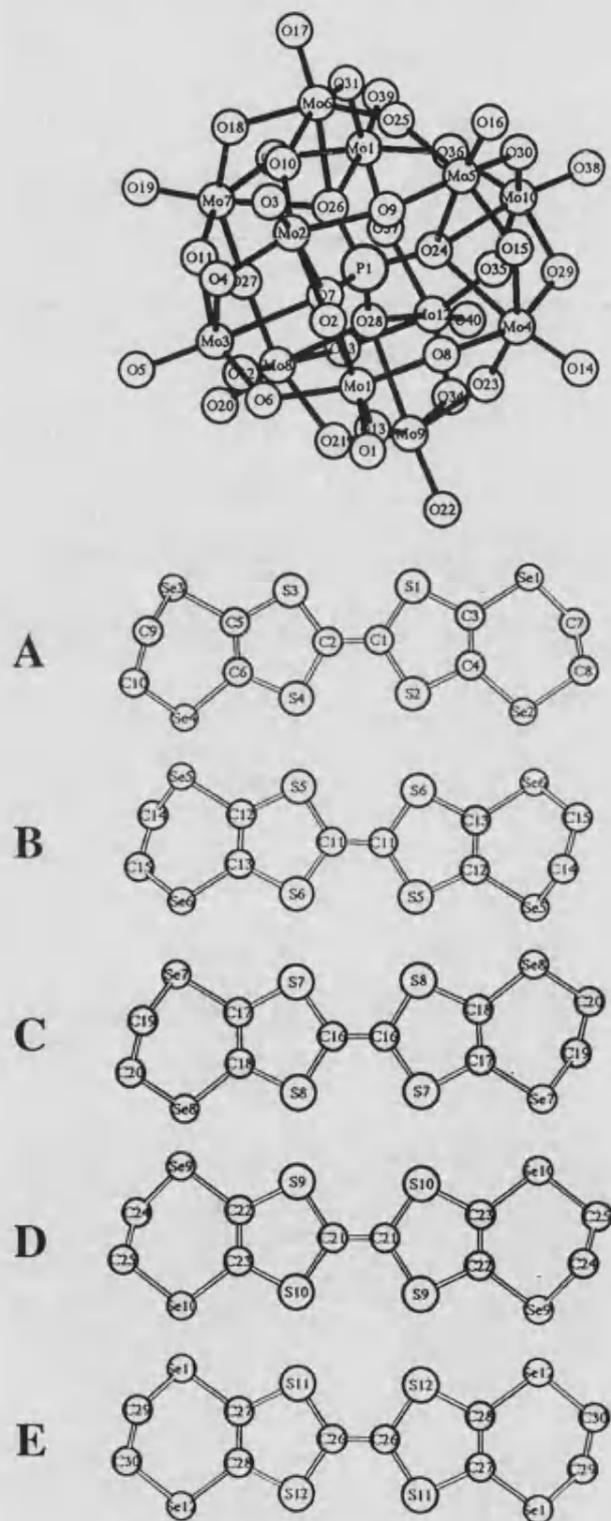
$$\text{BEDS}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$$


Figura VI.4. Numeración de los átomos en la sal $\text{BEDS}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Tabla VI.24. Coordenadas atómicas, U(Å) y sus desviaciones estándar para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]·2CH₃CN·CH₂Cl₂.

Atomo	x	y	z	U(Å ²)
P1	0.25967(13)	0.18831(13)	0.25939(8)	0.0109(4)
Mo1	0.23030(5)	0.12289(5)	0.40718(3)	0.01643(14)
Mo2	0.31179(5)	-0.04041(5)	0.29891(3)	0.01671(14)
Mo3	0.47183(5)	0.15770(5)	0.36122(3)	0.01518(14)
Mo4	0.00810(5)	0.17937(5)	0.31093(3)	0.01502(14)
Mo5	0.06610(5)	-0.01098(4)	0.21265(3)	0.01441(13)
Mo6	0.31335(5)	0.01299(5)	0.13946(3)	0.01682(14)
Mo7	0.50363(5)	0.18982(5)	0.20017(3)	0.01510(14)
Mo8	0.44017(5)	0.39461(4)	0.30738(3)	0.01418(13)
Mo9	0.21414(5)	0.37613(5)	0.37460(3)	0.01497(14)
Mo10	0.03691(5)	0.20578(5)	0.16312(3)	0.01526(14)
Mo11	0.29960(5)	0.24653(5)	0.11122(3)	0.01736(14)
Mo12	0.21495(5)	0.42502(5)	0.22922(3)	0.01625(14)
O1	0.1996(4)	0.1153(4)	0.4782(2)	0.0243(12)
O2	0.2513(4)	-0.0011(4)	0.3782(2)	0.0192(11)
O3	0.3170(4)	-0.1584(4)	0.3048(2)	0.0236(12)
O4	0.4365(4)	0.0165(4)	0.3382(2)	0.0164(11)
O5	0.5885(4)	0.1595(4)	0.3986(2)	0.0210(12)
O6	0.3843(4)	0.1517(4)	0.4217(2)	0.0176(11)
O7	0.3006(3)	0.1319(3)	0.3096(2)	0.0119(10)
O8	0.1043(4)	0.1232(4)	0.3652(2)	0.0167(11)
O9	0.1659(4)	-0.0428(4)	0.2667(2)	0.0172(11)
O10	0.3430(4)	-0.0289(3)	0.2215(2)	0.0160(11)
O11	0.5087(4)	0.1500(4)	0.2750(2)	0.0166(11)
O12	0.4635(4)	0.2862(3)	0.3536(2)	0.0142(10)
O13	0.2415(4)	0.2667(3)	0.4070(2)	0.0157(11)
O14	-0.0963(4)	0.1784(4)	0.3505(2)	0.0231(12)
O15	-0.0147(4)	0.0410(3)	0.2693(2)	0.0145(10)
O16	-0.0011(4)	-0.1186(4)	0.1856(2)	0.0174(11)
O17	0.3314(4)	-0.0867(4)	0.0936(3)	0.0255(13)
O18	0.4612(4)	0.0705(4)	0.1559(2)	0.0163(11)
O19	0.6290(4)	0.2097(4)	0.1862(2)	0.0216(12)
O20	0.5455(4)	0.4733(4)	0.3319(2)	0.0162(11)
O21	0.3492(4)	0.4282(3)	0.3733(2)	0.0150(10)
O22	0.1704(4)	0.4469(4)	0.4313(2)	0.0188(11)
O23	0.0815(4)	0.2963(4)	0.3393(2)	0.0144(10)
O24	0.1445(3)	0.1556(3)	0.2435(2)	0.0125(10)
O25	0.1786(4)	-0.0069(3)	0.1561(2)	0.0151(10)
O26	0.3181(3)	0.1678(3)	0.2029(2)	0.0128(10)
O27	0.4850(4)	0.3192(4)	0.2434(2)	0.0156(11)
O28	0.2750(4)	0.2975(3)	0.2819(2)	0.0128(10)
O29	-0.0384(4)	0.2131(3)	0.2372(2)	0.0168(11)
O30	0.0061(4)	0.0730(3)	0.1560(2)	0.0156(11)
O31	0.2974(4)	0.1031(4)	0.0868(2)	0.0175(11)
O32	0.4393(4)	0.2473(4)	0.1302(2)	0.0167(11)
O33	0.3618(4)	0.4665(4)	0.2612(2)	0.0169(11)
O34	0.1800(4)	0.4521(3)	0.3074(2)	0.0162(11)
O35	0.1020(4)	0.3380(4)	0.2017(2)	0.0157(11)
O36	0.1518(4)	0.2059(3)	0.1202(2)	0.0159(11)
O37	0.2827(4)	0.3556(4)	0.1621(2)	0.0188(11)
O38	-0.0524(4)	0.2397(4)	0.1143(2)	0.0206(12)
O39	0.2939(4)	0.2833(4)	0.0419(2)	0.0244(12)

Tabla VI.24. Coordenadas atómicas, $U(\text{Å})$ y sus desviaciones estándar para la sal $\text{BEDS}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. (Continuación).

Atomo	x	y	z	$U(\text{Å}^2)$
O40	0.1892(4)	0.5269(4)	0.1999(2)	0.0202(11)
Se1	0.27211(8)	1.38440(6)	0.81845(5)	0.0360(2)
Se2	0.13562(7)	1.58291(7)	0.77361(4)	0.0299(2)
Se3	-0.27125(6)	1.27489(6)	1.07343(3)	0.0180(2)
Se4	-0.37141(6)	1.47918(6)	1.02366(4)	0.0255(2)
Se5	0.34506(6)	0.97145(6)	0.91539(4)	0.0254(2)
Se6	0.23741(6)	1.16429(6)	0.86870(4)	0.0281(2)
Se7	0.43043(6)	0.66833(5)	0.37817(3)	0.0181(2)
Se8	0.68934(6)	0.76888(6)	0.37622(4)	0.0258(2)
Se9	-0.21991(6)	0.31538(6)	0.41617(4)	0.0245(2)
Se10	-0.16584(6)	0.57697(6)	0.41037(4)	0.0245(2)
Se11	-0.07120(7)	-0.23477(7)	0.30910(4)	0.0299(2)
Se12	0.13744(7)	-0.30001(6)	0.40652(4)	0.0329(2)
S1	0.10189(15)	1.37005(14)	0.90913(9)	0.0219(4)
S2	0.00674(14)	1.53733(14)	0.87574(9)	0.0194(4)
S3	-0.08841(14)	1.32990(14)	0.99540(9)	0.0214(4)
S4	-0.18165(14)	1.49301(14)	0.95111(9)	0.0206(4)
S5	0.14506(14)	0.94050(14)	0.98600(9)	0.0185(4)
S6	0.06540(15)	1.11591(14)	0.95313(9)	0.0210(4)
S7	0.40930(14)	0.86630(14)	0.45743(9)	0.0181(4)
S8	0.61799(14)	0.95034(13)	0.44446(9)	0.0183(4)
S9	-0.41228(14)	0.37829(14)	0.47682(9)	0.0180(4)
S10	-0.36631(14)	0.58470(13)	0.47255(9)	0.0170(4)
S11	-0.0638(2)	-0.05862(15)	0.40879(9)	0.0239(4)
S12	0.1000(2)	-0.1148(2)	0.48734(10)	0.0274(5)
C1	0.0022(6)	1.4411(6)	0.9163(4)	0.021(2)
C2	-0.0779(6)	1.4241(6)	0.9527(3)	0.019(2)
C3	0.1550(6)	1.4286(6)	0.8530(3)	0.022(2)
C4	0.1097(6)	1.5046(5)	0.8361(3)	0.020(2)
C5	-0.2061(6)	1.3537(6)	1.0210(4)	0.021(2)
C6	-0.2482(6)	1.4299(6)	1.0010(4)	0.020(2)
C7	0.3345(6)	1.5121(6)	0.8038(4)	0.026(2)
C8	0.2755(6)	1.5547(6)	0.7554(4)	0.025(2)
C9	-0.4045(6)	1.2678(7)	1.0264(4)	0.027(2)
C10	-0.4559(7)	1.3592(8)	1.0344(5)	0.035(2)
C11	0.0451(5)	1.0126(5)	0.9867(3)	0.0157(15)
C12	0.2157(5)	1.0057(5)	0.9391(3)	0.018(2)
C13	0.1786(6)	1.0864(6)	0.9220(4)	0.020(2)
C14	0.4134(7)	1.1032(6)	0.9412(5)	0.039(2)
C15	0.3832(7)	1.1788(7)	0.9036(5)	0.034(2)
C16	0.5052(6)	0.9601(5)	0.4794(3)	0.0151(15)
C17	0.4862(6)	0.7927(5)	0.4169(3)	0.0151(15)
C18	0.5837(5)	0.8313(5)	0.4121(3)	0.016(2)
C19	0.4938(7)	0.6890(6)	0.3033(4)	0.025(2)
C20	0.6093(7)	0.6890(6)	0.3072(4)	0.031(2)
C21	-0.4535(5)	0.4924(5)	0.4896(3)	0.016(2)
C22	-0.3014(5)	0.4147(6)	0.4448(3)	0.018(2)
C23	-0.2793(5)	0.5102(5)	0.4424(3)	0.0154(15)
C24	-0.0883(6)	0.3964(6)	0.4400(4)	0.023(2)
C25	-0.0703(6)	0.4767(6)	0.4016(4)	0.029(2)
C26	0.0070(6)	-0.0377(5)	0.4779(4)	0.021(2)

Tabla VI.24. Coordenadas atómicas, U(Å) y sus desviaciones estándar para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]·2CH₃CN·CH₂Cl₂. (Continuación).

Atomo	x	y	z	U(Å ²)
C27	-0.0150(6)	-0.1660(6)	0.3837(4)	0.021(2)
C28	0.0629(6)	-0.1905(5)	0.4202(4)	0.022(2)
C29	0.0626(8)	-0.2676(7)	0.2832(5)	0.046(3)
C30	0.1163(9)	-0.3307(8)	0.3195(5)	0.047(3)
C31	0.3332(9)	0.7244(8)	0.1803(6)	0.057(3)
C32	0.7179(7)	0.0279(8)	0.2758(5)	0.044(3)
C33	0.6359(7)	-0.0515(7)	0.2577(4)	0.031(2)
Cl1	0.4034(2)	0.6475(2)	0.13726(14)	0.0640(8)
Cl2	0.2128(3)	0.7422(2)	0.1497(2)	0.0655(8)
N1	0.5722(6)	-0.1124(6)	0.2429(4)	0.038(2)
H1	0.3395(6)	1.5573(6)	0.8421(4)	0.031*
H2	0.4056(6)	1.5064(6)	0.7922(4)	0.031*
H3	0.260(7)	1.516(7)	0.716(4)	0.04(3) *
H4	0.309(6)	1.618(6)	0.748(4)	0.02(2) *
H5	-0.434(7)	1.227(6)	1.040(4)	0.02(3) *
H6	-0.393(7)	1.245(7)	0.981(4)	0.04(3) *
H7	-0.473(7)	1.375(6)	1.070(4)	0.020(2) *
H8	-0.52(1)	1.35(1)	1.013(6)	0.09(5) *
H9	0.3985(7)	1.1233(6)	0.9835(5)	0.046 *
H10	0.4890(7)	1.1014(6)	0.9411(5)	0.046 *
H11	0.397(8)	1.251(8)	0.930(5)	0.05(3) *
H12	0.403(8)	1.175(8)	0.869(5)	0.05(3) *
H13	0.465(6)	0.637(6)	0.283(34)	0.01(2) *
H14	0.477(6)	0.756(6)	0.294(3)	0.01(2) *
H15	0.632(6)	0.709(5)	0.274(4)	0.01(2) *
H16	0.637(7)	0.628(7)	0.314(4)	0.04(3) *
H17	-0.093(8)	0.422(7)	0.485(5)	0.050 *
H18	-0.045(7)	0.346(7)	0.442(4)	0.04(3) *
H19	0.0011(6)	0.5084(6)	0.4120(4)	0.034 *
H20	-0.0757(6)	0.4477(6)	0.3586(4)	0.034 *
H21	0.0518(8)	-0.2996(7)	0.2407(5)	0.055 *
H22	0.1083(8)	-0.2064(7)	0.2835(5)	0.055 *
H23	0.1852(9)	-0.3352(8)	0.3043(5)	0.057 *
H24	0.0779(9)	-0.3965(8)	0.3107(5)	0.057 *
H25	0.3246(9)	0.6989(8)	0.2194(6)	0.069 *
H26	0.3749(9)	0.7886(8)	0.1896(6)	0.069 *

Tabla VI.25. Distancias de enlace para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]·CH₃CN·CH₂Cl₂

Atomo 1	Atomo 2	Distancia (Å)	Atomo 1	Atomo 2	Distancia (Å)
P1	O24	1.529(5)	Mo8	O21	1.998(5)
P1	O26	1.533(5)	Mo8	O28	2.418(5)
P1	O28	1.534(5)	Mo9	O22	1.679(5)
P1	O7	1.541(5)	Mo9	O13	1.824(5)
Mo1	O1	1.675(5)	Mo9	O21	1.841(5)
Mo1	O2	1.827(5)	Mo9	O34	1.989(5)
Mo1	O8	1.834(5)	Mo9	O23	2.013(5)
Mo1	O13	1.998(5)	Mo9	O28	2.444(5)
Mo1	O6	2.005(5)	Mo10	O38	1.681(5)
Mo1	O7	2.434(5)	Mo10	O36	1.837(5)
Mo2	O3	1.676(5)	Mo10	O30	1.841(5)
Mo2	O10	1.823(5)	Mo10	O29	1.980(5)
Mo2	O4	1.846(5)	Mo10	O35	2.013(5)
Mo2	O9	1.981(5)	Mo10	O24	2.412(5)
Mo2	O2	2.026(5)	Mo11	O39	1.687(5)
Mo2	O7	2.408(5)	Mo11	O37	1.826(5)
Mo3	O5	1.679(5)	Mo11	O32	1.840(5)
Mo3	O6	1.835(5)	Mo11	O36	1.986(5)
Mo3	O12	1.836(5)	Mo11	O31	2.006(5)
Mo3	O4	1.974(5)	Mo11	O26	2.445(5)
Mo3	O11	2.009(5)	Mo12	O40	1.690(5)
Mo3	O7	2.411(4)	Mo12	O35	1.830(5)
Mo4	O14	1.677(5)	Mo12	O34	1.839(5)
Mo4	O23	1.823(5)	Mo12	O37	1.994(5)
Mo4	O29	1.843(5)	Mo12	O33	1.999(5)
Mo4	O8	1.967(5)	Mo12	O28	2.413(5)
Mo4	O15	2.021(5)	Se1	C3	1.886(7)
Mo4	O24	2.436(5)	Se1	C7	1.958(8)
Mo5	O16	1.680(5)	Se2	C4	1.902(8)
Mo5	O15	1.834(5)	Se2	C8	1.968(8)
Mo5	O91	.836(5)	Se3	C5	1.890(8)
Mo5	O30	1.997(5)	Se3	C9	1.952(8)
Mo5	O25	2.006(5)	Se4	C6	1.890(7)
Mo5	O24	2.439(5)	Se4	C10	1.959(10)
Mo6	O17	1.670(5)	Se5	C12	1.895(7)
Mo6	O25	1.824(5)	Se5	C14	1.960(9)
Mo6	O31	1.841(5)	Se6	C13	1.861(8)
Mo6	O18	2.004(5)	Se6	C15	1.985(10)
Mo6	O10	2.012(5)	Se7	C17	1.890(7)
Mo6	O26	2.426(5)	Se7	C19	1.957(8)
Mo7	O19	1.690(5)	Se8	C18	1.880(7)
Mo7	O11	1.821(5)	Se8	C20	1.952(9)
Mo7	O18	1.840(5)	Se9	C22	1.909(7)
Mo7	O27	1.987(5)	Se9	C24	1.959(8)
Mo7	O32	2.009(5)	Se10	C23	1.899(8)
Mo7	O26	2.416(4)	Se10	C25	1.969(8)
Mo8	O20	1.683(5)	Se11	C27	1.875(8)
Mo8	O27	1.835(5)	Se11	C29	1.959(10)
Mo8	O33	1.850(5)	Se12	C28	1.900(8)
Mo8	O12	1.968(5)			

Tabla VI.25. Distancias de enlace para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]·CH₃CN·CH₂Cl₂
(Continuación).

Atomo 1	Atomo 2	Distancia (Å)	Atomo 1	Atomo 2	Distancia
Se12	C30	1.928(10)	C20	H15	0.88(8)
S1	C1	1.719(8)	C20	H16	0.99(10)
S1	C3	1.726(8)	C21	C21	1.360(14)
S2	C1	1.708(8)	C22	C23	1.344(10)
S2	C4	1.731(7)	C24	C25	1.500(12)
S3	C2	1.715(8)	C24	H17	1.02(10)
S3	C5	1.726(7)	C24	H18	0.95(9)
S4	C6	1.731(8)	C25	H19	0.99
S4	C2	1.740(7)	C25	H20	0.99
S5	C12	1.724(8)	C26	C26	1.387(15)
S5	C11	1.726(7)	C27	C28	1.354(11)
S6	C11	1.711(8)	C29	C30	1.465(14)
S6	C13	1.744(7)	C29	H21	0.99
S7	C16	1.715(8)	C29	H22	0.99
S7	C17	1.731(7)	C30	H23	0.99
S8	C16	1.725(7)	C30	H24	0.99
S8	C18	1.729(7)	C31	C12	1.721(11)
S9	C22	1.719(7)	C31	C11	1.730(12)
S9	C21	1.730(7)	C31	H25	0.99
S10	C21	1.727(8)	C31	H26	0.99
S10	C23	1.734(7)	C32	C33	1.457(14)
S11	C26	1.715(8)	C33	N1	1.127(12)
S11	C27	1.734(8)			
S12	C26	1.722(8)			
S12	C28	1.731(8)			
C1	C2	1.389(10)			
C3	C4	1.345(11)			
C5	C6	1.353(11)			
C7	C8	1.498(12)			
C7	H1	0.99			
C7	H2	0.99			
C8	H3	0.96(10)			
C8	H4	0.98(9)			
C9	C10	1.499(13)			
C9	H5	0.76(9)			
C9	H6	1.06(10)			
C10	H7	0.85(9)			
C10	H8	0.95(14)			
C11	C11	1.389(15)			
C12	C13	1.355(11)			
C14	C15	1.491(14)			
C14	H9	0.99			
C14	H10	0.99			
C15	H11	1.09(11)			
C15	H12	0.83(10)			
C16	C16	1.380(14)			
C17	C18	1.348(10)			
C19	C20	1.504(13)			
C19	H13	0.85(8)			
C19	H14	1.03(8)			

Tabla VI.26. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal
BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]:CH₃CN·CH₂Cl₂

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)	Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)
O24	P1	O26	109.4(3)	O14	Mo4	O8	100.7(2)
O24	P1	O28	109.4(3)	O23	Mo4	O8	86.2(2)
O26	P1	O28	109.5(3)	O29	Mo4	O8	153.9(2)
O24	P1	O7	109.2(3)	O14	Mo4	O15	98.8(2)
O26	P1	O7	109.7(3)	O23	Mo4	O15	156.3(2)
O28	P1	O7	109.6(3)	O29	Mo4	O15	85.7(2)
O1	Mo1	O2	104.0(3)	O8	Mo4	O15	82.1(2)
O1	Mo1	O8	103.0(2)	O14	Mo4	O24	170.2(2)
O2	Mo1	O8	96.8(2)	O23	Mo4	O24	86.1(2)
O1	Mo1	O13	100.4(2)	O29	Mo4	O24	73.2(2)
O2	Mo1	O13	154.6(2)	O8	Mo4	O24	81.0(2)
O8	Mo1	O13	84.6(2)	O15	Mo4	O24	71.8(2)
O1	Mo1	O6	100.1(2)	O16	Mo5	O15	103.2(2)
O2	Mo1	O6	87.2(2)	O16	Mo5	O9	103.5(2)
O8	Mo1	O6	154.7(2)	O15	Mo5	O9	96.5(2)
O13	Mo1	O6	81.4(2)	O16	Mo5	O30	100.1(2)
O1	Mo1	O7	171.6(2)	O15	Mo5	O30	87.4(2)
O2	Mo1	O7	73.9(2)	O9	Mo5	O30	154.5(2)
O8	Mo1	O7	85.3(2)	O16	Mo5	O25	100.7(2)
O13	Mo1	O7	81.0(2)	O15	Mo5	O25	155.0(2)
O6	Mo1	O7	71.8(2)	O9	Mo5	O25	84.7(2)
O3	Mo2	O10	104.0(2)	O30	Mo5	O25	81.5(2)
O3	Mo2	O4	102.5(2)	O16	Mo5	O24	171.7(2)
O10	Mo2	O4	97.7(2)	O15	Mo5	O24	74.6(2)
O3	Mo2	O9	100.6(2)	O9	Mo5	O24	84.8(2)
O10	Mo2	O9	85.5(2)	O30	Mo5	O24	71.9(2)
O4	Mo2	O9	155.1(2)	O25	Mo5	O24	80.7(2)
O3	Mo2	O2	98.7(2)	O17	Mo6	O25	104.4(2)
O10	Mo2	O2	155.6(2)	O17	Mo6	O31	103.1(3)
O4	Mo2	O2	85.7(2)	O25	Mo6	O31	97.5(2)
O9	Mo2	O2	81.7(2)	O17	Mo6	O18	98.3(2)
O3	Mo2	O7	169.7(2)	O25	Mo6	O18	155.0(2)
O10	Mo2	O7	86.2(2)	O31	Mo6	O18	87.2(2)
O4	Mo2	O7	74.4(2)	O17	Mo6	O10	101.4(2)
O9	Mo2	O7	81.2(2)	O25	Mo6	O10	84.1(2)
O2	Mo2	O7	71.4(2)	O31	Mo6	O10	154.2(2)
O5	Mo3	O6	102.7(2)	O18	Mo6	O10	81.3(2)
O5	Mo3	O12	103.1(2)	O17	Mo6	O26	169.9(2)
O6	Mo3	O12	96.0(2)	O25	Mo6	O26	85.7(2)
O5	Mo3	O4	100.2(2)	O31	Mo6	O26	74.4(2)
O6	Mo3	O4	88.6(2)	O18	Mo6	O26	71.9(2)
O12	Mo3	O4	154.6(2)	O10	Mo6	O26	80.1(2)
O5	Mo3	O11	101.2(2)	O19	Mo7	O11	104.1(2)
O6	Mo3	O11	155.5(2)	O19	Mo7	O18	102.9(2)
O12	Mo3	O11	83.8(2)	O11	Mo7	O18	97.5(2)
O4	Mo3	O11	82.0(2)	O19	Mo7	O27	99.9(2)
O5	Mo3	O7	172.1(2)	O11	Mo7	O27	85.5(2)
O6	Mo3	O7	75.0(2)	O18	Mo7	O27	155.6(2)
O12	Mo3	O7	84.7(2)	O19	Mo7	O32	98.9(2)
O4	Mo3	O7	72.3(2)	O11	Mo7	O32	155.1(2)
O11	Mo3	O7	80.5(2)	O18	Mo7	O32	86.4(2)
O14	Mo4	O23	103.6(2)	O27	Mo7	O32	81.3(2)
O14	Mo4	O29	104.0(2)	O19	Mo7	O26	170.3(2)
O23	Mo4	O29	96.2(2)	O11	Mo7	O26	85.6(2)

Tabla VI.26. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]:CH₃CN·CH₂Cl₂ (Continuación).

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)	Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)
O18	Mo7	O26	74.8(2)	O37	Mo11	O31	155.3(2)
O27	Mo7	O26	81.3(2)	O32	Mo11	O31	86.2(2)
O32	Mo7	O26	71.6(2)	O36	Mo11	O31	81.0(2)
O20	Mo8	O27	102.5(2)	O39	Mo11	O26	170.1(2)
O20	Mo8	O33	102.6(2)	O37	Mo11	O26	86.0(2)
O27	Mo8	O33	96.3(2)	O32	Mo11	O26	73.5(2)
O20	Mo8	O12	101.4(2)	O36	Mo11	O26	80.4(2)
O27	Mo8	O12	85.6(2)	O31	Mo11	O26	71.4(2)
O33	Mo8	O12	154.9(2)	O40	Mo12	O35	103.7(2)
O20	Mo8	O21	99.9(2)	O40	Mo12	O34	101.5(2)
O27	Mo8	O21	156.3(2)	O35	Mo12	O34	96.9(2)
O33	Mo8	O21	86.2(2)	O40	Mo12	O37	101.5(2)
O12	Mo8	O21	82.5(2)	O35	Mo12	O37	84.7(2)
O20	Mo8	O28	171.4(2)	O34	Mo12	O37	155.9(2)
O27	Mo8	O28	85.9(2)	O40	Mo12	O33	98.8(2)
O33	Mo8	O28	74.4(2)	O35	Mo12	O33	155.7(2)
O12	Mo8	O28	80.8(2)	O34	Mo12	O33	87.4(2)
O21	Mo8	O28	72.1(2)	O37	Mo12	O33	82.0(2)
O22	Mo9	O13	104.7(2)	O40	Mo12	O28	170.1(2)
O22	Mo9	O21	103.7(2)	O35	Mo12	O28	85.9(2)
O13	Mo9	O21	97.1(2)	O34	Mo12	O28	74.7(2)
O22	Mo9	O34	98.5(2)	O37	Mo12	O28	81.4(2)
O13	Mo9	O34	154.7(2)	O33	Mo12	O28	72.1(2)
O21	Mo9	O34	86.9(2)	Mo1	O2	Mo2	124.9(3)
O22	Mo9	O23	100.3(2)	Mo2	O4	Mo3	124.3(2)
O13	Mo9	O23	84.5(2)	Mo3	O6	Mo1	124.1(3)
O21	Mo9	O23	154.6(2)	P1	O7	Mo2	125.4(3)
O34	Mo9	O23	81.5(2)	P1	O7	Mo3	126.2(3)
O22	Mo9	O28	169.8(2)	Mo2	O7	Mo3	89.00(15)
O13	Mo9	O28	85.5(2)	P1	O7	Mo1	125.8(3)
O21	Mo9	O28	73.9(2)	Mo2	O7	Mo1	89.8(2)
O34	Mo9	O28	71.6(2)	Mo3	O7	Mo1	88.9(2)
O23	Mo9	O28	81.0(2)	Mo1	O8	Mo4	152.4(3)
O38	Mo10	O36	102.8(2)	Mo5	O9	Mo2	152.1(3)
O38	Mo10	O30	103.4(2)	Mo2	O10	Mo6	152.1(3)
O36	Mo10	O30	96.8(2)	Mo7	O11	Mo3	152.5(3)
O38	Mo10	O29	99.8(2)	Mo3	O12	Mo8	153.7(3)
O36	Mo10	O29	155.4(2)	Mo9	O13	Mo1	153.2(3)
O30	Mo10	O29	87.3(2)	Mo5	O15	Mo4	124.7(3)
O38	Mo10	O35	99.2(2)	Mo7	O18	Mo6	124.2(2)
O36	Mo10	O35	84.5(2)	Mo9	O21	Mo8	125.1(2)
O30	Mo10	O35	156.4(2)	Mo4	O23	Mo9	150.8(3)
O29	Mo10	O35	82.4(2)	P1	O24	Mo10	126.0(3)
O38	Mo10	O24	171.3(2)	P1	O24	Mo4	125.8(3)
O36	Mo10	O24	85.9(2)	Mo10	O24	Mo4	89.24(15)
O30	Mo10	O24	75.1(2)	P1	O24	Mo5	126.1(3)
O29	Mo10	O24	71.7(2)	Mo10	O24	Mo5	88.7(2)
O35	Mo10	O24	81.6(2)	Mo4	O24	Mo5	89.0(2)
O39	Mo11	O37	103.8(2)	Mo6	O25	Mo5	153.1(3)
O39	Mo11	O32	103.0(2)	P1	O26	Mo7	125.6(3)
O37	Mo11	O32	97.1(2)	P1	O26	Mo6	126.5(3)
O39	Mo11	O36	102.0(2)	Mo7	O26	Mo6	89.11(15)
O37	Mo11	O36	85.6(2)	P1	O26	Mo11	125.5(3)
O32	Mo11	O36	153.5(2)	Mo7	O26	Mo11	89.5(2)
O39	Mo11	O31	99.3(2)	Mo6	O26	Mo11	89.0(2)

Tabla VI.26. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]-CH₃CN-CH₂Cl₂ (Continuación).

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)	Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)
Mo8	O27	Mo7	150.7(3)	C5	C6	S4	117.6(6)
P1	O28	Mo12	126.6(3)	C5	C6	Se4	127.2(6)
P1	O28	Mo8	125.3(3)	S4	C6	Se4	115.2(4)
Mo12	O28	Mo8	89.4(2)	C8	C7	Se1	113.7(6)
P1	O28	Mo9	125.9(3)	C8	C7	H1	108.8(5)
Mo12	O28	Mo9	88.68(15)	Se1	C7	H1	108.8(2)
Mo8	O28	Mo9	89.0(2)	C8	C7	H2	108.8(4)
Mo4	O29	Mo10	125.8(3)	Se1	C7	H2	108.8(2)
Mo10	O30	Mo5	124.2(3)	H1	C7	H2	107.7
Mo6	O31	Mo11	125.1(3)	C7	C8	Se2	114.9(6)
Mo11	O32	Mo7	125.3(3)	C7	C8	H3	117.9(55)
Mo8	O33	Mo12	124.0(3)	Se2	C8	H3	99.6(56)
Mo12	O34	Mo9	124.9(2)	C7	C8	H4	112.1(49)
Mo12	O35	Mo10	151.7(3)	Se2	C8	H4	103.3(48)
Mo10	O36	Mo11	152.0(3)	H3	C8	H4	107.3(72)
Mo11	O37	Mo12	151.9(3)	C10	C9	Se3	114.5(7)
C3	Se1	C7	96.1(3)	C10	C9	H5	111.1(67)
C4	Se2	C8	101.5(3)	Se3	C9	H5	99.4(67)
C5	Se3	C9	91.8(4)	C10	C9	H6	112.5(50)
C6	Se4	C10	100.9(4)	Se3	C9	H6	107.6(50)
C12	Se5	C14	92.6(4)	H5	C9	H6	111.0(84)
C13	Se6	C15	99.0(4)	C9	C10	Se4	116.3(6)
C17	Se7	C19	92.3(3)	C9	C10	H7	114.3(58)
C18	Se8	C20	100.1(3)	Se4	C10	H7	100.2(60)
C22	Se9	C24	94.0(3)	C9	C10	H8	109.5(84)
C23	Se10	C25	101.7(3)	Se4	C10	H8	115.7(82)
C27	Se11	C29	94.3(4)	H7	C10	H8	99.4(95)
C28	Se12	C30	101.5(4)	C11	C11	S6	122.9(7)
C1	S1	C3	94.8(4)	C11	C11	S5	121.5(8)
C1	S2	C4	95.2(4)	S6	C11	S5	115.6(4)
C2	S3	C5	95.4(4)	C13	C12	S5	117.8(6)
C6	S4	C2	94.3(4)	C13	C12	Se5	120.2(6)
C12	S5	C11	94.9(4)	S5	C12	Se5	121.9(4)
C11	S6	C13	95.6(4)	C12	C13	S6	115.4(6)
C16	S7	C17	95.4(3)	C12	C13	Se6	125.5(6)
C16	S8	C18	94.9(3)	S6	C13	Se6	119.1(4)
C22	S9	C21	96.1(4)	C15	C14	Se5	115.8(7)
C21	S10	C23	96.2(4)	C15	C14	H9	108.3(6)
C26	S11	C27	96.2(4)	Se5	C14	H9	108.3(3)
C26	S12	C28	95.4(4)	C15	C14	H10	108.3(5)
C2	C1	S2	120.4(6)	Se5	C14	H10	108.3(3)
C2	C1	S1	123.8(6)	H9	C14	H10	107.4
S2	C1	S1	115.8(4)	C14	C15	Se6	116.6(7)
C1	C2	S3	123.7(6)	C14	C15	H11	111.0(54)
C1	C2	S4	120.1(6)	Se6	C15	H11	106.2(54)
S3	C2	S4	115.9(4)	C14	C15	H12	117.0(74)
C4	C3	S1	117.3(6)	Se6	C15	H12	89.5(74)
C4	C3	Se1	123.3(6)	H11	C15	H12	114.6(90)
S1	C3	Se1	119.4(5)	C16	C16	S7	124.0(8)
C3	C4	S2	116.2(6)	C16	C16	S8	120.9(8)
C3	C4	Se2	131.4(6)	S7	C16	S8	115.1(4)
S2	C4	Se2	112.3(4)	C18	C17	S7	116.4(6)
C6	C5	S3	116.6(6)	C18	C17	Se7	123.3(5)
C6	C5	Se3	122.7(6)	S7	C17	Se7	120.3(4)
S3	C5	Se3	120.6(4)	C17	C18	S8	117.0(5)

Tabla VI.26. Angulos que forman los átomos enlazados y sus desviaciones estándar para la sal BEDS₃[PMo₁₂O₄₀]-CH₃CN-CH₂Cl₂ (Continuación).

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)	Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo(°)
C17	C18	Se8	127.3(6)	H23	C30	H24	106.8
S8	C18	Se8	115.7(4)	C12	C31	C11	117.4(7)
C20	C19	Se7	114.7(6)	C12	C31	H25	108.0(5)
C20	C19	H13	110.5(52)	C11	C31	H25	108.0(4)
Se7	C19	H13	94.5(53)	C12	C31	H26	107.9(4)
C20	C19	H14	107.9(42)	C11	C31	H26	108.0(4)
Se7	C19	H14	105.8(42)	H25	C31	H26	107.2
H13	C19	H14	122.9(67)	N1	C33	C32	178.9(10)
C19	C20	Se8	117.4(6)				
C19	C20	H15	108.5(51)				
Se8	C20	H15	107.2(50)				
C19	C20	H16	117.5(56)				
Se8	C20	H16	95.6(56)				
H15	C20	H16	109.8(73)				
C21	C21	S10	123.2(8)				
C21	C21	S9	122.9(8)				
S10	C21	S9	113.9(4)				
C23	C22	S9	117.4(5)				
C23	C22	Se9	125.7(5)				
S9	C22	Se9	116.9(4)				
C22	C23	S10	116.1(6)				
C22	C23	Se10	129.5(5)				
S10	C23	Se10	114.4(4)				
C25	C24	Se9	112.7(6)				
C25	C24	H17	112.3(56)				
Se9	C24	H17	104.2(57)				
C25	C24	H18	123.4(55)				
Se9	C24	H18	98.7(55)				
H17	C24	H18	103.2(75)				
C24	C25	Se10	115.2(5)				
C24	C25	H19	108.5(4)				
Se10	C25	H19	108.5(2)				
C24	C25	H20	108.5(5)				
Se10	C25	H20	108.5(3)				
H19	C25	H20	107.5				
C26	C26	S11	122.7(8)				
C26	C26	S12	122.4(8)				
S11	C26	S12	114.9(4)				
C28	C27	S11	115.5(6)				
C28	C27	Se11	126.4(6)				
S11	C27	Se11	118.1(4)				
C27	C28	S12	117.4(6)				
C27	C28	Se12	127.4(6)				
S12	C28	Se12	115.3(5)				
C30	C29	Se11	116.0(7)				
C30	C29	H21	108.3(6)				
Se11	C29	H21	108.3(3)				
C30	C29	H22	108.3(6)				
Se11	C29	H22	108.3(3)				
H21	C29	H22	107.4				
C29	C30	Se12	120.6(7)				
C29	C30	H23	107.2(6)				
Se12	C30	H23	107.2(3)				
C29	C30	H24	107.2(6)				
Se12	C30	H24	107.2(3)				

Tabla VI.27. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal
 $\text{BEDS}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

At	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
P1	0.0090(8)	0.0128(9)	0.0115(9)	0.0020(7)	0.0012(7)	0.0033(7)
Mo1	0.0144(3)	0.0236(3)	0.0139(3)	0.0061(3)	0.0038(2)	0.0086(3)
Mo2	0.0171(3)	0.0147(3)	0.0187(3)	0.0028(3)	-0.0019(3)	0.0054(3)
Mo3	0.0101(3)	0.0201(3)	0.0161(3)	0.0052(3)	-0.0012(2)	0.0035(2)
Mo4	0.0094(3)	0.0204(3)	0.0152(3)	-0.0003(3)	0.0021(2)	0.0037(2)
Mo5	0.0106(3)	0.0145(3)	0.0179(3)	0.0005(2)	0.0008(2)	0.0025(2)
Mo6	0.0162(3)	0.0167(3)	0.0174(3)	-0.0019(3)	0.0059(3)	0.0027(3)
Mo7	0.0110(3)	0.0201(3)	0.0145(3)	0.0003(3)	0.0043(2)	0.0030(2)
Mo8	0.0103(3)	0.0141(3)	0.0177(3)	-0.0004(2)	0.0009(2)	0.0020(2)
Mo9	0.0131(3)	0.0165(3)	0.0152(3)	-0.0014(3)	0.0031(2)	0.0040(2)
Mo10	0.0117(3)	0.0173(3)	0.0170(3)	0.0043(3)	-0.0026(2)	0.0031(2)
Mo11	0.0179(3)	0.0231(3)	0.0128(3)	0.0045(3)	0.0034(3)	0.0068(3)
Mo12	0.0192(3)	0.0138(3)	0.0155(3)	0.0023(2)	-0.0039(3)	0.0038(3)
O1	0.020(3)	0.039(3)	0.018(3)	0.011(2)	0.005(2)	0.010(2)
O2	0.018(3)	0.020(3)	0.022(3)	0.007(2)	0.004(2)	0.008(2)
O3	0.033(3)	0.017(3)	0.022(3)	0.003(2)	0.000(2)	0.009(2)
O4	0.015(3)	0.020(3)	0.015(3)	0.002(2)	-0.001(2)	0.008(2)
O5	0.014(3)	0.028(3)	0.023(3)	0.013(2)	-0.003(2)	0.004(2)
O6	0.016(3)	0.023(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.000(2)	0.006(2)
O7	0.009(2)	0.017(3)	0.010(2)	0.002(2)	-0.001(2)	0.004(2)
O8	0.015(3)	0.020(3)	0.017(3)	0.003(2)	0.007(2)	0.007(2)
O9	0.019(3)	0.016(3)	0.017(3)	0.003(2)	0.002(2)	0.004(2)
O10	0.013(2)	0.015(3)	0.019(3)	0.001(2)	0.001(2)	0.005(2)
O11	0.014(2)	0.017(3)	0.020(3)	0.005(2)	0.004(2)	0.006(2)
O12	0.013(2)	0.017(3)	0.014(3)	0.002(2)	0.002(2)	0.005(2)
O13	0.011(2)	0.016(3)	0.019(3)	-0.001(2)	0.001(2)	0.002(2)
O14	0.019(3)	0.025(3)	0.027(3)	0.002(2)	-0.001(2)	0.002(2)
O15	0.011(2)	0.016(3)	0.016(3)	0.002(2)	-0.001(2)	0.001(2)
O16	0.016(3)	0.017(3)	0.018(3)	0.001(2)	-0.002(2)	0.001(2)
O17	0.021(3)	0.024(3)	0.030(3)	-0.005(2)	0.005(2)	0.006(2)
O18	0.013(2)	0.023(3)	0.015(3)	0.002(2)	0.008(2)	0.008(2)
O19	0.015(3)	0.030(3)	0.020(3)	0.003(2)	0.007(2)	0.003(2)
O20	0.011(2)	0.020(3)	0.016(3)	-0.003(2)	0.001(2)	0.001(2)
O21	0.015(3)	0.016(3)	0.014(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	0.006(2)
O22	0.016(3)	0.020(3)	0.020(3)	-0.001(2)	0.002(2)	0.005(2)
O23	0.010(2)	0.020(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.000(2)	0.006(2)
O24	0.008(2)	0.018(3)	0.012(2)	0.002(2)	0.001(2)	0.003(2)
O25	0.012(2)	0.017(3)	0.017(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.005(2)
O26	0.007(2)	0.015(2)	0.017(3)	0.001(2)	0.001(2)	0.003(2)
O27	0.014(2)	0.018(3)	0.015(3)	0.002(2)	0.003(2)	0.003(2)
O28	0.012(2)	0.016(3)	0.011(2)	0.000(2)	0.000(2)	0.007(2)
O29	0.012(2)	0.016(3)	0.023(3)	0.003(2)	0.003(2)	0.002(2)
O30	0.016(3)	0.016(3)	0.014(3)	0.000(2)	-0.001(2)	0.004(2)
O31	0.019(3)	0.019(3)	0.013(3)	-0.003(2)	0.003(2)	0.001(2)
O32	0.013(2)	0.020(3)	0.020(3)	0.005(2)	0.006(2)	0.005(2)
O33	0.016(3)	0.018(3)	0.016(3)	0.005(2)	-0.003(2)	-0.002(2)
O34	0.012(2)	0.015(3)	0.022(3)	0.001(2)	0.000(2)	0.008(2)
O35	0.014(2)	0.020(3)	0.015(3)	0.005(2)	0.002(2)	0.007(2)
O36	0.018(3)	0.015(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.001(2)	0.002(2)
O37	0.017(3)	0.018(3)	0.022(3)	0.004(2)	0.002(2)	0.002(2)
O38	0.018(3)	0.024(3)	0.019(3)	0.002(2)	-0.002(2)	0.004(2)
O39	0.023(3)	0.033(3)	0.020(3)	0.009(2)	0.004(2)	0.009(2)
O40	0.027(3)	0.013(3)	0.021(3)	0.003(2)	-0.003(2)	0.004(2)

Tabla VI.27. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal $\text{BEDS}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Continuación).

At	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Se1	0.0432(5)	0.0218(4)	0.0507(6)	0.0083(4)	0.0364(5)	0.0128(4)
Se2	0.0335(5)	0.0374(5)	0.0258(5)	0.0156(4)	0.0151(4)	0.0144(4)
Se3	0.0137(4)	0.0219(4)	0.0207(4)	0.0070(3)	0.0044(3)	0.0052(3)
Se4	0.0167(4)	0.0289(4)	0.0361(5)	0.0117(4)	0.0105(3)	0.0119(3)
Se5	0.0162(4)	0.0216(4)	0.0392(5)	-0.0009(4)	0.0118(3)	0.0053(3)
Se6	0.0226(4)	0.0288(5)	0.0377(5)	0.0122(4)	0.0154(4)	0.0064(3)
Se7	0.0185(4)	0.0165(4)	0.0198(4)	-0.0005(3)	0.0044(3)	0.0055(3)
Se8	0.0201(4)	0.0234(4)	0.0366(5)	0.0018(4)	0.0131(4)	0.0099(3)
Se9	0.0146(4)	0.0230(4)	0.0351(5)	-0.0057(3)	0.0075(3)	0.0063(3)
Se10	0.0167(4)	0.0266(4)	0.0331(5)	0.0076(4)	0.0107(3)	0.0060(3)
Se11	0.0303(5)	0.0333(5)	0.0231(5)	-0.0071(4)	0.0082(4)	-0.0023(4)
Se12	0.0413(5)	0.0250(5)	0.0352(5)	0.0014(4)	0.0119(4)	0.0147(4)
S1	0.0213(10)	0.0199(10)	0.0283(11)	0.0073(8)	0.0117(8)	0.0089(8)
S2	0.0140(9)	0.0262(10)	0.0213(10)	0.0103(8)	0.0043(7)	0.0073(8)
S3	0.0172(9)	0.0246(10)	0.0273(11)	0.0108(8)	0.0105(8)	0.0109(8)
S4	0.0153(9)	0.0259(10)	0.0242(10)	0.0110(8)	0.0053(8)	0.0082(8)
S5	0.0133(9)	0.0218(10)	0.0217(10)	0.0039(8)	0.0036(7)	0.0056(7)
S6	0.0192(9)	0.0183(9)	0.0281(11)	0.0046(8)	0.0100(8)	0.0072(8)
S7	0.0146(9)	0.0203(9)	0.0193(10)	-0.0026(8)	0.0019(7)	0.0079(7)
S8	0.0163(9)	0.0179(9)	0.0209(10)	0.0003(8)	0.0013(7)	0.0056(7)
S9	0.0139(9)	0.0217(10)	0.0189(10)	-0.0001(8)	0.0051(7)	0.0057(7)
S10	0.0129(9)	0.0194(9)	0.0192(10)	0.0009(7)	0.0028(7)	0.0056(7)
S11	0.0243(10)	0.0234(10)	0.0234(11)	-0.0025(8)	0.0040(8)	0.0055(8)
S12	0.0260(11)	0.0258(11)	0.0295(12)	-0.0048(9)	0.0015(9)	0.0093(9)
C1	0.018(4)	0.028(4)	0.020(4)	0.006(3)	0.007(3)	0.008(3)
C2	0.017(4)	0.026(4)	0.017(4)	0.008(3)	0.005(3)	0.006(3)
C3	0.023(4)	0.023(4)	0.018(4)	-0.004(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C4	0.025(4)	0.020(4)	0.016(4)	0.000(3)	0.009(3)	0.006(3)
C5	0.011(4)	0.028(4)	0.025(4)	0.003(3)	0.004(3)	0.003(3)
C6	0.011(4)	0.027(4)	0.022(4)	0.003(3)	-0.001(3)	0.002(3)
C7	0.029(4)	0.022(4)	0.026(5)	0.002(3)	0.010(4)	-0.001(3)
C8	0.022(4)	0.028(5)	0.023(5)	-0.001(4)	0.008(3)	-0.002(4)
C9	0.016(4)	0.035(5)	0.033(5)	0.017(4)	0.001(4)	-0.002(4)
C10	0.017(4)	0.044(6)	0.050(7)	0.023(5)	0.008(4)	0.007(4)
C11	0.017(4)	0.013(4)	0.016(4)	-0.005(3)	-0.001(3)	0.006(3)
C12	0.013(4)	0.023(4)	0.015(4)	-0.005(3)	0.006(3)	0.000(3)
C13	0.018(4)	0.021(4)	0.022(4)	-0.003(3)	0.009(3)	0.002(3)
C14	0.021(5)	0.031(5)	0.060(7)	-0.003(5)	0.003(4)	-0.001(4)
C15	0.032(5)	0.034(5)	0.033(6)	-0.004(4)	0.000(4)	-0.002(4)
C16	0.017(4)	0.017(4)	0.013(4)	0.003(3)	0.002(3)	0.010(3)
C17	0.021(4)	0.015(4)	0.010(4)	0.001(3)	-0.001(3)	0.009(3)
C18	0.012(3)	0.018(4)	0.020(4)	0.004(3)	0.007(3)	0.005(3)
C19	0.037(5)	0.016(4)	0.022(4)	-0.001(4)	0.007(4)	0.000(4)
C20	0.040(5)	0.020(4)	0.033(5)	-0.003(4)	0.024(4)	0.000(4)
C21	0.014(3)	0.021(4)	0.015(4)	0.000(3)	-0.001(3)	0.008(3)
C22	0.010(3)	0.028(4)	0.019(4)	0.001(3)	0.004(3)	0.008(3)
C23	0.010(3)	0.020(4)	0.017(4)	-0.002(3)	-0.003(3)	0.010(3)
C24	0.016(4)	0.031(5)	0.024(4)	0.001(4)	0.001(3)	0.010(3)
C25	0.011(4)	0.038(5)	0.038(5)	0.002(4)	0.007(3)	0.009(3)
C26	0.017(4)	0.020(4)	0.025(4)	-0.004(3)	0.007(3)	0.002(3)
C27	0.022(4)	0.021(4)	0.020(4)	-0.002(3)	0.010(3)	0.001(3)
C28	0.023(4)	0.019(4)	0.025(4)	-0.005(3)	0.012(3)	0.002(3)
C29	0.059(7)	0.041(6)	0.042(6)	0.006(5)	0.023(5)	0.022(5)
C30	0.055(7)	0.049(6)	0.037(6)	-0.005(5)	0.001(5)	0.014(5)
C31	0.052(7)	0.041(6)	0.074(8)	-0.002(6)	-0.017(6)	0.010(5)

Tabla VI.27. Valores de U y sus desviaciones estándar para la sal $\text{BEDS}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Continuación).

At	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C32	0.021(5)	0.046(6)	0.063(7)	0.002(5)	-0.004(5)	0.008(4)
C33	0.021(4)	0.046(6)	0.030(5)	0.009(4)	0.015(4)	0.017(4)
Cl1	0.062(2)	0.073(2)	0.051(2)	-0.0060(15)	0.0090(15)	-0.007(2)
Cl2	0.073(2)	0.050(2)	0.072(2)	0.012(2)	-0.006(2)	0.0017(15)
N1	0.040(5)	0.040(5)	0.039(5)	0.012(4)	0.012(4)	0.008(4)

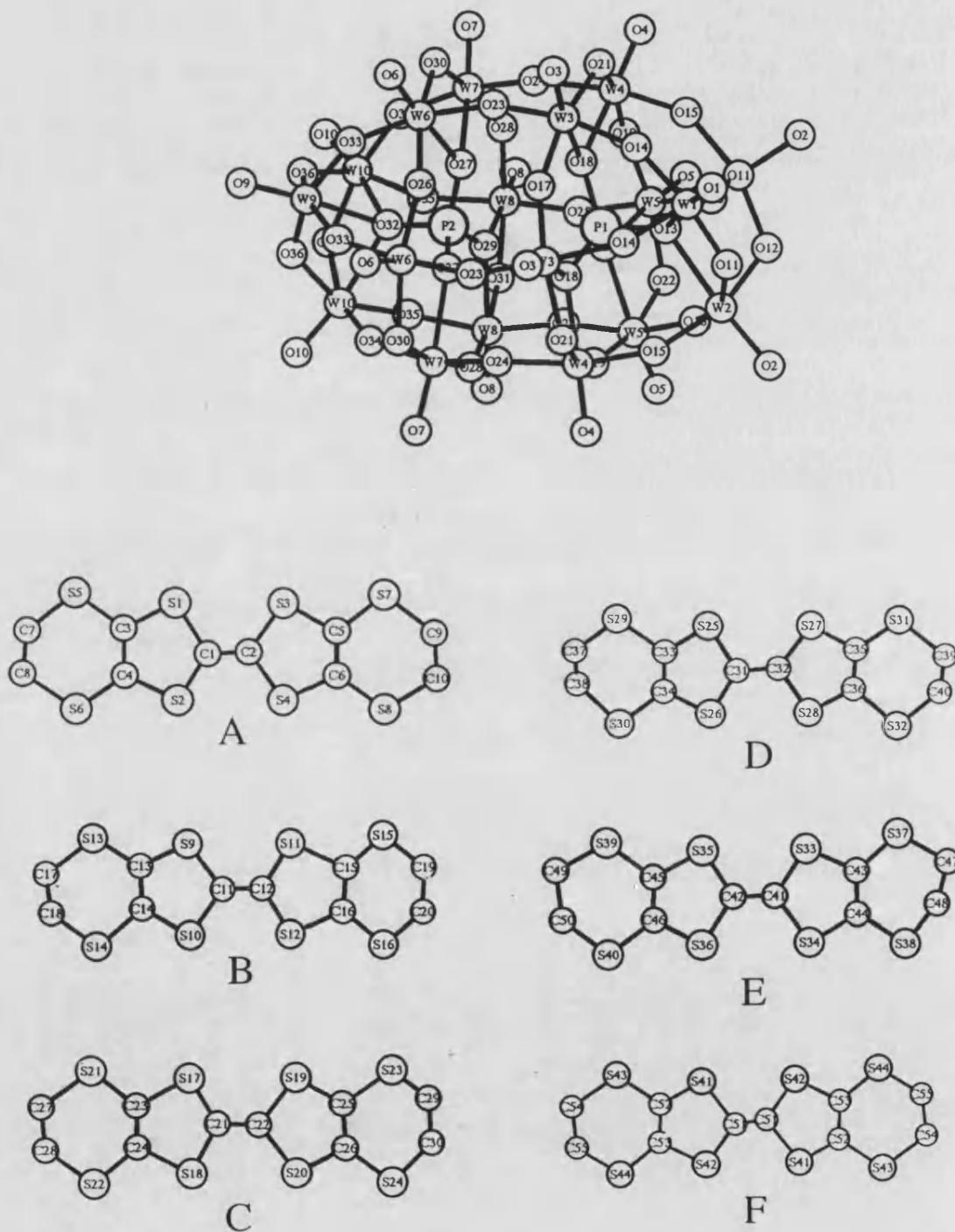
$$\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$$


Figura VI.5. Numeración de los átomos en la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabla VI.28. Coordenadas atómicas para la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Atomo	x	y	z	B(Å ²)
W1	0.5835(3)	0.250	0.4814(2)	2.5(1)
W2	0.7920(2)	0.20986(9)	0.5524(1)	2.66(7)
W3	0.5389(2)	0.20650(8)	0.3003(1)	2.26(7)
W4	0.7446(2)	0.16681(7)	0.3704(2)	2.14(7)
W5	0.9708(2)	0.21047(8)	0.4479(1)	2.20(7)
W6	0.5737(2)	0.20652(8)	0.1086(1)	2.14(7)
W7	0.7795(2)	0.16700(7)	0.1778(2)	2.05(7)
W8	1.0058(2)	0.21078(8)	0.2552(1)	1.97(7)
W9	0.6732(3)	0.250	-0.0239(2)	2.0(1)
W10	0.8819(2)	0.20989(8)	0.0473(1)	2.09(7)
S1	0.192(2)	0.0673(6)	1.001(1)	4.6(6)
S2	0.168(2)	0.0587(6)	1.152(1)	4.9(6)
S3	0.162(2)	-0.0076(5)	0.975(1)	3.7(5)
S4	0.134(2)	-0.0131(5)	1.125(1)	4.6(6)
S5	0.195(2)	0.1365(6)	1.000(1)	7.2(8)
S6	0.166(2)	0.1283(6)	1.180(1)	4.2(5)*
S7	0.132(2)	-0.0755(6)	0.936(1)	7.0(7)
S8	0.100(2)	-0.0831(6)	1.112(1)	7.0(8)
S9	0.613(2)	0.0600(4)	0.7954(9)	3.2(5)
S10	0.592(2)	0.0553(4)	0.9468(9)	***
S11	0.591(1)	-0.0166(6)	0.7790(9)	3.9(6)
S12	0.569(1)	-0.0188(5)	0.9305(8)	3.6(5)
S13	0.645(2)	0.1290(7)	0.802(1)	5.6(7)
S14	0.621(2)	0.1226(6)	0.983(1)	5.7(7)
S15	0.550(2)	-0.0832(6)	0.746(1)	5.5(6)
S16	0.533(2)	-0.0874(5)	0.930(1)	3.9(6)
S17	0.358(1)	0.0360(6)	0.714(1)	4.0(6)
S18	0.326(2)	0.0317(6)	0.863(1)	4.4(6)
S19	0.371(2)	0.1116(6)	0.732(1)	4.9(6)
S20	0.327(2)	0.1069(5)	0.876(1)	4.9(6)
S21	0.321(2)	-0.0314(7)	0.677(1)	5.0(7)
S22	0.287(2)	-0.0369(7)	0.854(1)	5.6(7)
S23	0.365(3)	0.1818(6)	0.728(1)	14(1)
S24	0.315(3)	0.1757(8)	0.898(1)	12(1)
S25	0.982(2)	0.0189(5)	0.249(1)	3.7(5)
S26	0.956(2)	0.0148(5)	0.400(1)	4.1(6)
S27	0.927(2)	-0.0568(5)	0.223(1)	3.7(6)
S28	0.896(2)	-0.0577(5)	0.372(1)	4.2(6)
S29	1.028(2)	0.0863(6)	0.258(1)	4.8(6)
S30	1.000(2)	0.0813(5)	0.437(1)	4.3(6)
S31	0.943(2)	-0.1256(6)	0.210(1)	5.4(7)
S32	0.906(2)	-0.1272(5)	0.391(1)	4.6(6)
S33	0.288(2)	0.0875(6)	0.366(1)	4.5(6)
S34	0.270(2)	0.0867(6)	0.518(1)	4.4(6)
S35	0.253(2)	0.0142(7)	0.351(1)	5.3(7)
S36	0.232(2)	0.0107(6)	0.503(1)	4.9(6)
S37	0.330(2)	0.1536(7)	0.361(1)	6.8(8)
S38	0.304(2)	0.1558(8)	0.539(1)	7.4(9)
S39	0.215(2)	-0.0540(7)	0.320(1)	6.8(7)
S40	0.198(2)	-0.0567(5)	0.504(1)	6.2(7)
S41	0.522(1)	0.0405(5)	0.4329(9)	3.0(5)
S42	0.506(1)	0.0349(6)	0.5871(9)	3.7(5)

Tabla VI.28. Coordenadas atómicas para la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Cont.).

Atomo	x	y	z	B(Å ²)
S43	0.564(2)	0.1080(5)	0.439(1)	3.4(5)
S44	0.537(2)	0.1033(6)	0.620(1)	5.2(7)
P1	0.746(2)	0.250	0.378(1)	2.3(6)*
P2	0.785(2)	0.250	0.175(1)	1.6(5)*
O1	0.484(4)	0.250	0.508(3)	3(1)*
O2	0.826(3)	0.181(1)	0.628(2)	2(1)*
O3	0.419(4)	0.190(1)	0.275(3)	5(1)*
O4	0.763(3)	0.128(1)	0.394(2)	3(1)*
O5	1.054(3)	0.186(1)	0.493(2)	3(1)*
O6	0.468(3)	0.194(1)	0.057(2)	3(1)*
O7	0.802(3)	0.128(1)	0.168(2)	3(1)*
O8	1.096(3)	0.185(1)	0.269(2)	3(1)*
O9	0.605(3)	0.250	-0.116(2)	0(1)*
O10	0.932(3)	0.184(1)	-0.000(2)	3(1)*
O11	0.664(3)	0.222(1)	0.547(2)	1.3(8)*
O12	0.815(4)	0.250	0.605(3)	3(1)*
O13	0.734(4)	0.250	0.461(3)	1.0*
O14	0.546(3)	0.221(1)	0.402(2)	2.2(9)*
O15	0.754(3)	0.178(1)	0.470(2)	1.7(9)*
O16	0.909(3)	0.213(1)	0.526(2)	1.1(8)*
O17	0.522(5)	0.250	0.278(3)	3(2)*
O18	0.706(3)	0.2154(9)	0.338(2)	1.0(8)*
O19	0.867(3)	0.180(1)	0.396(2)	1.6(8)*
O20	0.859(6)	0.250	0.390(4)	6(2)*
O21	0.605(3)	0.166(1)	0.339(2)	4(1)*
O22	1.042(4)	0.250	0.482(2)	1(1)*
O23	0.562(3)	0.1987(9)	0.205(2)	0.9(8)*
O24	0.737(3)	0.1650(9)	0.262(2)	1.0*
O25	0.995(3)	0.2161(9)	0.355(2)	1.3(8)*
O26	0.549(6)	0.250	0.118(4)	5(2)*
O27	0.728(3)	0.219(1)	0.178(2)	1.9(9)*
O28	0.901(3)	0.1778(9)	0.235(2)	0.6(7)*
O29	0.890(4)	0.250	0.232(3)	2(1)*
O30	0.654(3)	0.166(1)	0.124(2)	1.5(8)*
O31	1.076(4)	0.250	0.264(3)	2(1)*
O32	0.800(5)	0.250	0.094(4)	5(2)*
O33	0.610(3)	0.220(1)	0.023(2)	1.8(9)*
O34	0.813(3)	0.1815(9)	0.091(2)	0.5(7)*
O35	0.975(2)	0.2147(8)	0.145(1)	*****
O36	0.761(3)	0.225(1)	-0.031(2)	3(1)*
O37	0.920(6)	0.250	0.024(4)	6(2)*
C1	0.166(5)	0.043(2)	1.069(3)	2(2)*
C2	0.160(5)	0.014(2)	1.061(4)	4(2)*
C3	0.187(5)	0.101(2)	1.048(3)	2(1)*
C4	0.174(4)	0.096(2)	1.121(3)	2(1)*
C5	0.138(4)	-0.046(2)	1.004(3)	2(1)*
C6	0.117(5)	-0.049(2)	1.071(4)	4(2)*
C7	0.20(1)	0.161(5)	1.06(1)	20(7)*
C8	0.175(8)	0.164(3)	1.127(6)	10(4)*
C9	0.098(6)	-0.112(2)	0.978(5)	6(2)*
C10	0.110(9)	-0.114(3)	1.054(6)	11(4)*
C11	0.596(5)	0.032(2)	0.866(3)	2(1)*

Tabla VI.28. Coordenadas atómicas para la sal $\text{ET}_{11}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Cont.).

Atomo	x	y	z	B(Å ²)
C12	0.588(5)	0.003(2)	0.859(3)	2(1)*
C13	0.627(6)	0.093(2)	0.843(4)	5(2)*
C14	0.609(6)	0.090(2)	0.911(4)	5(2)*
C15	0.566(5)	-0.057(2)	0.809(3)	2(1)*
C16	0.559(4)	-0.056(1)	0.883(3)	0(1)*
C17	0.657(4)	0.162(2)	0.872(3)	1(1)*
C18	0.609(6)	0.158(2)	0.927(4)	6(2)*
C19	0.540(7)	-0.114(3)	0.797(5)	7(3)*
C20	0.541(7)	-0.115(3)	0.875(5)	7(3)*
C21	0.348(5)	0.054(2)	0.791(3)	3(2)*
C22	0.344(6)	0.084(2)	0.796(4)	4(2)*
C23	0.325(6)	-0.001(2)	0.742(4)	4(2)*
C24	0.308(5)	-0.004(2)	0.807(3)	3(2)*
C25	0.363(8)	0.144(3)	0.779(6)	9(3)*
C26	0.331(5)	0.143(2)	0.842(4)	3(2)*
C27	0.289(7)	-0.067(3)	0.718(5)	7(3)*
C28	0.295(6)	-0.066(2)	0.798(5)	6(2)*
C29	0.377(8)	0.204(3)	0.782(6)	10(4)*
C30	0.376(8)	0.202(3)	0.862(6)	9(3)*
C31	0.951(5)	-0.004(2)	0.318(4)	4(2)*
C32	0.936(4)	-0.034(1)	0.306(2)	0(1)*
C33	0.998(5)	0.050(2)	0.303(3)	2(1)*
C34	0.993(5)	0.049(2)	0.375(4)	3(2)*
C35	0.920(5)	-0.093(2)	0.260(3)	2(1)*
C36	0.908(5)	-0.091(2)	0.328(3)	2(1)*
C37	1.030(9)	0.116(3)	0.321(6)	11(4)*
C38	0.987(8)	0.114(3)	0.368(6)	10(4)*
C39	0.951(5)	-0.163(2)	0.274(3)	3(2)*
C40	0.939(8)	-0.157(3)	0.336(6)	11(4)*
C41	0.266(6)	0.063(2)	0.438(4)	4(2)*
C42	0.263(5)	0.034(2)	0.435(4)	4(2)*
C43	0.307(6)	0.124(2)	0.414(4)	5(2)*
C44	0.289(5)	0.124(2)	0.480(4)	3(2)*
C45	0.225(5)	-0.021(2)	0.383(3)	2(1)*
C46	0.220(5)	-0.022(2)	0.456(3)	3(2)*
C47	0.311(7)	0.190(3)	0.407(5)	7(3)*
C48	0.273(7)	0.183(3)	0.465(5)	8(3)*
C49	0.16(1)	-0.090(5)	0.347(9)	17(6)*
C50	0.178(7)	-0.086(3)	0.433(5)	8(3)*
C51	0.496(5)	0.014(2)	0.505(3)	2(1)*
C52	0.534(4)	0.072(2)	0.484(3)	2(1)*
C53	0.526(4)	0.072(2)	0.553(3)	1(1)*
C54	0.562(8)	0.140(3)	0.496(6)	9(3)*
C55	0.590(8)	0.134(3)	0.588(6)	9(3)*
O1W	0.07(1)	0.250	0.808(9)	20(7)*
O2W	0.590(6)	0.250	-0.229(5)	8(3)*
O3W	0.39(1)	0.250	-0.385(7)	16(5)*

Todos los átomos afinados anisotrópicamente excepto*. $Z = 0.5W + 0.5Ni$. U_{eq} está definido como: $(4/3) * [a^2*B(1,1) + b^2*B(2,2) + c^2*B(3,3) + ab(\cos \gamma)*B(1,2) + ac(\cos \beta)*B(1,3) + bc(\cos \alpha)*B(2,3)]$

Tabla VI.29. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$.

At 1	At 2	Distancia (Å)	At 1	At 2	Distancia (Å)
W1	O1	1.68 (7)	W9	O9	1.69 (4)
W1	O11	1.84 (4)	W9	O32	2.38 (6)
W1	O13	2.34 (6)	W9	O33	1.93 (4)
W1	O14	1.87 (4)	W9	O36	1.70 (5)
W2	O2	1.82 (4)	W10	O10	1.71 (5)
W2	O11	1.91 (4)	W10	O32	2.38 (6)
W2	O12	1.93 (3)	W10	O34	1.90 (4)
W2	O13	2.35 (3)	W10	O35	1.90 (2)
W2	O15	1.98 (4)	W10	O36	2.01 (4)
W2	O16	1.91 (4)	W10	O37	1.88 (4)
W3	O3	1.81 (5)	P1	O13	1.60 (6)
W3	O14	1.93 (4)	P1	O18	1.66 (4)
W3	O17	1.88 (1)	P1	O20	1.60 (9)
W3	O18	2.35 (4)	P2	O27	1.57 (5)
W3	O21	1.98 (5)	P2	O29	1.57 (6)
W3	O23	1.91 (4)	P2	O32	1.57 (8)
W4	O4	1.71 (5)			
W4	O15	1.86 (4)	S1	C1	1.77 (7)
W4	O18	2.16 (4)	S1	C3	1.69 (7)
W4	O19	1.80 (4)	S2	C1	1.66 (7)
W4	O21	1.95 (5)	S2	C4	1.69 (7)
W4	O24	1.96 (3)	S3	C2	1.82 (8)
W5	O5	1.63 (4)	S3	C5	1.76 (7)
W5	O16	1.92 (4)	S4	C2	1.75 (8)
W5	O19	1.98 (4)	S4	C6	1.78 (8)
W5	O20	2.35 (5)	S5	C3	1.76 (8)
W5	O22	1.97 (3)	S5	C7	1.5 (2)
W5	O25	1.85 (4)	S6	C4	1.78 (7)
W6	O6	1.63 (4)	S6	C8	1.8 (1)
W6	O23	1.87 (4)	S7	C5	1.76 (7)
W6	O26	1.89 (2)	S7	C9	1.8 (1)
W6	O27	2.29 (4)	S8	C6	1.69 (9)
W6	O30	2.04 (4)	S8	C10	1.7 (1)
W6	O33	1.90 (4)	C1	C2	1.2 (1)
W7	O7	1.71 (5)	C3	C4	1.43 (9)
W7	O24	1.85 (4)	C5	C6	1.4 (1)
W7	O27	2.31 (4)	C7	C8	1.3 (2)
W7	O28	1.82 (3)	C9	C10	1.4 (1)
W7	O30	1.80 (4)			
W7	O34	1.91 (4)	S9	C11	1.83 (7)
W8	O8	1.68 (5)	S9	C13	1.64 (9)
W8	O25	1.92 (4)	S10	C11	1.78 (7)
W8	O28	2.02 (4)	S10	C14	1.68 (9)
W8	O29	2.31 (4)	S11	C12	1.70 (7)
W8	O31	1.93 (3)	S11	C15	1.88 (7)
W8	O35	1.95 (3)	S12	C12	1.70 (7)

Tabla VI.29. Distancias de enlace y sus desviaciones estándar para la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$. (Continuación).

At 1	At 2	Distancia (Å)	At 1	At 2	Distancia (Å)
S12	C16	1.79 (6)	S29	C37	1.7 (1)
S13	C13	1.75 (9)	S30	C34	1.78 (8)
S13	C17	1.87 (6)	S30	C38	1.9 (1)
S14	C14	1.87 (9)	S31	C35	1.74 (8)
S14	C18	1.8 (1)	S31	C39	1.95 (8)
S15	C15	1.55 (7)	S32	C36	1.92 (7)
S15	C19	1.6 (1)	S32	C40	1.8 (1)
S16	C16	1.69 (6)	C31	C32	1.3 (1)
S16	C20	1.6 (1)	C33	C34	1.3 (1)
C11	C12	1.2 (1)	C35	C36	1.32 (9)
C13	C14	1.4 (1)	C37	C38	1.2 (2)
C15	C16	1.40 (8)	C39	C40	1.2 (1)
C17	C18	1.4 (1)			
C19	C20	1.4 (1)	S33	C41	1.79 (9)
			S33	C43	1.7 (1)
S17	C21	1.65 (7)	S34	C41	1.79 (8)
S17	C23	1.75 (9)	S34	C44	1.76 (8)
S18	C21	1.74 (7)	S35	C42	1.71 (7)
S18	C24	1.79 (8)	S35	C45	1.70 (8)
S19	C22	1.78 (9)	S36	C42	1.77 (8)
S19	C25	1.6 (1)	S36	C46	1.63 (8)
S20	C22	1.84 (8)	S37	C43	1.7 (1)
S20	C26	1.65 (8)	S37	C47	1.8 (1)
S21	C23	1.77 (9)	S38	C44	1.71 (8)
S21	C27	1.8 (1)	S38	C48	1.7 (1)
S22	C24	1.72 (8)	S39	C45	1.78 (7)
S22	C28	1.6 (1)	S39	C49	1.8 (2)
S23	C25	1.9 (1)	S40	C46	1.78 (8)
S23	C29	1.3 (1)	S40	C50	1.8 (1)
S24	C26	1.79 (8)	C41	C42	1.2 (1)
S24	C30	1.7 (1)	C43	C44	1.3 (1)
C21	C22	1.3 (1)	C45	C46	1.37 (9)
C23	C24	1.3 (1)	C47	C48	1.4 (2)
C25	C26	1.4 (1)	C49	C50	1.5 (2)
C27	C28	1.4 (1)			
C29	C30	1.5 (2)	S41	C51	1.87 (7)
			S41	C52	1.61 (7)
S25	C31	1.76 (8)	S42	C51	1.72 (7)
S25	C33	1.63 (7)	S42	C53	1.76 (7)
S26	C31	1.68 (8)	S43	C52	1.85 (7)
S26	C34	1.64 (8)	S43	C54	1.7 (1)
S27	C32	1.78 (5)	S44	C53	1.77 (6)
S27	C35	1.70 (7)	S44	C55	1.7 (1)
S28	C32	1.80 (6)	C51	C51	1.19 (9)
S28	C36	1.66 (7)	C52	C53	1.31 (8)
S29	C33	1.85 (8)	C54	C55	1.6 (1)

Tabla VI.30. Angulos que forman los átomos enlazados para la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$.

<u>At. 1</u>	<u>At. 2</u>	<u>At. 3</u>	<u>Angulo (°)</u>	<u>At. 1</u>	<u>At. 2</u>	<u>At. 3</u>	<u>Angulo (°)</u>
O1	W1	O11	104. (2)	O5	W5	O16	96. (2)
O1	W1	O13	172. (2)	O5	W5	O19	100. (2)
O1	W1	O14	99. (2)	O5	W5	O20	174. (2)
O11	W1	O11	80. (2)	O5	W5	O22	98. (2)
O11	W1	O14	94. (2)	O5	W5	O25	104. (2)
O11	W1	O14	157. (2)	O16	W5	O19	86. (2)
O11	W1	O13	70. (2)	O16	W5	O20	83. (2)
O13	W1	O14	86. (2)	O16	W5	O22	92. (2)
O14	W1	O14	83. (2)	O16	W5	O25	161. (2)
O2	W2	O11	105. (2)	O19	W5	O20	85. (2)
O2	W2	O12	104. (2)	O19	W5	O22	162. (2)
O2	W2	O13	173. (2)	O19	W5	O25	88. (2)
O2	W2	O15	94. (2)	O20	W5	O22	76. (2)
O2	W2	O16	101. (2)	O20	W5	O25	78. (2)
O11	W2	O12	79. (2)	O22	W5	O25	88. (2)
O11	W2	O13	69. (2)	O6	W6	O23	99. (2)
O11	W2	O15	96. (2)	O6	W6	O26	101. (3)
O11	W2	O16	154. (2)	O6	W6	O27	174. (2)
O12	W2	O13	72. (2)	O6	W6	O30	102. (2)
O12	W2	O15	162. (2)	O6	W6	O33	93. (2)
O12	W2	O16	92. (2)	O23	W6	O26	90. (3)
O13	W2	O15	90. (1)	O23	W6	O27	82. (1)
O13	W2	O16	86. (2)	O23	W6	O30	87. (2)
O15	W2	O16	85. (2)	O23	W6	O33	167. (2)
O3	W3	O14	98. (2)	O26	W6	O27	85. (2)
O3	W3	O17	105. (3)	O26	W6	O30	157. (2)
O3	W3	O18	167. (2)	O26	W6	O33	84. (3)
O3	W3	O21	95. (2)	O27	W6	O30	72. (1)
O3	W3	O23	97. (2)	O27	W6	O33	86. (1)
O14	W3	O17	83. (2)	O30	W6	O33	94. (2)
O14	W3	O18	85. (1)	O7	W7	O24	100. (2)
O14	W3	O21	92. (2)	O7	W7	O27	172. (1)
O14	W3	O23	165. (2)	O7	W7	O28	97. (2)
O17	W3	O18	88. (2)	O7	W7	O30	97. (2)
O17	W3	O21	160. (2)	O7	W7	O34	97. (2)
O17	W3	O23	91. (2)	O24	W7	O27	81. (2)
O18	W3	O21	72. (2)	O24	W7	O28	92. (2)
O18	W3	O23	81. (1)	O24	W7	O30	85. (2)
O21	W3	O23	89. (2)	O24	W7	O34	163. (2)
O4	W4	O15	92. (2)	O27	W7	O28	91. (1)
O4	W4	O18	174. (2)	O27	W7	O30	75. (2)
O4	W4	O19	100. (2)	O27	W7	O34	82. (2)
O4	W4	O21	97. (2)	O28	W7	O30	167. (2)
O4	W4	O24	100. (2)	O28	W7	O34	87. (1)
O15	W4	O18	88. (2)	O30	W7	O34	91. (2)
O15	W4	O19	84. (2)	O8	W8	O25	103. (2)
O15	W4	O21	93. (2)	O8	W8	O28	95. (2)
O15	W4	O24	168. (2)	O8	W8	O29	174. (2)
O18	W4	O19	86. (2)	O8	W8	O31	100. (2)
O18	W4	O21	77. (2)	O8	W8	O35	97. (2)
O18	W4	O24	80. (1)	O25	W8	O28	89. (2)
O19	W4	O21	162. (2)	O25	W8	O29	80. (2)
O19	W4	O24	91. (2)	O25	W8	O31	91. (2)
O21	W4	O24	88. (2)	O25	W8	O35	159. (1)

Tabla VI.30. Angulos que forman los átomos enlazados para la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$.
(Cont.).

<u>At. 1</u>	<u>At. 2</u>	<u>At. 3</u>	<u>Angulo (°)</u>	<u>At. 1</u>	<u>At. 2</u>	<u>At. 3</u>	<u>Angulo (°)</u>
O28	W8	O29	90. (2)	S1	C3	C4	113. (5)
O28	W8	O31	164. (2)	S5	C3	C4	130. (6)
O28	W8	O35	87. (1)	S2	C4	S6	119. (4)
O29	W8	O31	75. (2)	S2	C4	C3	120. (5)
O29	W8	O35	80. (2)	S6	C4	C3	121. (5)
O31	W8	O35	88. (2)	S3	C5	S7	114. (3)
O9	W9	O32	166. (3)	S3	C5	C6	118. (5)
O9	W9	O33	103. (2)	S7	C5	C6	127. (6)
O9	W9	O36	99. (2)	S4	C6	S8	120. (4)
O32	W9	O33	87. (2)	S4	C6	C5	113. (6)
O32	W9	O36	71. (2)	S8	C6	C5	126. (6)
O33	W9	O33	83. (2)	S5	C7	C8	137. (27)
O33	W9	O36	95. (2)	S6	C8	C7	120. (13)
O33	W9	O36	158. (2)	S7	C9	C10	122. (8)
O36	W9	O36	78. (2)	S8	C10	C9	124. (10)
O10	W10	O32	171. (2)				
O10	W10	O34	100. (2)	C11	S9	C13	101. (4)
O10	W10	O35	105. (2)	C11	S10	C14	96. (4)
O10	W10	O36	105. (2)	C12	S11	C15	98. (3)
O10	W10	O37	105. (3)	C12	S12	C16	96. (3)
O32	W10	O34	85. (2)	C13	S13	C17	110. (3)
O32	W10	O35	83. (2)	C14	S14	C18	103. (4)
O32	W10	O36	67. (2)	C15	S15	C19	99. (4)
O32	W10	O37	70. (3)	C16	S16	C20	100. (4)
O34	W10	O35	89. (1)	S9	C11	S10	107. (4)
O34	W10	O36	92. (2)	S9	C11	C12	126. (5)
O34	W10	O37	155. (3)	S10	C11	C12	127. (6)
O35	W10	O36	149. (2)	S11	C12	S12	117. (4)
O35	W10	O37	87. (2)	S11	C12	C11	124. (5)
O36	W10	O37	79. (3)	S12	C12	C11	119. (5)
O13	P1	O18	107. (2)	S9	C13	S13	121. (5)
O13	P1	O20	105. (4)	S9	C13	C14	113. (7)
O18	P1	O18	124. (2)	S13	C13	C14	125. (7)
O18	P1	O20	106. (2)	S10	C14	S14	111. (5)
O27	P2	O27	115. (3)	S10	C14	C13	122. (7)
O27	P2	O29	113. (2)	S14	C14	C13	126. (7)
O27	P2	O32	106. (2)	S11	C15	S15	115. (4)
O29	P2	O32	104. (4)	S11	C15	C16	109. (5)
				S15	C15	C16	136. (6)
C1	S1	C3	95. (3)	S12	C16	S16	116. (3)
C1	S2	C4	94. (3)	S12	C16	C15	120. (5)
C2	S3	C5	98. (3)	S16	C16	C15	124. (5)
C2	S4	C6	101. (4)	S13	C17	C18	117. (6)
C3	S5	C7	101. (8)	S14	C18	C17	122. (7)
C4	S6	C8	105. (5)	S15	C19	C20	129. (9)
C5	S7	C9	105. (4)	S16	C20	C19	130. (9)
C6	S8	C10	109. (6)				
S1	C1	S2	118. (4)	C21	S17	C23	93. (4)
S1	C1	C2	122. (6)	C21	S18	C24	92. (3)
S2	C1	C2	120. (6)	C22	S19	C25	98. (5)
S3	C2	S4	109. (4)	C22	S20	C26	99. (4)
S3	C2	C1	125. (6)	C23	S21	C27	106. (4)
S4	C2	C1	125. (6)	C24	S22	C28	104. (4)
S1	C3	S5	116. (4)	C25	S23	C29	104. (6)

Tabla VI.30. Angulos que forman los átomos enlazados para la sal $ET_{11}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 3H_2O$. (Cont.).

<u>At. 1</u>	<u>At. 2</u>	<u>At. 3</u>	<u>Angulo (°)</u>	<u>At. 1</u>	<u>At. 2</u>	<u>At. 3</u>	<u>Angulo (°)</u>
C26	S24	C30	97. (5)	S29	C37	C38	122. (12)
S17	C21	S18	120. (4)	S30	C38	C37	124. (11)
S17	C21	C22	122. (6)	S31	C39	C40	113. (8)
S18	C21	C22	118. (6)	S32	C40	C39	145. (10)
S19	C22	S20	107. (5)				
S19	C22	C21	126. (7)	C41	S33	C43	100. (4)
S20	C22	C21	127. (6)	C41	S34	C44	98. (4)
S17	C23	S21	114. (4)	C42	S35	C45	95. (4)
S17	C23	C24	121. (6)	C42	S36	C46	96. (4)
S21	C23	C24	126. (7)	C43	S37	C47	106. (5)
S18	C24	S22	114. (4)	C44	S38	C48	94. (4)
S18	C24	C23	114. (6)	C45	S39	C49	116. (6)
S22	C24	C23	131. (6)	C46	S40	C50	103. (4)
S19	C25	S23	116. (6)	S33	C41	S34	109. (5)
S19	C25	C26	120. (9)	S33	C41	C42	124. (7)
S23	C25	C26	121. (9)	S34	C41	C42	127. (6)
S20	C26	S24	118. (4)	S35	C42	S36	114. (5)
S20	C26	C25	114. (7)	S35	C42	C41	121. (6)
S24	C26	C25	126. (7)	S36	C42	C41	122. (7)
S21	C27	C28	118. (7)	S33	C43	S37	113. (5)
S22	C28	C27	132. (8)	S33	C43	C44	115. (7)
S23	C29	C30	131. (11)	S37	C43	C44	132. (8)
S24	C30	C29	126. (9)	S34	C44	S38	117. (4)
				S34	C44	C43	118. (7)
C31	S25	C33	91. (4)	S38	C44	C43	124. (7)
C31	S26	C34	94. (4)	S35	C45	S39	117. (4)
C32	S27	C35	98. (3)	S35	C45	C46	117. (5)
C32	S28	C36	93. (3)	S39	C45	C46	126. (6)
C33	S29	C37	105. (5)	S36	C46	S40	116. (4)
C34	S30	C38	100. (5)	S36	C46	C45	118. (6)
C35	S31	C39	108. (3)	S40	C46	C45	126. (6)
C36	S32	C40	99. (5)	S37	C47	C48	110. (9)
S25	C31	S26	117. (5)	S38	C48	C47	133. (9)
S25	C31	C32	118. (5)	S39	C49	C50	104. (10)
S26	C31	C32	124. (6)	S40	C50	C49	140. (11)
S27	C32	S28	109. (3)				
S27	C32	C31	130. (5)	C51	S41	C52	95. (3)
S28	C32	C31	120. (5)	C51	S42	C53	98. (3)
S25	C33	S29	114. (4)	C52	S43	C54	109. (5)
S25	C33	C34	122. (6)	C53	S44	C55	106. (5)
S29	C33	C34	125. (6)	S41	C51	S42	109. (3)
S26	C34	S30	117. (5)	S41	C51	C51	115. (6)
S26	C34	C33	116. (6)	S42	C51	C51	132. (6)
S30	C34	C33	126. (6)	S41	C52	S43	114. (3)
S27	C35	S31	117. (4)	S41	C52	C53	123. (5)
S27	C35	C36	112. (6)	S43	C52	C53	122. (5)
S31	C35	C36	131. (6)	S42	C53	S44	114. (3)
S28	C36	S32	111. (4)	S42	C53	C52	114. (5)
S28	C36	C35	125. (6)	S44	C53	C52	132. (5)
S32	C36	C35	124. (6)	S43	C54	C55	117. (8)
				S44	C55	C54	120. (8)