

UNIVERSITATEA “ BABEȘ-BOLYAI “ CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

COMPLECȘI AI POLIOXOMETALAȚILOR LACUNARI CU
PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII SPECIALE

Rezumatul tezei de doctorat

Oana BĂBAN

Conducător științific

Prof. Dr. Mariana RUSU

2011

UNIVERSITATEA “ BABEȘ-BOLYAI “ CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

COMPLECȘI AI POLIOXOMETALAȚILOR LACUNARI CU
PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII SPECIALE

Rezumatul tezei de doctorat

Oana BĂBAN

Conducător științific

Prof. Dr. Mariana RUSU

Comisia:

PRESEDINTE

Conf. Dr. Cornelia Majdik, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,
Universitatea “BABEȘ-BOLYAI” Cluj-Napoca

REFERENȚI

Prof. Dr. Mircea Palamaru, Universitatea “A.I.Cuza”, Iasi
Prof. Dr. Dan Rusu, Universitatea de Medicină și farmacie, “Iuliu Hațieganu”, Cluj-Napoca
Prof. Dr. Adrian Patruș, Universitatea, “Babes-Bolyai”, Cluj-Napoca

2011

Cuprins

INTRODUCERE	2
I. DATE DE LITERATURĂ	6
GENERALITĂȚI	7
I.1 Heteropolioxometalați cu structură completă de tip Keggin și Dawson – Wells și lacunară de tip Keggin	7
I.2. Complecși monolacunari și trilacunari ai polioxometalaților de tip Keggin	16
I.3. Aplicații ale polioxometalaților.....	34
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	39
II.1. Strategii de sinteză	40
II.2.Caracterizarea unor noi complecși polioxowolframați.....	43
II.2.1.Caracterizarea unor noi polioxometalați de V(IV) cu liganzi monolacunari cu structură Keggin :.....	43
II.2.1.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică.....	43
II.2.1.2. Spectroscopia vibrațională FT-IR	44
II.2.1.3. Spectroscopie electronică	45
II.2.1.4. Spectrul de Rezonanță Electronică de Spin	52
II.2.1.5. Voltametrie ciclică	53
II.2.1.6. Spectrometrie RMN	58
II.2.1.7. Difracție de raze X	59
II.2.2. Caracterizarea unor noi polioxometalați de V(IV) cu structură open Dawson-Wells	63
II.2.2.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică	64
II.2.2.2. Spectroscopia vibrațională FT-IR	65
II.2.2.3. Spectroscopie electronică	68
II.2.2.4. Spectrometrie de Rezonanță Electronică de Spin	71
II.2.3. Caracterizarea unor noi polioxometalați cu heteroatom de Ce(III)	77
II.2.3.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică	79
II.2.3.2. Spectroscopie vibrațională FT-IR	80
II.2.3.3. Spectroscopie electronică	82
II.2.4. Caracterizarea unor noi polioxometalați cu clusteri metalici dinucleari	85
II.2.4.1. Caracterizarea unor noi polioxometalați cu clusteri metalici dinucleari de tipul $K_{10}[M_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot xH_2O$ (M=Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II),)	87

II.2.4.1.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică	87
II.2.4.1.2. Spectroscopia vibrațională FT-IR	88
II.2.4.1.3. Spectroscopie electronică	91
II.2.4.1.4. Spectrometrie de Rezonanță Electronică de Spin	95
II.2.4.2. Caracterizarea unor noi polioxometalați cu clusteri metalici dinucleari de tipul $K_{10}[(VO)_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 24H_2O$ și $K_{10}[(VO)_2Sb_2W_{20}O_{70}] \cdot 20H_2O$	98
II.2.4.2.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică	98
II.2.4.2.2. Spectroscopia vibrațională FT-IR	99
II.2.4.2.3. Spectroscopie electronică	102
II.2.4.2.4. Spectrometrie de Rezonanță Electronică de Spin	106
II.2.4.3. Caracterizarea unor noi polioxometalați cu clusteri metalici dinucleari de tipul $Na_{10}[(UO_2)_2(H_2O)_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 34H_2O$ și $Na_{10}[(UO_2)_2(H_2O)_2Sb_2W_{20}O_{70}] \cdot 28H_2O$	108
II.2.4.3.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică	108
II.2.4.3.2. Spectroscopia vibrațională	109
II.2.3.3.3. Spectroscopie electronică	116
II.2.5. Caracterizarea unor noi polioxometalați bazați pe fragmente trilacunare	122
II.2.5.1. Analiza chimică elementală și termogravimetrică	123
II.2.5.2. Spectroscopia vibrațională FT-IR	128
II.2.5.3. Spectroscopie electronică	131
II.2.5.4. Măsurători de susceptibilitate magnetică	137
II.2.5.5. Spectrul de Rezonanță Electronică de Spin	139
II.2.5.6. Voltametrie ciclică	145
II.2.5.7. Difracție de raze X	148
III. DETALII EXPERIMENTALE	160
III.1. Sinteza polioxometalaților liganzi	161
III.2. Sinteza polioxometalaților complecși	164
III.3. Metode instrumentale	172
IV. APLICAȚII SPECIALE ALE POLIOXOMETALAȚILOR	175
IV.1 Aplicații speciale ale polioxometalaților. Aerogeluri pe bază de oxid de zirconiu dopate cu polioxometalați.	178
IV.1.1. Sinteza gelurilor și aerogelurilor	182
IV.1.2. Analiza vibrațională prin spectroscopie Raman a aerogelurilor de ZrO_2 dopate cu ytriu	186

IV.1.3. Analiza prin difracție de raze X a aerogelurilor de ZrO ₂ dopate cu ytriu.....	188
IV.1.4. Determinarea, prin metoda BET, a ariei suprafeței specifice a aerogelurilor de ZrO ₂ dopate cu polioxometalați	197
IV.1.5. Spectroscopia Raman și IR a aerogelurilor de ZrO ₂ dopate cu polioxometalați.....	199
V.1.6. Determinarea conducției ionice a aerogelurilor de ZrO ₂ dopate cu polioxometalați.....	205
IV.1.7. Caracterizarea prin voltametrie ciclică a superacizilor solizi pe bază de aerogeluri de ZrO ₂ modificate cu polioxometalați de tip H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	209
IV.2. Aplicații speciale ale polioxometalaților. Influența polioxometalaților asupra creșterii plantei de orz	214
IV.2.1. Obținerea diluțiilor și mediile necesare germinării	214
IV.2.2. Evoluția creșterii plantei de orz : rezultate și discuții	216
Concluzii	232
Bibliografie	238
Anexa 1	
Anexa 2	
Anexa 3	
Anexa 4	

Cuvinte cheie: Polioxometalați • Keggin • Dawson Wells • Vanadiu • Măsuratori spectroscopice • Cluster metalici • Voltametrie ciclică • Complecși sandwich

Lista compușilor descriși în teză

1. $K_5[P^V W_{11} O_{40}] \cdot 14 H_2O$
2. $K_5[As^V W_{11} O_{40}] \cdot 14 H_2O$
3. $K_{11}[\{VO(H_2O)_3\}\{VO(K(H_2O)_2)\}(P_2W_{18}O_{66})] \cdot 28 H_2O$
4. $K_{11}[\{VO(H_2O)_3\}\{VO(K(H_2O)_2)\}(As_2W_{18}O_{66})] \cdot 25 H_2O$
5. $K_{19}[(BiW_9O_{33})_4\{WO_2(H_2O)\}_2Ce_3(H_2O)_8(Bi_4O_4)] \cdot 48 H_2O$
6. $K_{15}[Ce_2(H_2O)_2(BiW_9O_{33})(W_5O_{18})_2] \cdot 21 H_2O$
7. $K_{10}[Mn_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 24 H_2O$
8. $K_{10}[Co_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 24 H_2O$
9. $K_{10}[Ni_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 24 H_2O$
10. $K_{10}[Cu_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 24 H_2O$
11. $K_{10}[(VO)_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 24 H_2O$
12. $K_{10}[(VO)_2Sb_2W_{20}O_{70}] \cdot 20 H_2O$
13. $Na_{10}[(UO_2)_2(H_2O)_2Bi_2W_{20}O_{70}] \cdot 34 H_2O$
14. $Na_{10}[(UO_2)_2(H_2O)_2Sb_2W_{20}O_{70}] \cdot 28 H_2O$
15. $Na_{12}[Cu_3(H_2O)_3]BiW_9O_{33})_2] \cdot 26 H_2O$
16. $Na_6H_4[\{Mn(H_2O)_3\}_2(WO_2)_2(BiW_9O_{33})_2] \cdot 41H_2O$
17. $Na_6H_4[\{Co(H_2O)_3\}_2Co(H_2O)_2\}(WO_2)(BiW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$

Introducere

Rezultatele experimentale obținute în urma cercetării se referă la sinteza și caracterizarea unor noi compuși care aparțin familiei polioxometalților. Polioxometalații sunt compuși coordinativi, anorganici, macromoleculari rezultați prin policondensarea unor oxoanioni ai elementelor tranziționale din grupele 5 și 6, în special ai vanadiului, molibdenului și wolframului. În timp ce numărul atomilor adenzi este limitat la V, Nb, Ta, Mo și W, peste 65 de elemente din sistemul periodic pot funcționa ca și heteroatom.

Deși au fost studiați începând din secolul XIX, numai în ultimii 40-50 de ani, tehnicile moderne de investigare au permis dezvăluirea unei impresionante varietăți de tipuri structurale și proprietăți ale acestor substanțe. Cu toate acestea, o serie de probleme fundamentale legate de chimia acestei clase de compuși coordinativi, cum ar fi: limitele compoziției și a dimensiunilor polianionice, mecanismele de sinteză și reactivitatea acestor compuși, rămân încă nerezolvate.

Formularea polioxometalaților, în special sintezele conduse rațional pentru a obține structuri specifice constituie o provocare majoră. Aceasta include procese atât în mediul apos cât și în mediu neapos, încorporarea unor cationi, fragmente organice sau organometalice și sinteza polioxometalaților. În ciuda unei impresionante activități de cercetare referitoare la aplicațiile practice ale polioxometalaților desfășurate la nivel mondial, în special în domeniul catalizei omogene și eterogene precum și al medicinei, este bine de menționat faptul că mulți dintre acești polioxometalați precum și derivații acestora au fost puțin investigați în ceea ce privește posibilitățile de aplicabilitate practică a lor.

Datorită proprietăților remarcabile pe care le posedă (sarcini ionice mari, structuri oligomere de clusteri, solubilitate mare, etc.), în prezent, asistăm la o implicare spectaculoasă a heteropolioxometalaților în cele mai variate domenii de interes practic. Pe baza proprietăților specifice s-au elaborat o serie de metode sensibile de precipitare și dozare în chimia anorganică și organică. Sărurile lor greu solubile prezintă proprietăți foarte bune de schimb ionic, au o selectivitate mare, termostabilitate ridicată și sunt rezistente la acțiunea radiațiilor nucleare. Heteropolioxometalații, în special, manifestă

remarcabile proprietăți catalitice în fază omogenă și eterogenă, au selectivitate mare și se recuperează aproape integral din amestecul de reacție. În chimia analitică, polioxometalații se folosesc de mult timp pentru identificarea și/sau separarea multor elemente, în analiza instrumentală ca membrane ion selective iar în electrochimie ca electrozi modificați. În cele mai multe cazuri se profită de ușurința cu care aceștia se reduc, formând specii intens colorate, care se pot determina fotocolorimetric.

Obiectul prezentei lucrări îl constituie în primul rând studiul reacțiilor de formare, sinteza și caracterizarea fizico-chimică a unor noi complecși polioxometalați precum și evidențierea proprietăților catalitice și influența asupra creșterii paltei de orz a unor complecși polioxometalați.

Teza este structurată în patru părți astfel:

- *Partea I* conține date generale de literatură a chimie polioxometalaților Keggin și Dawson Wells punând accentul în special pe complecșii cu structuri mono- și trilacunare precum și o trecere în revistă a celor mai importante aplicații ale polioxometalaților;
- *Partea a II-a* cuprinde rezultatele obținute de noi în încercarea de a alcătui această lucrare. Se discută diferite strategii de sinteză, comportarea termică a unor complecși, se prezintă spectrele UV-VIS, IR, ^{31}P -RMN și RES ale complecșilor sintetizați, măsurători de susceptibilitate magnetică, voltametrie ciclică și determinări structurale pe bază de difracție cu raze X. Un aspect important al acestui capitol este încercarea noastră de a corela rezultatele obținute din toate măsurătorile efectuate;
- *Partea a III-a* este dedicată detaliilor experimentale, legate de prepararea compușilor noi obținuți;
- *Partea a IV-a* prezintă proprietățile catalitice ale unor complecși polioxometalați și influența unor complecși polioxometalați asupra creșterii plantei de orz.

Rezumatul capitolelor din teza de doctorat

Capitolul „Caracterizarea unor noi polioxometalați de V(IV) cu liganzi monolacunari cu structură Keggin” prezintă detaliat structurile celor doi noi complecși $K_5[PV^{IV}W_{11}O_{40}] \cdot 14H_2O$ și $K_5[AsV^{IV}W_{11}O_{40}] \cdot 14H_2O$. Complecși au fost sintetizați prin adiția directă a unei soluții de sulfat de vanadil la o soluție de sare de sodiu a unui anion polioxowlframic trilacunar de tip α -Keggin. Mecanismul de reacție al formării acestor complecși implică atât includerea cationilor metalici de V (IV) cât și transformarea fragmentelor trilacunare $[\alpha-PW_9O_{34}]^{9-}$, $[\alpha-AsW_9O_{34}]^{9-}$ în fragmente monolacunare de tipul $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$, $[\alpha-AsW_{11}O_{39}]^{7-}$. Spectroscopia electronică și RES confirmă coordinarea octaedrică a vanadiului în cei doi complecși. Spectrele IR arată că în cei doi compuși anionii $\alpha-K_7[PW_{11}O_{39}]$ și $\alpha-K_7[AsW_{11}O_{39}]$ se comportă ca și un ligand pentadentat care coordonează prin intermediul atomilor de oxigen care aparțin cavității monolacunare. Spectru RES confirmă faptul că electronul neîmperecheat delocalizat este apropiat de atomii de oxigen care aparțin legăturii V-O_{b,c}. Structura cristalină a compusului $K_5[P(VO)W_{11}O_{39}] \cdot 14 H_2O$ constă din anioni discreți de $\alpha-[P(VO)W_{11}O_{39}]^{5-}$, cationi de K^+ și molecule de apă de cristalizare, unele din acestea fiind coordonate la cationii de potasiu. Acești complecși se leagă câte 6 prin intermediul atomilor de oxigen din colțuri comune octaedrelor de WO_6 pentru a forma structuri spațiale supramoleculare care implică crearea unor spații care ar putea încorpora alți cationi tranziționali chiar și lantanide, cele 11 octaedre WO_6 și octaedrul $VO_5(H_2O)$ fiind echivalente ca într-o structură Keggin completă sau saturată, octaedrul $VO_5(H_2O)$ fiind delocalizat peste cele 12 poziții echivalente într-o structură Keggin completă.

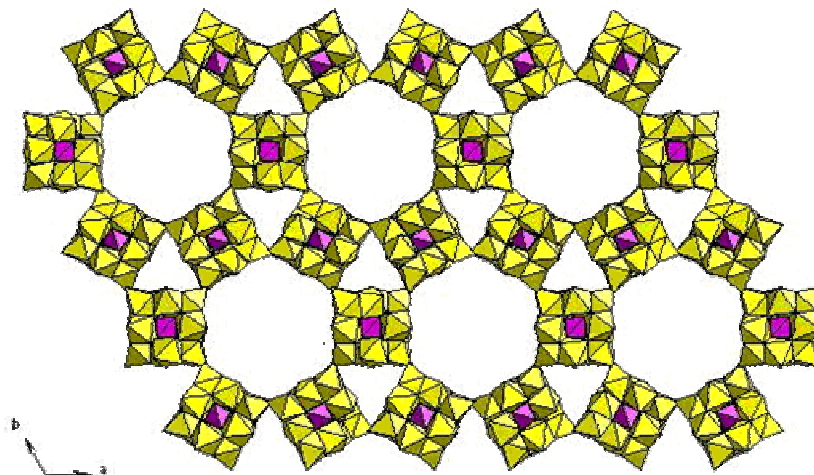


Figura 1. Modul de legare a complexului $K_5[PV^{IV}W_{11}O_{40}] \cdot 14 H_2O$ de-a lungul axei c

Capitolul „Caracterizarea unor noi polioxometalați de V(IV) cu structură open Dawson-Wells” prezintă în detaliu încercările noastre de a obține clusteri tetraatomici de V^{IV} cu polioxometalații Keggin trilacunari $[PW_9O_{34}]^{9-}$ și $[AsW_9O_{34}]^{9-}$, de tipul $[(VO)_4(XW_9O_{34})_2]^{10-}$ cu structură sandwich ca în final să constatăm conform analizelor chimice că am obținut complecși de tipurile $K_{11}[\{VO(H_2O)_3\}\{VO(K(H_2O)_2)\}(P_2W_{18}O_{66})] \cdot 28H_2O$ și respectiv, $K_{11}[\{VO(H_2O)_3\}\{VO(K(H_2O)_2)\}(As_2W_{18}O_{66})] \cdot 25H_2O$ cărora le-au fost atribuite structuri de tipul open Dawson-Wells

Complecșii au o structură deschisă care este stabilizată de includerea cationului de potasiu și a două grupări vanadil. Putem spune că anionul $[X_2W_{18}O_{66}]^{14-}$ unde $X=P^{5+}$, As^{5+} , este o specie intermediară în formarea wolframofosfatului, respectiv wolframoarseniatului Dawson-Wells, lucru care nu se cunoștea până în prezent. Totodată, acești polioxowolframați constituie un nou tip de liganzi anorganici prin natura deschiderii structurii lor și nu a îndepărtării dintr-o structură saturată a unui număr de unu, doi, trei sau șase octaedre (grupari WO^{4+}) pentru a crea lacune înconjurată de atomi de oxigen terminali care posedă perechi de electroni donoare pentru cationii metalelor tranziționale. O consecință importantă a deschiderii structurii complete o constituie generarea de atomi de oxigen terminali care sunt implicați în coordinarea ionilor de vanadil.

Totodată s-a constatat că ionii de potasiu marginali sunt labili și pot fi substituiți ușor de către cationii metalelor tranziționale, în timp ce ionul de potasiu central, mai bine conturat rămâne în structură jucând un rol important în stabilitatea acesteia. Topologia și dimensiunea acestor structuri permite fixarea mai multor cationi cu diferite moduri de coordinare.

Capitolul „**Caracterizarea unor noi polioxometalați cu heteroatom de Ce(III)**” se concentrează pe geometriile de coordinare diferite ale cationilor de lantanide precum și pe spațiile vacante oferite de către polioxometalați generând astfel clusteri uriași care prezintă proprietăți electroliminișcente și fotoluminișcente interesante. Fragmentele trivacante Keggin de tipul $[\alpha\text{-B-X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ (X-As, Sb, Bi) sunt potrivite pentru sinteza unor polioxowolframați foarte mari. Specii formate din două, trei, patru, șase sau doisprezece unități de tipul $[\alpha\text{-B-X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ pot fi unite prin intermediul cationilor de lantanide care astfel formează o nouă clasă de clusteri uriași. Complecșii obținuți conțin cationi de ceriu (III), fragmente lacunare Keggin $[\alpha\text{-B-BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ și o grupare de tip Lindqvist $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ sau cluster de tip Bi_4O_4 . Fiecare ion de Ce (III) realizează o coordinare de tip antiprismă pătrată distorsionată prin intermediul a opt atomi de oxigen.

Capitolul „**Caracterizarea unor noi polioxometalați cu clusteri metalici dinucleari**” descrie o serie de complecși polioxometalați cu structură sandwich. Heteropolioxometalații care conțin elemente ale grupei a 15 ca și heteroatomi, cum sunt (X) As^{3+} , Sb^{3+} și Bi^{3+} , etaleză structuri interesante din punct de vedere al efectelor stereochemice ale electronilor neîmperecheați ale heteroatomului legat prin trei atomi de oxigen constituind piramide trigonale XO_3 . Prezența unor heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanți în sfera heteropolianionilor exercită o influență notabilă asupra structurii și proprietăților lor. În astfel de situații structura grupului primar XO_n , în jurul căruia este construit întregul polianion, este obligată să se acomodeze perechilor de electroni neparticipanți, care trebuie să rămână libere având nevoie de expansiune. În acest caz nu mai este posibilă tetra- sau hexacoordinarea heteroatomului central, acesta

adoptând o structură de piramidă trigonală. Printre heteroatomii posesori de perechi de electroni neparticipanți, capabili să formeze heteropolioxometalați, se află: arsenul (III), stibiul (III), bismutul (III) și într-o măsură mai mică, fosforul (III), seleniul (IV), telurul (IV) și iodul (V).

În figura 2. este prezentat un astfel de tip de complex în care două unități trilacunare β - B - XW_9 sunt unite prin intermediul colțurilor commune a două octaedre de WO_6 . Cei doi atomi ai metalului tranzițional sunt uniți prin intermediul a doi atomi de oxigen de o unitate trilacunară și printr-un atom de oxigen de fragmentul wolfram-oxigen. Practic grupările de WO_3 au fost schimbate pentru ionul metalic tranzițional cu trei aqua liganzi. Această dispunere neobișnuită determină apariția a trei poziții de coordinare libere pentru metalul tranzițional care au fost ocupate de molecule de apă.

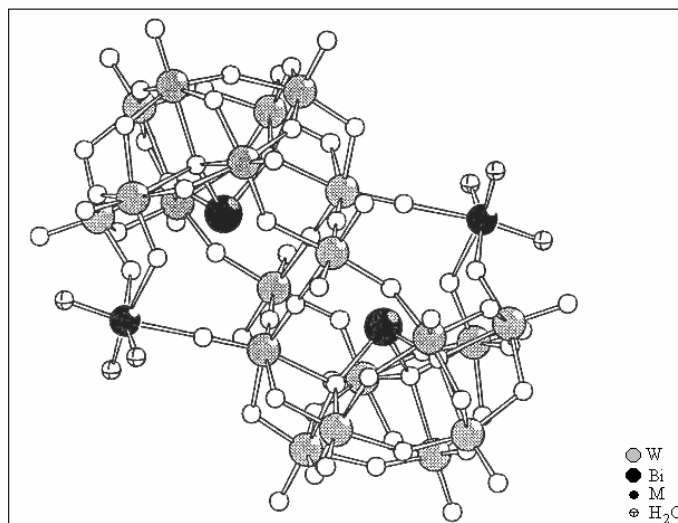


Figura 2. Structura anionului $[Bi_2M_2W_{20}M_2O_{70}(H_2O)_6]^{(14-2n)-}$

În cazul complexilor cu uranil propunem o structură „open” cu patru atomi de oxigen nesaturați care au potențial pentru coordinare mai departe. Structuri de tip sandwich închise nu se formează din cauza perechii de electroni neparticipanți ai $Sb(III)$ și $Bi(III)$ și a constrângerilor sterice ale grupărilor uranil. Atomii de oxigen din gruparea uranil, așa cum se cunoaște, vor ocupa poziții trans față de planul ecuatorial fiind perpendiculare pe acesta. Structura acestor complecși constă din doua fragmente B - β - $XW_9O_{33}]^9-$, ($X = Sb^{III}, Bi^{III}$) unite prin intermediul a două grupări uranil și două frgmente

WO₆. Fiecare atom de uraniu adoptă o coordinare pentagonal bipiramidală, formând două legături ecuatoriale la oxigenii terminali ai unei perechi de două octaedre WO₆, legate prin muchii comune aparținând unuia din fragmentele B-β-XW₉O₃₃]⁹⁻, (X= Sb^{III}, Bi^{III}) și o legătură la atomul de oxigen terminal al unuia din octaedrele WO₆ legate prin colțuri comune de un alt octaedru WO₆ al celui de al doilea fragment B-β-XW₉O₃₃]⁹⁻, (X= Sb^{III}, Bi^{III}), celelalte patru puncte coordinative ale uraniului fiind satisfăcute de două molecule de apă și câte doi atomi de oxigen proveniți de la grupările UO₂²⁺.

Capitolul “Caracterizarea unor noi polioxometalați bazați pe fragmente trilacunare” prezintă modul de obținere în aceleași condiții a trei complecși polioxometalați cu structuri diferite: de tip Hervè Na₁₂[Cu₃(H₂O)₃BiW₉O₃₃]₂·26H₂O și de tip Crebs Na₆H₄[{Mn(H₂O)₃}₂(WO₂)₂(BiW₉O₃₃)₂]·41H₂O Na₆H₄[{Co(H₂O)₃}₂Co(H₂O)₂}(WO₂)(BiW₉O₃₃)₂] · 27H₂O precum și structura lor cristalină.

Astfel complexul Na₁₂[Cu₃(H₂O)₃BiW₉O₃₃]₂·26H₂O (Figura 3.) care prezintă o structură de tip Hervè constă din doi anioni α-B-[BiW₉O₃₃]⁹⁻ legați prin punți O-Cu-O. Fiecare atom de cupru are câte un atom de oxigen comun cu doi atomi de wolfram ai fiecărei unități α-B-[BiW₉O₃₃]⁹⁻ și o moleculă de apă care se găsește în poziția apicală a grupului de coordinare pătrat piramidal.

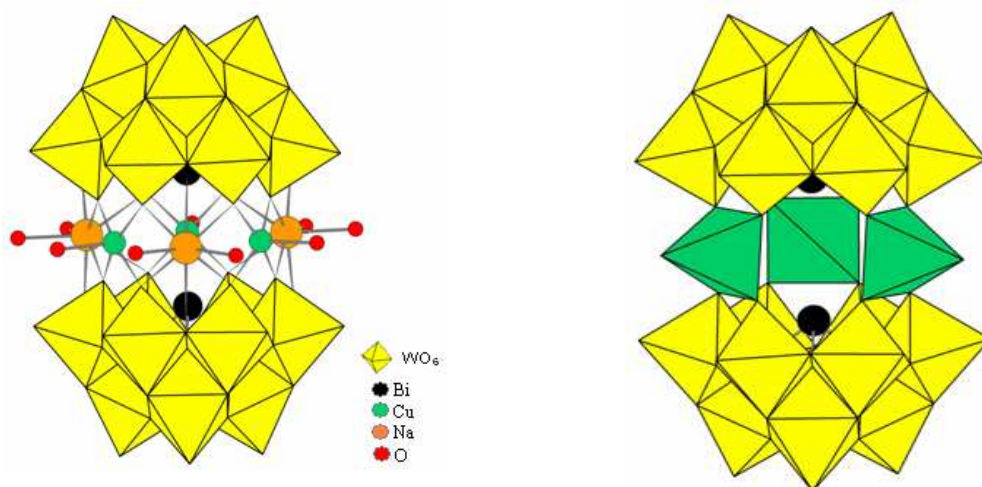


Figura 3. Structura complexului Na₁₂[Cu₃(H₂O)₃BiW₉O₃₃]₂·26H₂O

Doi dintre atomii de cupru sunt similari, al treilea fiind diferit. Primii se leagă de fiecare unitate $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ prin câte doi atomi de oxigen situați în colțurile a două octaedre WO_6 unite prin muchii comune, în timp ce cel de al treilea atom de cupru, se leagă de fiecare unitate $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ prin câte doi atomi de oxigen situați în colțurile a două octaedre WO_6 unite prin vârfuri comune. Trei cationi de sodiu, dintre care doi independenți, sunt îndeaproape asociați anionului, fiind coordinați în planul ecuatorial local de oglindire, între atomii de cupru. Fiecare atom de sodiu este legat de doi atomi de oxigen, aceiași care leagă atomul de cupru de cei doi atomi de wolfram din fiecare unitate $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$, fiind de asemenea legați de atomii de oxigen ai două molecule de apă, care completează un grup trigonal prismatic distorsionat de NaO_6 .

Complexul $\text{Na}_6\text{H}_4\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{WO}_2)(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.) prezintă o structură similară cu a compușilor de tip Krebs, cu diferența că o grupare (WO_2) este înlocuită de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$. Un astfel de aranjament al atomilor nu a mai fost întâlnit în literatură.

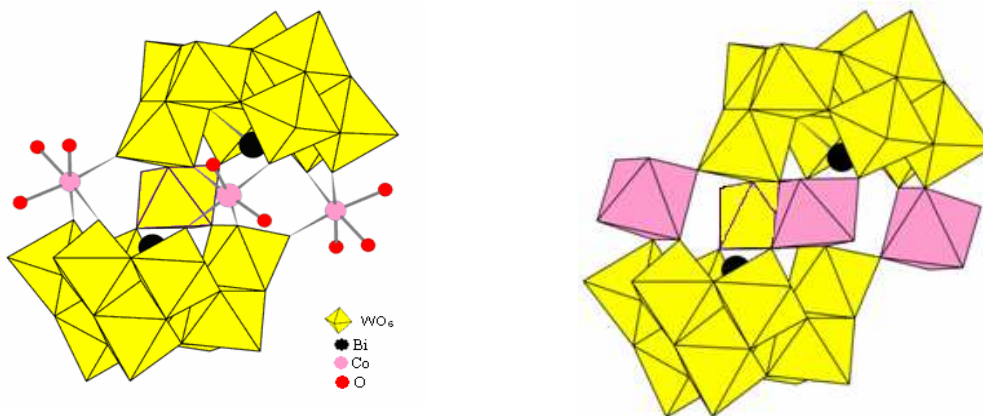


Figura 3. Structura complexului $\text{Na}_6\text{H}_4\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{WO}_2)(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Doi dintre atomii de cobalt sunt similari, al treilea fiind diferit. Primii se leagă de o unitate trilacunară pseudo-Keggin $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ prin câte doi atomi de oxigen situați în colțurile a două octaedre WO_6 unite prin muchii comune și prin intermediul a unui atom de oxigen de cea de a doua unitate trilacunară pseudo-Keggin $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$.

Geometria de coordonare octaedrică este satisfăcută de trei molecule de apă. Al treilea atom de cobalt se leagă prin intermediul a câte doi atomi de oxigen situați în colțurile a două octaedre WO_6 unite prin muchii comune de fiecare unitate trilacunară pseudo-Keggin $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$, geometria de coordonare octaedrică fiind satisfăcută prin intermediul a două molecule de apă. Unitatea lacunară pseudo-Keggin $\alpha\text{-B-}[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ constă din trei grupări W_3O_{13} unite prin colțuri comune, cu atomul de Bi^{III} situat central și înconjurat piramidal de trei atomi de oxigen. Perechea de electroni neparticipanți este localizată în vârful piramidei.

Capitolul „**Detalii experimentale**” prezintă sintezele liganzilor și a complexelor polioxometalici precum și metodele utilizate pentru caracterizarea acestora. Mecanismele de reacție sunt complexe și necunoscute în totalitate, dar ele duc la procese de "auto-organizare", ceea ce îngreunează practic drumul reacției chimice de formare, chiar și în cazuri aparent simple. Experimental s-a constatat că trei parametri rămân importanți pentru sintezele heteropolioxometalaților: concentrația, pH-ul și temperatura, care influențează într-o oarecare măsură sintezele mai ales dacă se folosește apa ca solvent.

Capitolul „**Aplicații speciale ale polioxometalaților**” pune în evidență proprietățile catalitice ale polioxometalaților și influența acestora asupra germinării și creșterii plantei de orz. Studiul prin voltametrie ciclică a electrozilor pastă de cărbune modificat cu ZrO_2 nedopat și dopat cu $H_3PW_{12}O_{40}$ a demonstrat activitatea redox a acestora. Valorile de conductivitate obținute (10^{-4} - $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) pe intervalul de temperaturi de operare a pilei de combustie recomandă utilizarea aerogelurilor de ZrO_2 dopate la construcția electrolitului solid. Ultima parte a tezei abordează studiul influenței unor polioxometalați asupra creșterii plantei de orz. Studiul de față a încercat, în limitele posibilităților, să aducă un plus de ajutor observațiilor din domeniul biochimiei, prin modesta cercetare a influenței pe care compușii polioxometalați îl au asupra plantelor în general și asupra culturii de orz în special. Deși prezintă structuri mai mult sau mai puțin asemănătoare, toate formele de polioxometalați utilizați în cadrul acestui experiment influențează într-o anumită măsură germinarea și creșterea plantelor de orz.

Concluzii

În lucrarea de față au fost sintetizat 21 de compuși dintre care 17 noi, care au fost obținuți pe căi diferite.

Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementală și termogravimetrică, măsurători magnetice și spectrale (FT-IR, electronice și RES), precum și prin voltametrie ciclică. Pentru 4 compuși au fost determinate structurile cristaline prin difracție de raze X pe monocristal.

Rezultatele analizei chimice elementale sunt în bună concordanță cu compozițiile calculate din formulele chimice propuse.

Comportarea termică: compușii se deshidratează și se descompun în intervale largi de temperatură, în funcție de clasa de polioxometalați din care fac parte, pierzând în etape apa de cristalizare și de coordinare, ultima în paralel cu descompunerea compușilor.

Spetrele FT-IR s-au utilizat la localizarea benzilor caracteristice polioxometalaților în mod deosebit s-a urmărit identificarea pozițiilor benzilor din domeniul $1000-700\text{ cm}^{-1}$ care se pot corela cu lungimile legăturilor W-O, și acolo unde a fost posibil cu rezultatele determinărilor structurale. În complexii studiate se observă deplasarea nesemnificativă a frecvențelor de vibrație corespunzătoare legăturilor W-O_t ceea ce se corelează cu lipsa de implicare în coordonarea cationilor tranziționali prin atomii de oxigen terminali, excepție fiind în cazul complexilor de vanadil de tip open-Dawson – Wells în care atomii de oxigen terminali sunt implicați în coordonarea ionilor de vanadil. În complexii studiate se observă deplasarea puternică a frecvențelor de vibrație corespunzătoare legăturilor W-O_{c,e}-W ceea ce se corelează cu coordonarea cationilor tranziționali prin atomii de oxigen de tipul O_c și O_e. Despicarea benzilor corespunzătoare legăturilor W-O_{c,e}-W în complexii $\text{Na}_{12}[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{BiW}_9\text{O}_{33}]_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_6\text{H}_4[\{(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{WO}_2)(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_6\text{H}_4[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ indică apariția unor distorsii puternice în fragmentele polioxowolframice trilacunare ca urmare a coordonării cationilor

tranziționali. În complexii studiați se observă deplasarea nesemnificativă a frecvențelor de vibrație corespunzătoare legăturii bicentrice de tipul $X-O_i$ în spectrele complexilor față de cele ale liganzilor evidențiind neimplicarea acestora în coordinarea cationilor tranziționali și a polioxoanionilor la ligand.

Spectrele electronice în UV sunt caracteristice polioxometalaților și similare cu spectrele liganzilor. Banda de energie mai ridicată (ν_1), datorată tranzițiilor proprii $d_{\pi}-p_{\pi}$ din legăturile $W-O_t$ este deplasată nesemnificativ în polioxowolframații complecși față de liganzi, ceea ce se poate asocia cu neimplicarea atomilor de oxigen terminali în coordinarea cationilor metalelor tranziționale. Banda de energie mai joasă (ν_2), datorată tranzițiilor electronice $d_{\pi}-p_{\pi}-d_{\pi}$ din legăturile tricentrice $W-O_{c,e}-W$, prezintă deplasări semnificative spre energii mai mici sau mai mari față de liganzi, ceea ce se asociază cu implicarea atomilor de oxigen din aceste legături în coordinarea cationilor metalelor tranziționale.

Spectrele electronice în vizibil sunt caracteristice elementelor tranziționale complexate de liganzii polioxowolframici, cu ajutorul lor s-au determinat simetriile locale ale ionilor tranziționali coordinați. Spectrul vizibil evidențiază coordinarea octaedrică a cationilor de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} în octaedre distorsionate ale complecșilor de tip Krebs $K_{10}[M^{2+}_2Bi_2W_{20}O_{70}(H_2O)_6] \cdot 24H_2O$.

Spectrele ^{31}P -RMN ale polioxometalaților complecși cu heteroatom de fosfor prezintă un singur semnal mai larg datorită cationului paramagnetic de $V(IV)$.

Voltamogramele ciclice ale complexilor polioxowolframici înregistrate în soluții apoase prezintă în domeniul negativ de potențial două unde cvasi-reversibile monoelectronice atribuite proceselor redox de la nivelul unității polioxowolframice care implică cuplul $W(VI)/W(V)$. Studiul electrochimic întreprins indică deplasarea acestor picuri spre potențiale mai negative față de polioxometalații lacunari, ca urmare a coordinării cationilor tranziționali. Undele din domeniul potențialelor pozitive se atribuie proceselor redox în care sunt implicați cationii metalelor tranziționale și sunt centrele cele mai active, fiind primele supuse proceselor redox.

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică: valorile momentului magnetic și al temperaturii Curie-Weiss, în complexii în care aceste măsurători au fost efectuate, indică existența unui cuplaj antiferomagnetic și în toate situațiile s-a obținut un spin efectiv intermediar, cuprins între 0 și valoarea maximă posibilă. Pe baza măsurătorilor de susceptibilitate magnetică a fost determinat momentul magnetic efectiv al compușilor și tipul interacțiunii dintre ionii metalici prezenți în complecși. Spectrele de rezonanță paramagnetică de spin prezintă semnale asociate cu ionii metalici paramagnetici din structura lor.

Prin difracție de raze X au fost obținute structurile moleculare ale complecșilor $\text{Na}_{12}[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{BiW}_9\text{O}_{33}]_2 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{H}_4[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{WO}_2)_2(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 41\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{H}_4[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{WO}_2)(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ și modul legare a complexului $\text{K}_5[\text{PV}^{\text{IV}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ în structuri supramoleculare.

Sinteza complecșilor polioxometalați de vanadil din precursori polioxometalici Keggin trilacunari $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, $[\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ în soluție apoasă a condus, prin două metode diferite de sinteză, la obținerea a două tipuri de complecși polioxometalici : complecși monolacunari cu vanadil de tip Keggin și complecși cu vanadil de tip Open - Dawson - Wells. Putem spune că anionul $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{14-}$ unde $\text{X}=\text{P}^{5+}$, As^{5+} , este o specie intermediară în formarea wolframofosfatului, respectiv wolframoarseniului Dawson-Wells, lucru care nu se cunoștea până în prezent.

Sinteza complecșilor polioxometalați de ceriu (III) s-a realizat din componentele oxoanionice în ideea obținerii unor complecși de tip sandwich care par mult mai complicați de cât un sandwich obișnuit datorită numerelor de coordinare mari pe care ceriu le prezintă și permite obținerea unor structuri lobate uriașe.

Sinteza complecșilor polioxometalați de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} cu structură Krebs s-a realizat din precursori polioxometalați de tipurile: $[\text{Bi}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]^{12-}$, $[\text{Sb}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}(\text{OH})_2]^{12-}$. Pentru prima dată în literatură s-a elucidat întărirea legăturilor polioxoanionilor la uranil în plan ecuatorial concomitent cu slăbirea legăturii $\text{U}=\text{O}$ în plan axial. Slăbirea legăturilor $\text{U}=\text{O}$ axiale puse în evidență din spectrele Raman și UV-VIS ale complecșilor $\text{Na}_{10}[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Sb}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{10}[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Bi}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ demonstrează întărirea legăturii uranil -

polioxometalat în planul ecuatorial al U(VI) comparabilă cu cea a complexilor hidroxo, care dețin recordul pentru frecvența de alungire în spectrul Raman, de cea mai scăzută a UO_2^{2+} înregistrat până astăzi.

Sinteza complexilor polioxometalați de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} s-a realizat din precursori polioxometalați de tip pseudo-Keggin trilacunari $[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ cu obținerea în aceleași condiții de reacție a două tipuri de polioxometalați complet diferite, $[\text{Cu}_3^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ din clasa Hervè, $[\text{Mn}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2(\text{WO}_2)_2]^{10-}$ și $[\text{Co}_3^{2+}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2(\text{WO}_2)_2]^{10-}$ de tipul Krebs ceea ce justifică multitudinea echilibrelor între oxoanionii precursori și fragmentele polioxowolframice existente în soluții apoase la diferite pH-uri.

Majoritatea aplicațiilor polioxometalaților au loc în domeniul catalizei. Aproximativ 80-85 % din patentele și literatura aplicativă investighează polioxometalații din punctul de vedere al aplicațiilor lor catalitice. Cataliza omogenă și eterogenă, un domeniu important de actualitate, cu largi perspective de dezvoltare, folosește catalizatori polioxometalici cu rezultate bune și foarte bune.

Bibliografie

1. Pope M.T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New-York, **1983**.
2. Rhule J. T., Hill C. L., Judd D. A., Schinazi R. F., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327.
3. Bond, M. A., Way D. M., Compton R. G., Booth R. G., Eklund J. C., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3378.
4. Pope M. T., Müller A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
5. Pope M. T., Müller A., Eds.; *"Polyoxometalates: From: Platonic Solid to Anti-Retroviral Activity"*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1994**.
6. Wu H., *J. Biol. Chem.*, **1920**, 43, 189.
7. Nekrasova T. I., Tumutova L.V., Mohosoev M.V., Mitipova L.V., *Chem.Abstr.*, **1979**, 74, 53790.
8. Negin A., *Clin. Chem.*, **1969**, 15, 829.
9. Aymond M., Cherman J.C., Plarta F., Jasmin C., Kaynaud M., *C. R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **1972**.
10. Baker L.C.W., Figgis J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3749.
11. Triki S., Ouahab L., Halet J.-F., Peña O., Padiou J., Grandjean D., Lagrange G.C., Delhaes P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1217.
12. Gatteschi D., Kahn O., Miller J. S., Palacio F., Eds.; *"Magnetic Molecular Materials"* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
13. Clemente J., Coronado E., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193, 361.
14. Yamase T., *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity* Kluwer Acad. Pub., Dordrecht, **1994**, 337.
15. Clayette P.; Dormont D., *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti- retroviral Activity* Kluwer Acad. Pub., Dordrecht, **1994**, 387.
16. Müller A., Peters F., Pope M.T., Gatteschi D., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239.
17. Sidgwick N. S., *The Chemical Elements and Their Compounds*, Oxford, **1951**.
18. Pauling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 2868.
19. Keggin, J. F., *Nature*, **1933**, 131, 908.
20. Wells A. F., *Struct. Inorg. Chem.*, 4th ed. Oxford, University Press, **1975**.
21. Dawson B., *Acta Cris.*, **1953**, 6, 113.
22. Evans T. J. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 15, 2068.
23. Ciabrini J. P., Contant R., Fruchart J. M., *Polyhedron*, **1983**, 2, 1229.
24. Pope M. T., " *Enciclopedia of Inorganic Chemistry, Polyoxoanions* ", de R. Bruce, Chicester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1994**, 6, 3361.
25. Fuchs J., Thiele S., Palm R., *Z. Naturfosch.*, **1981**, 36b, 544.
26. Gómez-Garcia G. J., Coronado E., Bórras-Almenar J. J., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1667.
27. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207.
28. Thouvenot R., Fournier M., Franck R., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 598.
29. Massart R., Contant R., Fruchart J.M., Ciabrini J.P., Fournier M., *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 2916.
30. Robert F., Leyrie M., Hervé G., Tézé A., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1746.
31. Malik S. A., Weakley T. J. R., *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 2647.

32. Godin B., Vaissermann J., Herson P., Ruhlmann L., Verdaguer M., Gouzerh P., *Chem. Commun.*, **2005**, 5624.
33. Godin B., Chen Y.G., Vaissermann J., Ruhlmann L., Verdaguer M., Gouzerh P., *Angewandte Chemie*, **2005**, 117 (20), 3132.
34. Zhang C., Howell R.C., Luo Q.H., Fieselmann H.L., Todaro L.J., Francesconi L.C., *Inorg. Chem.* **2005**, 44(10), 3569.
35. Chiang M.H., Williams C.W., Soderholm L., Antonio M.R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 14, 2663.
36. Kato C.N., Shinohara A., Hayashi K., Nomiya K., *Inorg. Chem.* **2006**, 45(20), 8108.
37. Lenoble G., Hasenknopf B., Thouvenot R., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(17), 5735.
38. Lu Y., Xu Y., Li Y., Wang E., Xu X., Ma Y., *Inorg. Chem.* **2006**, 45(5), 2055.
39. Boglio C., Lenoble G., Duhayon C., Hasenknopf B., Thouvenot R., Zhang C., Howell R.C., Burton-Pye B.P., Francesconi L.C., Lacôte E., Thorimbert S., Malacria M., Afonso C. Tabet J.C., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(3), 1389.
40. Mbomekalle I.M., Keita B., Nadjo L., Berthet P., Hardcastle K.I., Hill C.L., Anderson T.M., *Inorg. Chem.* **2003**, 42(4), 1163.
41. Mialane P., Dolbecq A., Sécheresse F., *Chem. Commun.*, **2006**, 3477.
42. Li F., Xu L., Wei Y., Gao G., Fan L., Li Z., *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 3795.
43. Bassil B.S., Dickman M.H., von der Kammer B., Kortz, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2452.
44. Weakley T. J. R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, **3**, 341.
45. Spitsyn V. I., Kolli I. D., Bogatyreva T. J., *Zhur. Neorg. Khim.*, **1974**, 19, 7, 1975, 20, 1255.
46. Saprykin A. S., Spitsyn V. I., Orlova N. M., Zhuraleva O. P., Krot, N. N., *Radiokhimiya*, **1978**, 20(2), 247.
47. Kazanskii, M., Saprykin, A. S., Golubev, A. M., Spysin, V. I., *Dolk. Akad. Nauk SSSR*, **1957**, 233(2), 405.
48. Varga G. M., Papaconstantinov E., Pope M. T., *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 662.
49. Rusu M., *Teză de doctorat*, Univ. Babeş-Bolyai, Cluj, **1975**.
50. Marcu GH., Botar A., Rusu M., *Rev. Roum. Chim.*, **1979**, 24(11-12), 1465.
51. Meiklejohn P. T., Pope M. T., Prados R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6779.
52. Harmalker S. P., Pope M. T., *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82(26), 2823.
53. Contant R., Fruchart J. M., Hervé G., Tézé, A., *C. R. Acad. Sci., Paris*, **1974**, C278, 195.
54. Marcu GH., Rusu M., Ocheşel L., *Rev. Roum. Chim.*, **1977**, 22(6), 849.
55. Marcu GH., Rusu M., Botar A., *Rev. Roum. Chim.*, **1989**, 34(1), 207.
56. Marcu GH., Rusu M., Oneaga M., *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj*, **1979**, 24(2), 51.
57. Alizadeh M. M., Harmalker S. P., Jeannin Y., Martin-Frère J., Pope M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107(9), 2662.
58. Marcu GH., Rusu M., Perţe E., *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem*, **1977**, 22, 27.
59. Marcu GH., Rusu M., *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1978**, 23(1), 40.
60. Marcu GH., Rusu M., Perţe E., *Rev. Roum. Chim.*, **1978**, 23(9-10), 1403.
61. Rusu M., Marcu GH., *Rev. Roum. Chim.*, **1979**, 24(2), 351.
62. Tomsa A-R., Koutsodimou A., Falaras P., Bernard M-C., Graban V., Rusu M., *Synth. React. Inorg. Met-Org. And Nanoclust. Chem.*, **2006**, 36, 335-344.
63. Rusu D., Craciun C., Anne/Laure Barra, L. David, M. Rusu, C. Rosu, O. Cozar, Gh. Marcu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2879.

64. Rusu D., Craciun C., Rusu M., David L., *Slov. Chim. Acta*, **2004**, 51(4), 629.
65. Rusu D., Craciun C., Rusu M., David, *Rev. Roumaine Chim.*, **2005**, 50(2), 87.
66. Rosca A., Hossu M., Rusu D., Joo N., Rusu M., David L., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **2007**, 9(3), 572.
67. Hossu M., Ilie A., Rusu D., Cozar O., Rusu M., David L., *J. Optoelectron. Adv. Mater*, **2007**, 9(3), 711.
68. Hossu M., Rusu D., Rusu M., Cozar O., Pasca C., David L., *J. Optoelectron. Adv. Mater*, **2007**, 9(4), 1000.
69. Bösing M., Nöh A., Loose I., Krebs B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7252.
70. Ciocan C., Turdean G., Roşu C., Rusu M., *Rev. Roum. Chim.*, **2004**, 49 (3-4), 279.
71. Loose I., Droste E., Bösing M., Pohlmann H., Dickman M.H., Roşu C., Pope M.T., Krebs B., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2688.
72. (a) Souchay P., Leray M., Hervé G., *C. R. Acad. Sci.*, Paris **1970**, C271, 1337;(b) Michelon M., Souchay P., Massart R., Hervé G., *C. R. Acad. Sci.*, Paris **1971**, C273, 1117; (c) Michelon M., Hervé G., *C. R. Acad. Sci.*, Paris **1972**, C274, 209.
73. Bösing M., Loose I., Pohlmann H., Krebs B., *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1232.
74. Rodewald D., Jeannin Y., *C. R. Acad. Sci.*, Paris **1998**, Série IIC, 175.
75. Schreiber P., Wieghardt K., Nuber B., Weiss J., *Polyhedron*, **1989**, 8, 1675.
76. Siedle A. R., Barandwsky J., Goldstein C., DeAngelo M., Kokosyka G.F., Azevedo L., Venturini E. L., Padula F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7447.
77. Knoth W. H., Domaille P. J. L., Harlow R. L., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1577.
78. Nomiya K., Miwa, M., *Polyhedron*, **1985**, 4, 1407.
79. Kokosyka G. F., Padula F., Goldstein A. S., Venturini E. L., Siedle A. R., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 59.
80. Finke R. G., Rapko B., Weakley T. J. R., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1577.
81. Lefebvre F., Leyrie M., Hervé G., Sanchez C., Livage C., *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 73, 173.
82. Kim K.-C., Pope M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8512.
83. Tan R., Wang X., Chai F., Ian Y., Su Z., *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 1331.
84. Chen Y.G., Meng F.X., Pang H.J., Shi D.M., Sun Z., *J. Clust. Sci.*, **2007**, 18(2), 101.
85. Knoth W. H., Domaille P. J. L., Harlow R. L., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1577.
86. Tomşa A.-R., Mureşan L., Koutsodimou A., Falaras P., Rusu M., *Polihedron*, **2003**, 22, 2901.
87. Rapko B. M., Pohl M., Finke R. G., Weakley T.J.R., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1573.
88. Xin F., Pope M. T., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1207.
89. Xin F., Pope M. T., *Organometallics*, **1994**, 13, 4881.
90. Xin F., Pope M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7731.
91. Botar A., Botar B., Gili P., Müller A., Meyer J., Bögge H., Schmidtman M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1435.
92. Yamase T., Botar B., Ishikawa E., Fukaya K., *Chem. Lett.*, **2001**, 56.
93. Kortz U., Al-Kassem N. K., Savelieff M. G., Al Kadi N. A., Sadakane M., *Inorg. Chem.*, **2001**, 4, 4742.
94. Anderson T.M., Neiwert W.A., Kirk M.L., Piccoli P.M.B., Schultz A.J., Koetzle T.F., Musaeu D.G., Morokuma K., Cao R., Hill C.L., *Science*, **2004**, 306, 2074.
95. Kortz U., Hussain F., Reike M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3773.

96. Berzelius J.; *Pogg. Ann.* **1826**, 6, 369; cf. Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New-York **1983**.
97. Parker G.A.; *Analytical Chemistry of Molybdenum*, Springer-Verlag, New-York, **1983**.
98. Semenovskaya E.N., *Zh. Anal. Khim.* **1986**, 41, 1925.
99. Semenovskaya E.N., *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1986**, 41, 1339.
100. Rhule J. T., Hill C. L., Judd D. A., Schinazi R. F., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 327.
101. Mizuno N., Misono M., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199.
102. Misono M., Nojiri N., *Appl. Catal.* **1993**, 93, 103.
103. Katamura K., Nakamura T., Sakata K., Misono M., Yoneda Y., *Chem.Lett.*, **1981**, 89.
104. Pope M.T. Müller A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
105. Seidle A.R., Newmark R.A., Brown-Wensley R.P., Skarjune R.P., Haddad L.C., Hodgson K.O., Roe A.L., *Organometallics* **1988**, 7, 2078.
106. Seidle A.R., Newmark R.A., Gleason W.B., Skarjune R.P., Hodgson K.O., Roe A.L., Day V.B., *Solid State Ionics* **1988**, 26, 109.
107. Moyes A.J., Wilkinson J.S., *The Chemical Engineer* **1974**, 84.
108. Müller A., Diemann E., Baumann F.W., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, 36, 18.
109. Topsøe H., Clausen B.S., Topsøe N.Y., Zeuthen P., *Catalysts in Petroleum Refining 1989*; Elsevier: Amsterdam, **1990**.
110. Buzt T., Vogdt C., Lerf H., Knözinger H., *J. Catal.* **198**, 116, 31.
111. Weinstock J.A., Atalla R.H., Reiner R.S., Moen M.A., Hammel K.E., Houtman C.J., Hill C.L., *New J. Chem.* **1996**, 20, 269.
112. Weinstock J.A., Atalla R.H., Reiner R.S., Moen M.A., Hammel K.E., Houtman C.J., Hill C.L., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 59.
113. Smit J.V.R., *Nature* **1958**, 181, 1530.
114. Krtil J., Kourim V., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, 12, 367.
115. Guilbault G.G., Brignac P.J., *Anal. Chim. Acta* **1971**, 56, 139.
116. Coetzee C.J., Basson A.J., *Anal. Chim. Acta* **1973**, 64, 300.
117. Malik W.U., *J. Electroanal. Chem. Interfac. Chem.* **1976**, 72, 111.
118. Lomakina S.V., Shatova T.S., Kazansky L.P., *Corros. Sci.* **1994**, 36, 1645.
119. Pikel'nyi A.Y., Reznikova G.G., Brynza A.P., Khmelovskaya S.A., Pikel'naya O.A., Russ J., *Electrochem. (Transl. Elektrokhimiya)* **1995**, 31, 484.
120. Judeinstein P., Schmidt H.J., *Sol-gel Sci. Technol.* **1994**, 3, 189.
121. Minami N., Hiraoka M., Izumi K., Uchida Y., *Japanese Patent JP 08141493 A2*, **1996**; *Chem. Abstr.* **1996**, 125, 171066.
121. Tasumisago M., Honjo H., Sakai Y., Minami T., *Solid State Ionics* **1993**, 59, 171.
123. Tasumisago M., Honjo H., Sakai Y., Minami T., *Solid State Ionics* **1994**, 74, 105.
124. Hair M.L., Lok K.P., Winnik F.M., *U.S. Patent 4705567 A*, **1987**.
125. Oliver V.S., Tames W., Proshaska H.H., Wieser K.H., *U.S. Patent 4576649 A*, **1986**.
126. Baur R.D., Macholdt H.T., *German Patent DE 4142541 A1*, **1993**; *Chem. Abstr.* **1993**, 120, 334828.
127. Yamase T., Uheda K., *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2378.
128. Okamoto H., Ishikawa A., Kudo T., *Thin Solid Films* **1989**, 172, L97.

129. Sung H., So H., Paik W. K., *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 645. Alwitt, R.S., U.S. Patent 4031436, **1977**.
130. Cho K., Chung S. D., Ryu K., Kim Y., Choy J.-H., Kim H., *Synth. Met.* **1995**, 69, 481.
131. Illinich V., Mioc V., Filipovic I., Jelic S., *Ahr. Farm.*, **1994**, 86(1-2), 43.
132. Kozhevnikov I. V., *Chem. Rev.*, **1998**, 1, 171.
133. Weeks M.S., Hill C.L., Shinazi R.F., *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 1216.
134. Blasecki J.W., "Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity" *Kluwer Acad.Pub.*, Dordrecht, **1994**, 373.
135. Inouye Y., Fujimoto Y., Sugiyama M., Yoshida T., Yamase T., *Biol Pharm.Bull.* **1995**, 18, 996.
136. Hill C.L., Weeks M.S., Schinazi R.F., *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2767.
137. Mukherjee H.N., *J. Indian Med. Assoc.* **1965**, 44, 477.
138. Bösing M., Loose I., Pohlmann H., Krebs B., *Chem. Eur. J.*, **1999**, 7 (3), 1232 .
139. Rusu D., Băban O., Hauer I., Gligor D., David.L., Rusu M., *Rev.Roum.Chim.*, **2010**, 55(11-12), 843.
140. Băban O., Somesan C., Rusu D., Gligor D., Rusu M., David.L., 3rd International Conference Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, **2008**, September 7-10, Cluj-Napoca, Romania, Book of Abstracts, P.101.
141. Smith D. P., Pope M.T., *Inorg. Chem.*, **1973**, 12(2) 331.
142. Domaille P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7677.
143. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22(2), 207.
144. Thouvent T., Fournier M., Franck R., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23(5), 598.
145. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., *J. Chem. Res.*, **1977**, (S), 47.
146. Knoth, W. H., Domaille, P. J. L., Harlow, R. L., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1577.
147. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Franck R., *Spectrochim. Acta.*, **1976**, 32A, 587.
148. So H., Pope M.T, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1441.
149. Lever B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, **1984**.
150. Bencini A., Gatteschi D., *Transition Metal Chemistry*, vol. 8, Marcel Dekker, New York, **1982**.
151. Kivelson D., Lee S. K., *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 1896.
152. David L., Craciun C., Rusu M., Cozar O., Ilea P., Rusu D., *Polyhedron* **2000**, 9, 1917.
153. Park J., So H., *Bull. Koorean Chem. Soc.* **1994**, 15, 5643.
154. Murray R. W., *In Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker: New York, **1984**, 13, 191.
155. Serdan O., Rusu D., Ilea P., Popescu I. C., *Annals West Univ. Timisoara*, **2003**, 12, 701.
156. Tomsa A.R., Koutsodimou A., Falaras P., Bernard M.C., Rusu M., *Synth.React Inorg., Metal-Org. Nano-Metal Chem.* **2005**, 35, 65.
157. Jorris T.J., Kozik M., Casan-Pastor N., Domaille P.J., Finke R.G., Miller W.K., Baker L.C.W., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109(24), 7402.
158. Rusu D., Marcu A., Baban O., Rusu M., Hossu M., David L., *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2007**, 9(3), 577.

159. Laronze N., Marrot J., Hervé G., *Chem. Commun.*, **2003**, 2360,
160. Canny. J., Thouvenot R., Tézé A., Hervé G., Leparulo-Loftus M., Pope M.T., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 976.
161. Day V.W., Klemperer W. G., Maltbie D.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*,2991.
162. Weakley T.J.R., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1997**, 53.
163. Evans H.T., Tourné C., Tourné G., Weakley T.J.R., *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* **1986**, 2699.
164. Bi L.H., Huang R.D., Peng J., Wang E.B., Wang Y.H., Hu C.W., *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* **2001**, 121.
165. Laronze N., Marrot J., Herve G., *Chem. Comm.*, **2003**, 2360.
166. Tourné C., Revel A., Tourné G., Vendrell M., *C.R.Acad.Sci.Paris*, **1973**, *C*, 277,643.
167. Mazeud A., Ammari N., Robert F., Thouvenot R., *Angew. Chem.* **1996** , *35*, 1961.
168. Mialane P., Marrot J., Riviére E., Nebout J., Hervé J., *Inorg.Chem.* **2001**, *40*, 41.
169. Yamase T., Botar B., Ishikawa E., Fukaya K.,*Chem.Letters* ,**2001**, 56.
170. Jeannin, *J. Cluster. Sci.*, **1992**, *3*, 55.
171. Muller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 239.
172. Băban O., Hauer I., Rusu D., Rusu M.,David L.,4thConference On Elementary Processes in Atomic Systems, **2008**,June 18-20, Cluj-Napoca, Romania, Book of Abstracts, P.163.
173. Naruke H.,Yamase T., Bull. Chem. Soc. Japan, **2002**, *75*, 1275.
174. Xue G., Vaissermann J., Gouzerh P., *J. Clus. Science*, **2002**, *13*, 409.
175. Rusu D., Baban O., Gocan I., Grad A., Rusu M., David L., 3^{ed}International Conference Advanced Spectroscopies on Biomedicaland Nanostructured Systems, **2008**, September 7-10, Cluj-Napoca, Romania, Book of Abstracts, P.115.
176. Joo N., Hossu M., Rusu D., Marcu A., Rusu M., Pasca C., David L., *Acta Chim. Slov.*, **2007**, *54(4)*, 749.
177. Goodgame, D. M. L., Goodgame, M., Hayward, P. J., *J. Chem. Soc., A*, **1970**,1352.
178. Tangoulis V., Malamatari D. A., Soulti K., Stergiou V., Raptopoulou C. P., Terzis A., Kabanos T. A., Kessissoglou D. P., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4974.
179. Băban O., Hauer I., Rusu D., Rusu M., Mogonea N.L., David L., *Nucl.Instrum.Meth. in Phy. Res. Sect. B*, **2009**, *262*, 422.
180. Băban O., Rusu D., Patruț A., Crăciun C., Rusu M., *Stud.Univ.Babeş-Bolyai Chem.*,**2007**, *4*, 117.
181. Gómez-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.
182. Robert F., Leyrie M., Hervé G., *Acta Cryst.*, **1982**, *B38*, 358.
183. Smith D.P., So H., Bender J., Pope M.T., *Inorg. Chem.*,**1973**, *12*, 685.
184. Ballhausen C.J., Gray H.B., *Inorg. Chem.*,**1962**, *1*, 11.
185. Katsoulis D.E., *Chem. Rev.*,**1998**, *98*, 359.
186. Mogonea N.L.,Băban O.,Hauer I.,Rusu D.,Rusu M.,4th Conference On Elementary Processes in Atomic Systems, **2008**, June 18-20, Cluj- Napoca,Romania, Book of Abstracts, P,164.
187. Hosny W.M., *Synth.React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1998**, *28*, 1029.
188. Ahuja I.S., Singh R., *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, *35*, 2075.

189. Graziani R., Zarli B., Cassol A., Bombieri G., Forsellini E., Todello A., *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2116.
190. Clark D.L., Conradson S.D., Donohoe R.J., Keogh D.W., Morris D.E., Palmer P.D., Rogers R.D., Tait C.D., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1456.
191. Wu Q., Wang J. Liu J., *Polyhedron*, **1993**, 12, 2563.
192. Sun G., Feng J., Wu H., Pei F., Fang K., Lei H., *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **2004**, 281, 405.
193. Hathaway B. J., "Comprehensive Coordination Chemistry", ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, 1987, 5, (a) p. 556, (b) p. 655.
194. Bencini A., Gatteschi, D., "Transition Metal Chemistry", Marcel Dekker, New York, **1982**, 8, (a) p. 23, (b) p. 59.
195. Clemente J. M., Andres H., Aebersold M., Borrás-Almenar J. J., Coronado E., Güdel H. U., Büttner H., Kearly G., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2244.
196. Gatteschi D., Caneschi A., Pardi L., Sessoli R., *Science*, **1994**, 265, 1054.
197. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M. A., *Nature*, **1993**, 365, 141.
198. Rusu D., Roşu C., Crăciun C., David L., Rusu M., Marcu G., *J. Mol. Struct.*, **2001**, 563-564, 427.
199. Cho Y. H., So H., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1995**, 16, 3.
200. Glemser O., Holznagel W., Hoppe M., Schwarzmann Z., *Z. Naturforsch*, **1965**, 20b, 725.
201. Kim G-S., Zeng H., VanDerveer D., Hill C. L., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3205.
202. Zhang X. Y., Jameson G. B., O'Connor C., Pope M. T., *Polyhedron*, **1996**, 15, 917.
203. Keita B., Abdeljalil E., Nadjjo, L., Avisse, B., Contant R., Canny J., Richet M., *Electrochem. Comm.*, **2000**, 2, 145.
204. Liu J., Ortega F., Sethurmann P., Katsoulis D. E., Costello C. E., Pope M. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1901.
205. Kasem K. K., *Electrochim. Acta*, **1990**, 41, 205.
206. Cheng L., Sun H., Liu B., Dong S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2619.
207. Kasem K. K., *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 205.
208. Fernandez-G J. M., Hernandez-Ortega S., Cetina-Rosado R., Macias-Ruvalcaba N. Aguilar-Martinez M., *Polyhedron*, **1998**, 17, 2425.
209. Botar B., Yamase T., Ishikawa E., *Inorg. Chem. Comm.*, **2000**, 3, 579.
210. Kim B.K., Hamaguchi H., *Phys. Stat. Sol.* **1997**, 203, 557.
211. Dobal P. S., Das R. R., Katiyar R. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83 (8), 1953.
212. Dislich H., *J. Non.- Cryst. Solids.*, **1983**, 57, 371.
213. Mukherjee S.P., *J. Non. Cryst. Solids.*, **1980**, 42, 477.
214. Baes C.F., Mesner R.E. *The Hydrolysis of Cations*, Wiley Interscience, New York **1976**.
215. Quintard P. E., Barbéris P., Mirgorodsky A.P., Merle-Méjean T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85 (7) 1745.
216. Kim D.J., Jung H.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76(8) 2106.
217. Martin U., Boysen H., Frey F., *Acta Crystallogr.* **1993**, Sec.B, 49, 403.
218. Lamas D.G., Walsoe de Reça N.E., *J. Mater. Sci.*, **2000**, 35, 5563.
219. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M., *J. Am. Ceramic Soc.*, **1998**, 81, 2885.

220. Brunamer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Society*, **1938**, 60, 309.
221. Tian H., Wachs I. E., Briand L. E., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23491.
222. Loidant S., Feche C., Essayem N., Figueras F., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 5631.
223. Huck, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 855.
224. Honeychurch M. J., Rehnitz G. A., *Electroanalysis*, 1998, 5, 285.
225. Murray R.W., Introduction to the Chemistry of Molecularly Designed Electrode Surfaces, in "Techniques of Chemistry", W.H. Saunders, Jr. J. Wiley, New York, **1992**, XXII, 9.
226. Barbat I., Calancea L., *Nutritia minerala a plantelor*. **1970**, Ed. Ceres, Bucuresti.
227. Meisch H.U., Becker L.J., *Biochim. Biophys. Acta*. **1981**, 636, 119.