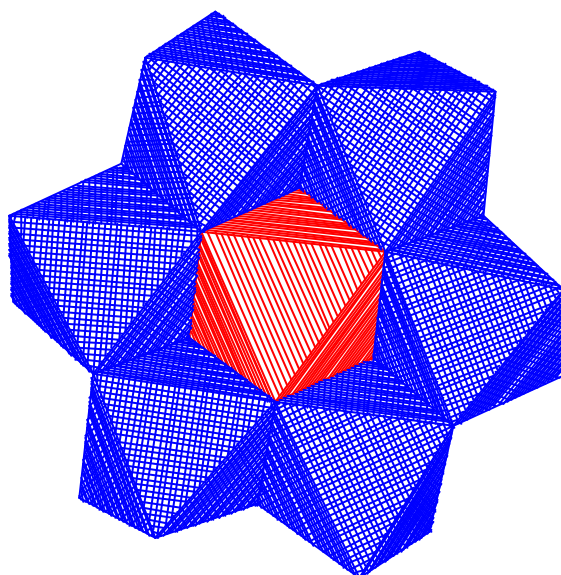


*DPTO. DE QUÍMICA INORGÁNICA  
FACULTAD DE QUÍMICA  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA*

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NUEVOS MOLIBDOTELURATOS Y  
WOLFRAMOTELURATOS. ESTUDIO  
COMPARATIVO DE  
HETEROPOLIOXOMETALATOS CON LA  
ESTRUCTURA DE ANDERSON-EVANS.***



MEMORIA presentada por Pablo A. Lorenzo Luis  
para aspirar al grado de Doctor en Química  
**MAYO 1998**



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA  
Facultad de Farmacia  
Universidad de La Laguna  
Avda. Francisco Sánchez s.n., 38200 La Laguna  
Tenerife (Canary Islands) Spain  
Tfno. (34)(22)318458. Fax: 318461

**D. PEDRO GILI TRUJILLO, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA,**

**CERTIFICA:**

Que la presente Memoria y Apéndice titulada: **‘Síntesis y Caracterización de nuevos Molibdoteluratos y Wolframoteluratos. Estudio comparativo de Heteropolioxometalatos con la Estructura de Anderson-Evans’**, que presenta el Licenciado Pablo A. Lorenzo Luis (Especialidad Inorgánica), ha sido realizada en el Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de la Laguna, bajo mi dirección y la del Dr. D. Pedro Martín Zarza y con esta fecha autorizo su presentación.

La Laguna, a 13 de mayo de 1.998

Fdo.: Pedro Gili Trujillo

Quiero agradecer a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica, el apoyo prestado en la realización de este trabajo.

Agradecer a la Dr. Catalina Ruiz, a la Dr. Cristina González y a María Hernández, del grupo de rayos-X de la Facultad de Físicas así como al Profesor Xavier Solans del Dpto. de Cristalografía, Mineralogía i Deposits Minerals, de la Universidad de Barcelona, sus colaboraciones en la resolución de las estructuras cristalinas que se recogen en este trabajo.

También mi agradecimiento a la Dr. Isabel Bazzocchi del Instituto de Bioorgánica Antonio González de la Universidad de la Laguna por su apoyo y ayuda en las RMN del  $^1\text{H}$ .

Además agradezco, al Profesor Agustín Sánchez del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela por los estudios realizados de la RMN en disolución, pues han sido una contribución muy apreciada para la finalización de este trabajo.

Asimismo, mi agradecimiento al Dr. Enrique Rodríguez y a José Jiménez del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga por toda su ayuda en los estudios de XPS, con los que hemos podido finalizar los estudios termogravimétricos y calorimétricos.

Para finalizar, quisiera agradecer de forma muy especial al Profesor Pedro Gili, la inestimable dirección e intensa dedicación que ha ofrecido en la elaboración de este trabajo.

*A Marlene por su apoyo y comprensión*

# ÍNDICE

## INTRODUCCIÓN

### CAPÍTULO I: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL EN FASE SÓLIDA DE MOLIBDOTELURATOS DE BASES ORGÁNICAS: Imidazol, Pirazol, 1-Metil-, 2-Metil-, y 4-Metil-Imidazol.

- Síntesis .....1
- Caracterización Estructural.....5
- Espectroscopía Infrarroja.....35
- Bibliografía

### CAPÍTULO II: ESTUDIO EN DISOLUCIÓN DE LOS MOLIBDOTELURATOS DE BASES ORGÁNICAS: Imidazol, Pirazol, 1-Metil-, 2-Metil-, y 4-Metil-Imidazol.

- Estudio del Diagrama de Distribución de Especies.....1
- Estudio de la RMN del  $^1\text{H}$  de los cationes orgánicos.....5
- Estudio de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  y  $^{125}\text{Te}$  de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  .....12
- Bibliografía

**CAPÍTULO III: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL EN FASE SOLIDA Y EN DISOLUCIÓN ACUOSA DE WOLFRAMOTELURATOS DE BASES ORGÁNICAS: Imidazol y 4-metil-imidazol.**

- Síntesis .....1
- Caracterización Estructural.....3
- Espectroscopía Infrarroja .....20
- Estudio Termogravimétrico y Calorimétrico.....22
- Estudio de la RMN del <sup>1</sup>H de los cationes orgánicos.....32
- Bibliografía

**CAPÍTULO IV: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MOLIBDOTELURATOS CON METALES DE TRANSICIÓN: Ni (II) y Co (II).**

- Síntesis .....1
- Caracterización Estructural.....4
  - difracción de rayos-X en monocristal.....5
  - difracción de rayos-X en polvo.....6
- Espectroscopía Infrarroja .....19
- Espectroscopía Electrónica.....21
- Medidas Magnéticas.....29
- Bibliografía

**CAPÍTULO V: ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO Y CALORIMÉTRICO PARA  
LOS MOLIBDOTELURATOS DE: Imidazol, 2-metil-imidazol y  
cobalto (II).**

- Espectroscopía Fotoeléctrica de rayos-X:
  - Aspectos generales del XPS.....1
- Termogravimetría-Calorimetría:
  - Definiciones: TG, DSC; Aparatos.....6
- Aspectos Teóricos:
  - Régimen no-isotermo.....10
  - Régimen isotermo.....16
- Proceso Experimental:.....19
  - Régimen no-isotermo.....19
  - Régimen isotermo.....61
- Resultados obtenidos.....66
- Conclusiones.....70
- Bibliografía

**CONCLUSIONES GENERALES**

Diferentes áreas concurren en la química de los sistemas óxidos de metales de transición, tal como se observa en la Figura 1. A partir de disoluciones ácidas de oxoaniones mononucleares se obtienen primero polioxoaniones y posteriormente se obtienen óxidos que pueden estar hidratados, con estados típicos estructurales.

Nuestro interés estará centrado en los polioxoaniones por su fascinante y variedad estructural. Sus estructuras están basadas en los diferentes enlaces de poliedros  $MO_x$  (principalmente sólidos Platónicos como tetraedros, octaedros y también otros como pirámides de base cuadrada y bipirámides de base pentagonal), por lo que las especies son formadas por un auto-ensamblamiento o por procesos de condensación [1].

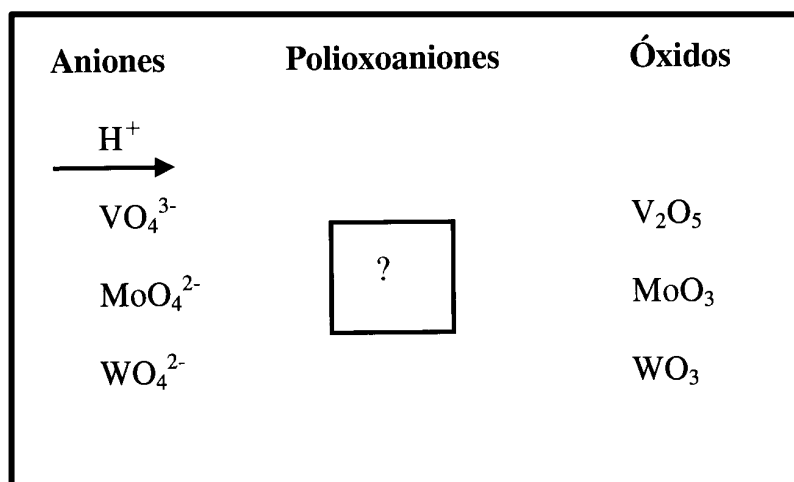


FIGURA 1

*Diferentes áreas que concurren en la química de los sistemas óxidos de metales de transición*



Las estructuras de los polioxometalatos están gobernadas por dos principios generales:

1)- cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación  $MO_x$  (siendo lo más común un octaedro o una pirámide de base cuadrada) en el cual los átomos metálicos están desplegados, como resultado del enlace  $\pi$  M-O, hacia los vértices de esos poliedros que forman la superficie de la estructura.

2)- las estructuras con octaedros  $MO_6$  que contienen tres (o más) vértices libres son, en general, no observados según *Lipscomb* [2].

Por el primer principio los átomos de metal M generalmente no están localizados en centros de inversión, aunque heteroátomos octaédricamente coordinados pueden estarlo, contrasta, por ejemplo, los aniones isoestructurales  $[W_7O_{24}]^{6-}$  [3] (simetría  $C_{2v}$  con el átomo central  $W^{6+}$ ) y  $[MnW_6O_{24}]^{8-}$  [4] (simetría  $D_{3d}$  con el átomo central  $Mn^{4+}$ ).

Por el segundo principio la restricción de *Lipscomb* [2], ha sido racionalizada en términos de la fuerte influencia *trans* de los enlaces terminales M-O, los cuales facilitan la disociación de las unidades neutras  $MO_3$  desde los clusters [5].

La estructura padre  $\{XM_{12}O_{38}\}$ (Keggin, Figura 2) es adoptada por muchos polioxometalatos. Algunas estructuras derivadas se muestran en la Figura 2. Todas las estructuras recogidas en la Figura 2, están basadas en la compartición de aristas de octaedros  $MO_6$  [6-8].

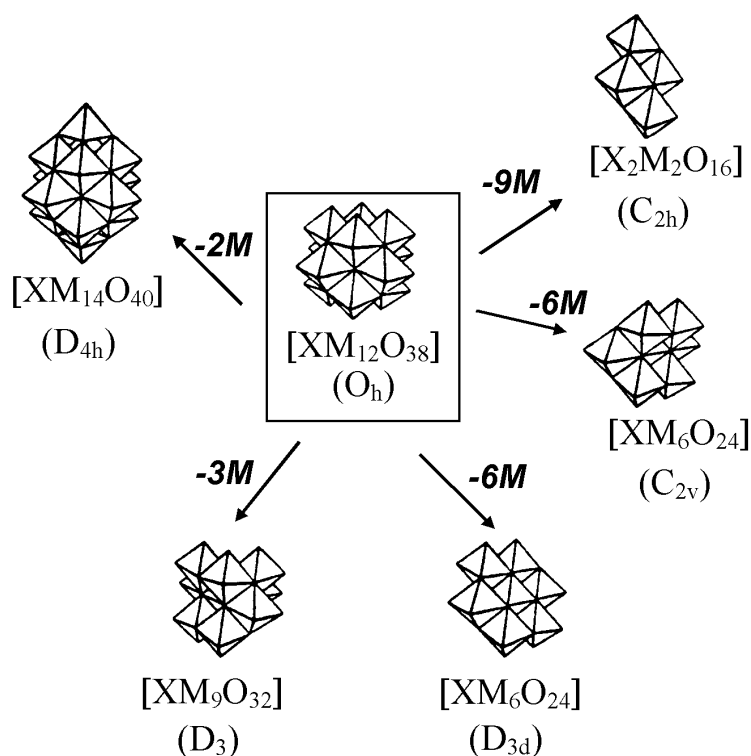


FIGURA 2

*Estructura padre  $\{XM_{12}O_{38}\}$  y sus relaciones con versiones deficientes*

La química de los polioxometalatos es de gran interés en diferentes áreas tales como catálisis, química inorgánica supramolecular, en reacciones de transferencia de electrones así como en la química biológica [9-11].

Complejos de polioxomolibdatos con ligandos dadores de oxígeno han tenido una gran importancia como modelos por intermedios de superficie dador en catálisis heterogénea empleando óxidos de molibdeno [12,13]. Además los estudios de polioxometalatos coordinados con ligandos polidentados conteniendo átomos dadores de oxígeno y de nitrógeno revelan una variedad de tipos estructurales [12,13].

En trabajos anteriores, se han descrito la preparación y caracterización de octamolibdatos conteniendo las bases orgánicas imidazol,  $[\text{H}_2\text{im}]_4$   $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Him})_2]$ , 1-metil-imidazol  $[\text{1-Hmim}]_4$   $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{1-mim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2-metil-imidazol  $[\text{2-Hmim}]_4$   $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{2-mim})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [14] y pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4$   $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  [15] co-ordinativamente enlazadas las bases orgánicas a los átomos de molibdeno en el anión.

Heteropolioxomolibdatos de metales alcalinos, de amonio y metales de transición conteniendo el anión de Anderson-Evans  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  son conocidos [16-25]. Este anión está compuesto por seis octaedros  $\text{MoO}_6$  coordinados a un octaedro central común  $\text{TeO}_6$ . Además, este anión predomina en disoluciones acuosas en sistemas Mo:Te y en presencia de un exceso de ácido telúrico  $\text{Te}(\text{OH})_6$  donde compuestos con moléculas de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  han sido aislados [17-21].

Algunos heteromolibdatos tienen interés desde el punto de vista de la actividad fisiológica [14,16] (como antitumorales y anti-sida, entre otros) donde los enlaces de hidrógeno juegan un importante papel en las interacciones entre los heteropolianiones y los sustratos biológicos [18,26,27].

En este contexto, nuestra investigación sobre los polioxometalatos con compuestos orgánicos pueden contribuir al conocimiento de estas interacciones.

En este trabajo aportamos las síntesis, caracterización espectroscópica, estructura cristalina así como estudios de termogravimetría-calorimetría en fase sólida de seis nuevos molibdoteluratos y dos nuevos wolframoteluratos de bases orgánicas así como dos molibdoteluratos de níquel y cobalto. Estas bases orgánicas, imidazol, pirazol, 1-metil, 2-metil y 4-metil-imidazol, han sido elegidas

debido a su importancia en procesos biológicos [28]. Además, por primera vez, presentamos el estudio en disolución del anión  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  usando la RMN del  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{183}\text{W}$  y  $^{125}\text{Te}$ , aportando un mayor conocimiento de estas especies en disolución [29-31].

También, y por primera vez, aportamos un estudio completo de los parámetros cinéticos y de mecanismos correspondientes a las pérdidas de moléculas de agua en los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [30], 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [31] y en el molibdotelurato de hexaaquocobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [32] en condiciones dinámicas e isotermas y en corriente de nitrógeno.

**Síntesis:**

Todos los reactivos usados fueron comerciales y sin necesidad de ningún tipo de purificación.

Para la síntesis de estos compuestos hemos tenido en cuenta el diagrama de distribución de especies que se puede ver en la Figura 1 del Capítulo II, pág. 2.

La síntesis de estos compuestos consiste en: a una suspensión acuosa de óxido de molibdeno (VI) (20 mmoles), ácido telúrico (10 mmoles) y la correspondiente base orgánica (20 mmoles) en un volumen total de 1100 ml de agua destilada. Posteriormente es llevada a reflujo durante cuatro horas excepto para el pirazol que fueron siete horas, tras las cuales, la disolución es completa.

Las disoluciones resultantes son transparentes excepto para el pirazol que es amarilla. Posteriormente, estas disoluciones, son concentradas en rotavapor disminuyendo el volumen hasta aproximadamente 300 ml. Las disoluciones cuyos pH están entre 2.7 y 5.6, se dejan en cristalizadores donde por evaporación (a la temperatura ambiente) hasta unos 250-200 ml para el imidazol y 2-metil-imidazol, entre 200-150 ml para el pirazol, 130-100 ml para el 1-metil imidazol y 150-100 ml para el 4-metil-imidazol, donde se obtienen cristales de buena calidad (a excepción del 1-metil-imidazol), para la difracción de rayos-X en monocristal, de los correspondientes compuestos.

Todos los compuestos obtenidos tienen la fórmula general:



siendo B = imidazol, pirazol, 1-metil-, 2-metil-, 4-metil-imidazol

Una variante de este método de síntesis conforme a la referencia [1] fue la

obtención del compuesto  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La diferencia fundamental de esta síntesis, respecto a los compuestos anteriormente descritos es:

se mezclan 13.9 mmoles de óxido de molibdeno y 7.7 mmoles de ácido telúrico en 500 ml de agua destilada y se calienta toda esta disolución hasta 60 °C momento en el cual se añade gota a gota una disolución de 2-metil imidazol al 20 % hasta conseguir un valor de pH = 7.6, en este momento la disolución es completamente transparente. Al igual que el método de síntesis anterior, la disolución se concentra a rotavapor y es puesta en un cristizador donde evaporación a la temperatura ambiente hasta unos 150 ml, se obtienen buenos cristales para la difracción de rayos-X en monocristal del correspondiente compuesto.

### **Análisis elemental de los productos:**

Se realizaron los análisis elementales para todos los compuestos descritos, en un analizador elemental automático EA 1108 CHNS-O. El compuesto con 1-metil-imidazol, también, fue analizado por: espectroscopía electrónica por microanálisis de rayos-X (EDAX), obteniéndose los porcentajes de Mo (VI) y de Te (VI) (en el Capítulo IV se dan algunas nociones de esta técnica) y XPS, confirmándose los estado de oxidación del Mo (VI) (BE: 232.5 eV), Te (VI) (BE: 576.1 eV) y de la especie Te (OH)<sub>6</sub> (BE: 577.4 eV) (en el Capítulo V se dan algunas nociones de esta técnica). Los espectros correspondientes al XPS para el Mo (VI), Te(VI) y el Te (OH)<sub>6</sub>, se muestran en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

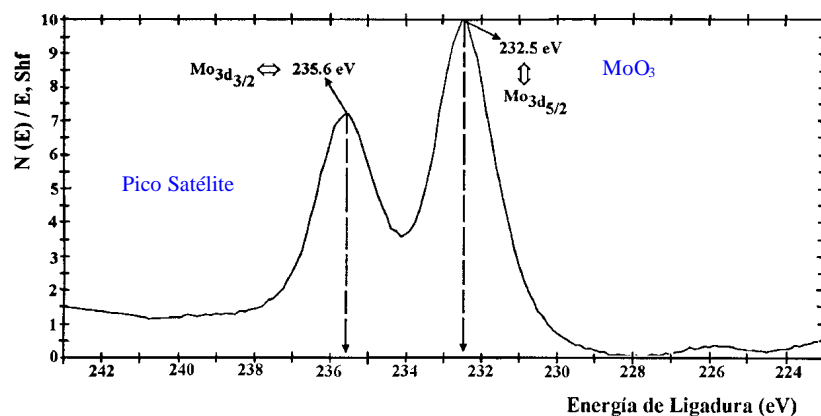
Los resultados, para todos los compuestos, se encuentran recogidos en la Tabla 1, junto con los valores calculados teóricamente para las fórmulas empíricas propuestas a continuación, observándose una buena concordancia entre ellos.

IMIDAZOL:	$[H_2imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$
PIRAZOL:	$[H_2pyz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$
1-METIL-IMIDAZOL:	$[1-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$
2-METIL-IMIDAZOL:	$[2-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 2H_2O$
4-METIL-IMIDAZOL:	$[4-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$
2-METIL-IMIDAZOL:	$[2-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 2(2-Hmetil-imz) \cdot 2H_2O$

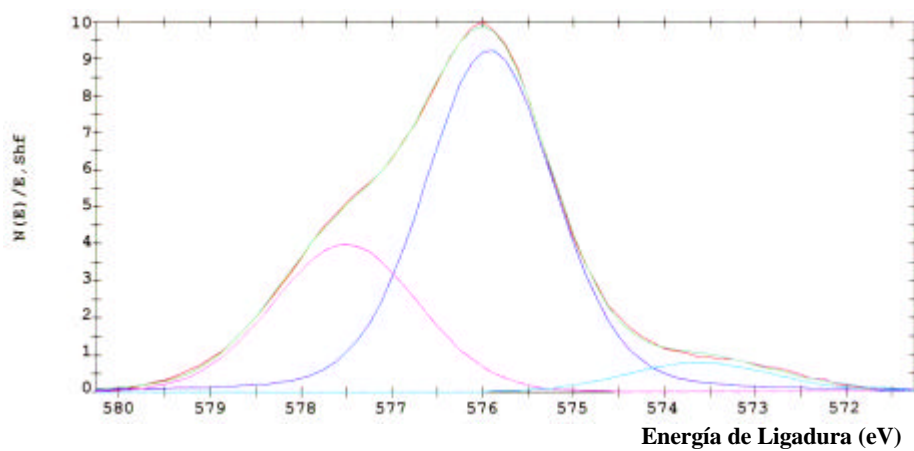
**TABLA 1**

Porcentajes Teóricos (T) y Experimentales (E) de los elementos

COMPUESTO	M (g/mol)	% C		% H		% N		% Mo		% Te	
		T	E	T	E	T	E	T	E	T	E
IMIDAZOL	1573.79	13.74	13.71	2.44	2.46	10.68	10.69				
PIRAZOL	1731.50	12.48	12.00	2.10	2.26	9.71	9.59				
1-METIL-IMZ	1815.68	15.87	16.10	2.66	2.75	9.26	9.31	31.70	32.02	14.05	14.15
2-METIL-IMZ	1622.06	17.80	17.70	2.90	2.50	10.20	10.40				
2-METIL-(IMZ) <sub>2</sub>	1786.18	21.90	21.50	3.10	3.00	12.50	12.40				
4-METIL-IMZ	1815.68	15.87	16.30	2.66	2.80	9.26	9.28				

**FIGURA 1**

*Espectro de XPS para el Mo(VI) con fuente de excitación  
ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )*

**FIGURA 2**

*Deconvolución del espectro de XPS para el Te (VI) con fuente de  
excitación ánodo de MgK $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ )*



### **Caracterización estructural de los compuestos:**

Se procedió al análisis por difracción de rayos-X sobre monocristal de todos los compuestos excepto para el 1-metil-imidazol del cual no se obtuvieron buenos cristales para la difracción.

#### **Difracción de rayos-X en monocristal**

Para los estudios de difracción por rayos-X se seleccionaron cristales de dimensiones comprendidas entre:  $0.07 \leq a \leq 0.40$ ,  $0.05 \leq b \leq 0.28$ ,  $0.04 \leq c \leq 0.25$  mm.

Las intensidades han sido medidas en un Difractómetro automático de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD-4, a la temperatura de 25 °C y utilizando un monocromador de cristal de grafito con radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y con un registrador que emplea la técnica  $\omega$ - $2\theta$  scan.

Los parámetros de la celda elemental fueron obtenidos sobre 25 reflexiones en el rango  $6 < \theta < 18^\circ$ , que después de sus refinamientos por mínimos cuadrados, y a la vista de los datos disponibles tanto de la masa molecular como de la densidad, indican para todos los compuestos la existencia de dos moléculas por celdilla unidad excepto para el caso del 4-metil-imidazol para el que existen tres moléculas por celdilla.

Del total de reflexiones medidas sólo fueron consideradas las pertenecientes a  $[I \geq 2 \sigma(I)]$ , que fueron refinadas mediante factores de corrección de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

Todos los datos cristalográficos y de refinamiento para todos los compuestos se recogen en las Tablas 2 y 3, respectivamente.

Las estructuras han sido resueltas por métodos directos, SHELXS86 [2].

Las posiciones de los átomos (excepto hidrógenos) fueron localizadas aplicando el método de Patterson así como síntesis sucesivas de Fourier [3]. Las estructuras, fueron posteriormente, refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa usando el SHELX76 [4] en el caso del compuesto de imidazol y el SHELXL93 [5], para los demás compuestos, con parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos, excepto los de hidrógeno, para minimizar la función  $\Sigma\omega\Delta F^2$ . Los factores de dispersión fueron tomados de las Tablas Internacionales [6].

Los átomos de hidrógeno fueron localizados después de refinamientos anisotrópicos. Al final de los procesos de refinamiento por mínimos cuadrados se han obtenido los distintos valores de los índices R y  $R_w$  con los valores de los distintos esquemas de pesadas  $\omega$  para los compuestos tal y como se recogen en las Tablas 2 y 3 respectivamente. Las distancias y ángulos seleccionados para estos compuestos se encuentran en las Tablas 4 y 5, respectivamente.

Todos los datos cristalográficos se recogen en el Apéndice I.

Los programas usados para distancias de enlaces, ángulos de enlace y de torsión, planos y ángulos diedros fueron calculados con el programa PARST95 [7], mientras, los dibujos gráficos fueron obtenidos usando el programa ORTEP II [8].

TABLA 2

Datos cristalográficos para los compuestos de imidazol (H<sub>2</sub>imz)<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·4H<sub>2</sub>O y pirazol (H<sub>2</sub>pyz)<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>

	imidazol	pirazol
Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>28</sub> Te	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>30</sub> Te <sub>2</sub>
M	1573.79	1731.50
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
Dimensiones celda unidad		
a (Å)	14.372(3)	10.920(2)
b (Å)	11.275(2)	11.518(2)
c (Å)	13.019(3)	10.056(2)
β (°)	91.17(3)	103.97(3)
γ (°)		109.80(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2109.2(2)	1139.1(4)
Z	2	2
Densidad (obs) (g cm <sup>-3</sup> )	2.468	2.515
Coeficiente absorción (mm <sup>-1</sup> )	2.470	2.960
Rango índices	-20 ≤ h ≤ 20	-16 ≤ h ≤ 16
	0 ≤ k ≤ 15	-15 ≤ k ≤ 14
	0 ≤ l ≤ 18	0 ≤ l ≤ 14
Reflecciones recogidas	6703	6649
Independientes	6172	6599
Reflecciones observadas	[R(INT) = 0.049]	[R(INT) = 0.053]
	5590 [I ≥ 2σ(I)]	5844 [I ≥ 2σ(I)]
Nº parámetros refinados	297	311
Índice de R (todos los datos)	wR2 = 0.049	wR2 = 0.125
Difracción residual (e Å <sup>-3</sup> )	1.460, -1.090**	1.203, -1.154**

$$R = \sum | |F_d| - |F_o| | / \sum |F_o|,$$

$$wR_2 = \{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$$^1 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + (0.0497P)^2 + 2.7506 P ]$$

$$^2 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + (0.10004P)^2 + 0.127P ]$$

$$P = ( F_o^2 + 2F_c^2 ) / 3 \text{ para los dos compuestos.}$$

\*\* a menos de 1 Å de las posiciones de los átomos de Te y Mo

TABLA 3

Datos cristalográficos para los compuestos de 2-metil-imidazol [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2 (2-Hmetil-imz)·2H<sub>2</sub>O y 4-metil-imidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>

	2-metil-imidazol	2-metil-imidazol	4-metil-imidazol
Fórmula	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>26</sub> Te	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>16</sub> O <sub>26</sub> Te	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>30</sub> Te <sub>2</sub>
M	1622.06	1786.32	1815.68
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	trigonal
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /h	P2 <sub>1</sub> /h	R-3
Dimensiones celda unidad			
a (Å)	9.247(1)	12.7190(10)	21.560(3)
b (Å)	17.989(3)	11.5660(10)	21.560(3)
c (Å)	14.381(3)	19.180(2)	9.338(3)
β (°)	95.60(4)	106.155(5)	
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2380.8(3)	2710.1(4)	3759.1(1)
Z	2	2	3
Densidad (obs) (g cm <sup>-3</sup> )	2.254	2.151	2.398
Coefficiente absorción (mm <sup>-1</sup> )	2.230	1.968	2.700
F(000)	1560	1713	2598
Rango índices	-12 ≤ h ≤ 12	-15 ≤ h ≤ 15	-30 ≤ h ≤ 14
	-7 ≤ k ≤ 25	0 ≤ k ≤ 13	0 ≤ k ≤ 30
	0 ≤ l ≤ 20	-22 ≤ l ≤ 22	0 ≤ l ≤ 13
Reflecciones recogidas	7184	10480	1413
Independientes	6911	4783	1334
Reflecciones observadas	[R(INT) = 0.0191] 6202 [I ≥ 2σ(I)]	[R(INT) = 0.0511] 3632 [I ≥ 2σ(I)]	[R(INT) = 0.0545] 1189 [I ≥ 2σ(I)]
Nº parámetros refinados	371	372	118
Bonanza de ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.132	1.111	1.087
Índice de R final <sup>a,b</sup>	R1=0.0311 wR2=0.084 <sup>2</sup>	R1=0.0246 wR2=0.059 <sup>3</sup>	R1=0.0423 wR2=0.118 <sup>4</sup>
Índice de R (todos los datos)	R1 = 0.0368 wR2 = 0.0868	R1 = 0.0377 wR2 = 0.0686	R1 = 0.0553 wR2 = 0.1851
Difracción residual (e Å <sup>-3</sup> )	2.138, -1.568 <sup>**</sup>	0.627, -0.888	1.627, -1.095 <sup>**</sup>

$$^a R = \sum | |F_o| - |F_d| | / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = \{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$$^2 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + ( 0.0497P)^2 + 2.7506 P ]$$

$$^3 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + ( 0.0242P)^2 + 0.7811P ]$$

$$^4 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + ( 0.0933P)^2 + 5.5178P ]$$

$$P = ( F_o^2 + 2F_c^2 ) / 3 \text{ para todos los compuestos}$$

<sup>\*\*</sup>a menos de 1 Å de las posiciones de los átomos de Te y Mo

TABLA 4

Distancias de enlaces ( Å ) y ángulos de enlaces ( ° ) para los compuestos  $(\text{H}_2\text{imz})_6$   
 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

$(\text{H}_2\text{imz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Te(1)-O(5)	1.917(3)	Mo(2)-O(9)	1.716(5)	O(6)-Te(1)-O(7)	85.9(2)
Te(1)-O(6)	1.935(4)	Mo(2)-O(10)	1.714(4)	Te(1)-O(5)-Mo(2)	101.7(2)
Te(1)-O(7)	1.931(4)	Mo(3)-O(2a)	1.957(4)	O(1)-Mo(1)-O(2)	151.1(2)
Mo(1)-O(1)	1.943(4)	Mo(3)-O(6)	2.299(4)	O(1)-Mo(1)-O(3)	96.0(2)
Mo(1)-O(2)	1.924(4)	Mo(3)-O(7)	2.272(4)	O(9)-Mo(2)-O(10)	105.9(2)
Mo(1)-O(3)	1.706(5)	Mo(3)-O(8)	1.939(4)	O(1)-Mo(2)-O(5)	74.2(1)
Mo(1)-O(4)	1.716(5)	Mo(3)-O(11)	1.701(4)	O(8)-Mo(3)-O(12)	101.6(2)
Mo(1)-O(5)	2.325(4)	Mo(3)-O(12)	1.711(4)	O(7)-Mo(3)-O(11)	160.5(2)
Mo(1)-O(6 <sup>a</sup> )	2.293(4)	N(1)-C(1)	1.340(1)	Mo(1)-O(2)-Mo(3a)	116.4(2)
Mo(2)-O(1)	1.933(4)	N(2)-C(2)	1.380(1)	Mo(3)-O(6)-Mo(1a)	91.8(1)
Mo(2)-O(5)	2.303(4)	N(3)-C(6)	1.360(1)	Mo(3)-O(7)-Mo(2)	92.9(1)
Mo(2)-O(7)	2.265(4)	N(4)-C(6)	1.366(9)	Mo(3)-O(8)-Mo(2)	116.6(2)
Mo(2)-O(8)	1.925(4)	Ow(1)-Hw(12)	0.960	C(1)-N(1)-C(3)	109.1(6)

a -x+2, -y, -z+2

$(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Te(1)-O(5)	1.882(2)	Mo(2)-O(5)	2.502(3)	O(13b)-Te(2)-O(14)	92.61(13)
Te(1)-O(6)	1.894(3)	Mo(2)-O(7)	2.353(3)	O(14)-Te(2)-O(15b)	94.15(14)
Te(1)-O(7)	2.061(3)	Mo(2)-O(9)	1.848(3)	O(3)-Mo(1)-O(2)	107.82(14)
Te(2)-O(13)	1.843(3)	Mo(2)-O(10)	1.637(3)	O(1)-Mo(1)-O(2)	156.88(11)
Te(2)-O(14)	1.847(3)	Mo(3)-O(6)	2.439(3)	O(9)-Mo(2)-O(8)	113.62(13)
Te(2)-O(15)	2.041(3)	Mo(3)-O(7)	2.132(2)	O(1)-Mo(2)-O(8)	149.29(12)
Te(2)-O(13b)	1.843(3)	Mo(3)-O(11)	1.743(3)	O(11)-Mo(3)-O(8)	90.96(13)
Mo(1)-O(1)	1.973(3)	N(1)-C(1)	1.331(6)	O(11)-Mo(3)-O(7)	157.13(12)
Mo(1)-O(2)	2.190(3)	N(1)-C(3)	1.943(6)	N(2)-N(1)-C(1)	116.2(3)
Mo(1)-O(3)	1.718(3)	N(2)-C(3)	1.163(6)	C(1)-N(1)-C(3)	80.3(3)
Mo(1)-O(4)	1.609(4)	N(3)-C(4)	1.288(7)	O(12)-Mo(3)-O(6)	163.97(12)
Mo(1)-O(5)	2.219(2)	O(5)-Te(1)-Mo(3)	80.92(7)	O(8)-Mo(3)-O(6)	92.64(11)
Mo(1)-O(6 <sup>a</sup> )	2.236(3)	O(6)-Te(1)-Mo(3)	53.11(8)	C(2)-C(1)-N(1)	103.6(4)
Mo(2)-O(1)	1.848(3)			C(4)-N(3)-N(4)	122.9(4)

a -x,-y,-z ; b -x,-y,-z+1

TABLA 5

Distancias de enlaces ( Å ) y ángulos de enlaces ( ° ) para los compuestos [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2(2-Hmetil-imz)·2H<sub>2</sub>O y [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>

[2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Te(1)-O(5)	1.926(6)	Mo(2)-O(9)	1.728(6)	O(5)-Te(1)-O(7)	86.1(9)
Te(1)-O(6)	1.933(2)	Mo(2)-O(10)	1.709(6)	Te(1)-O(5)-Mo(2)	104.5(1)
Te(1)-O(7)	1.928(6)	Mo(3)-O(2a)	1.942(6)	O(1)-Mo(1)-O(2)	154.7(1)
Mo(1)-O(1)	1.942(4)	Mo(3)-O(6)	2.266(5)	O(1)-Mo(1)-O(3)	96.9(1)
Mo(1)-O(2)	1.958(6)	Mo(3)-O(7)	2.309(2)	O(5)-Mo(2)-O(9)	157.8(2)
Mo(1)-O(3)	1.718(3)	Mo(3)-O(8)	1.951(5)	O(8)-Mo(2)-O(9)	100.3(2)
Mo(1)-O(4)	1.714(6)	Mo(3)-O(11)	1.714(3)	O(8)-Mo(3)-O(11)	95.0(2)
Mo(1)-O(5)	2.302(3)	Mo(3)-O(12)	1.711(6)	O(8)-Mo(3)-O(12)	101.1(1)
Mo(1)-O(6 <sup>a</sup> )	2.236(6)	N(12)-C(13)	1.369(6)	Mo(1)-O(1)-Mo(2)	114.0(2)
Mo(2)-O(1)	1.957(2)	N(32)-C(33)	1.376(6)	Mo(2)-O(8)-Mo(3)	117.1(1)
Mo(2)-O(5)	2.210(5)	N(15)-C(14)	1.370(5)	C(11)-N(12)-C(13)	109.4(3)
Mo(2)-O(7)	2.361(7)	Ow(1)-Hw(1)	0.908(6)	N(12)-C(11)-C(16)	126.2(4)
Mo(2)-O(8)	1.927(3)	O(6)-Te(1)-O(7)	85.4(2)	C(14)-C(13)-N(12)	106.9(4)

$$\mathbf{a} = -\mathbf{x}, -\mathbf{y}, -\mathbf{z} + \mathbf{1}$$

[2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2(2-Hmetil-imz)·2H<sub>2</sub>O

Te(1)-O(5)	1.938(2)	Mo(2)-O(9)	1.702(3)	O(5)-Te(1)-O(7)	94.3(1)
Te(1)-O(6)	1.914(2)	Mo(2)-O(10)	1.714(2)	Te(1)-O(5)-Mo(2)	102.2(1)
Te(1)-O(7)	1.921(3)	Mo(3)-O(2a)	1.914(2)	O(1)-Mo(1)-O(2)	151.1(9)
Mo(1)-O(1)	1.959(3)	Mo(3)-O(6)	2.333(2)	O(1)-Mo(1)-O(3)	94.8(1)
Mo(1)-O(2)	1.934(3)	Mo(3)-O(7)	2.226(2)	O(5)-Mo(2)-O(9)	160.9(1)
Mo(1)-O(3)	1.699(3)	Mo(3)-O(8)	1.965(2)	O(8)-Mo(2)-O(9)	100.9(1)
Mo(1)-O(4)	1.701(3)	Mo(3)-O(11)	1.721(3)	O(8)-Mo(3)-O(11)	93.4(1)
Mo(1)-O(5)	2.261(2)	Mo(3)-O(12)	1.703(3)	O(8)-Mo(3)-O(12)	99.8(1)
Mo(1)-O(6 <sup>a</sup> )	2.334(2)	N(1)-C(3)	1.360(5)	Mo(1)-O(1)-Mo(2)	115.8(1)
Mo(2)-O(1)	1.931(2)	N(2)-C(2)	1.363(5)	Mo(2)-O(8)-Mo(3)	115.5(1)
Mo(2)-O(5)	2.317(3)	N(1b)-C(3b)	1.381(6)	C(1)-N(1)-C(3)	109.5(4)
Mo(2)-O(7)	2.309(2)	N(1c)-C(1c)	1.334(5)	N(1)-C(1)-C(4)	126.5(4)
Mo(2)-O(8)	1.934(2)	O(6)-Te(1)-O(7)	93.6(1)	C(3)-C(2)-N(2)	106.5(4)

$$\mathbf{a} = -\mathbf{x}, -\mathbf{y}, -\mathbf{z} + \mathbf{1}$$

[4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>

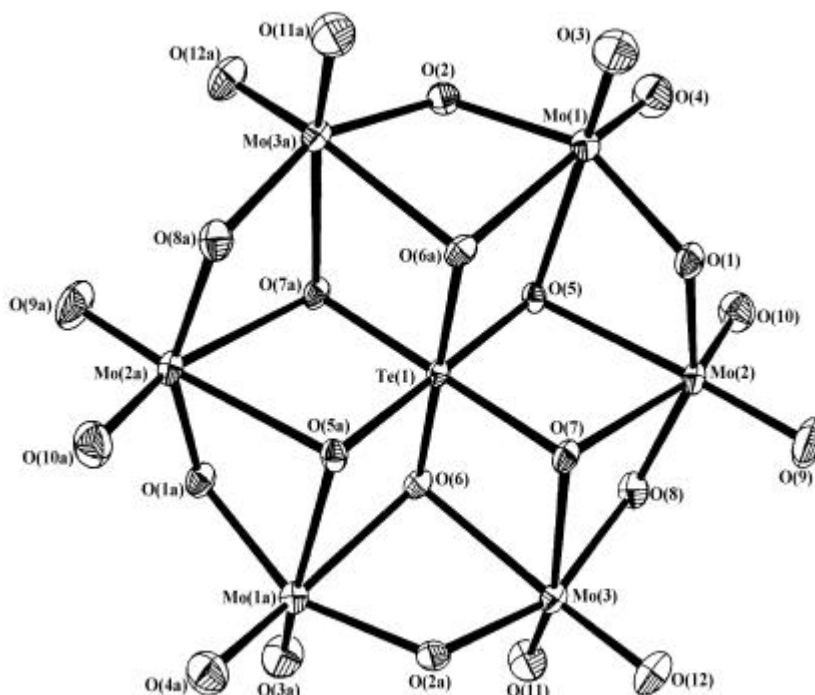
Te(1)-O(6)	1.920(3)	Mo(1)-O(2a)	1.947(4)	O(3)-Mo(1)-O(4)	106.1(2)
Te(2)-O(13)	1.928(5)	Mo(1)-O(6a)	2.313(3)	O(2)-Mo(1)-O(4)	99.7(2)
Mo(1)-O(2)	1.942(4)	N(2)-C(3)	1.377(1)	O(2)-Mo(2)-O(3)	100.7(2)
Mo(1)-O(3)	1.706(4)	N(4)-C(5)	1.334(12)	C(5)-C(1)-C(6)	133.6(8)
Mo(1)-O(4)	1.735(4)	C(1)-N(2)	1.389(11)	N(2)-C(1)-C(5)	102.5(8)
Mo(1)-O(6)	2.292(3)	C(3)-N(4)	1.300(14)	N(4)-C(3)-N(2)	106.3(8)

$$\mathbf{a} = \mathbf{y}, -\mathbf{x} + \mathbf{y}, -\mathbf{z} + \mathbf{1}$$

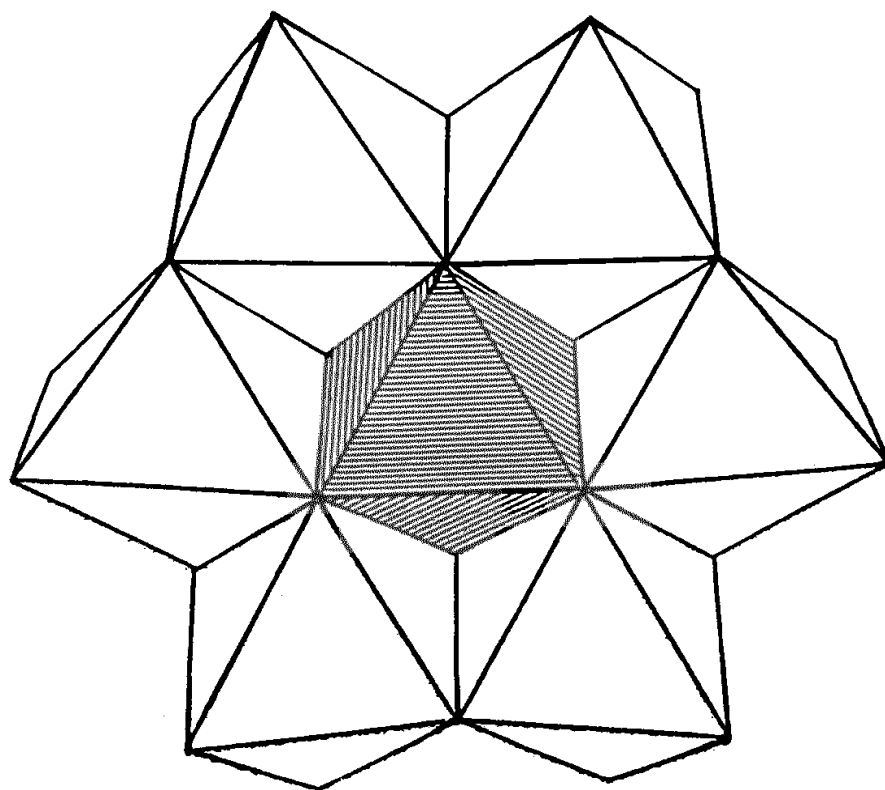
### Descripción de las estructuras

Las estructuras consisten en unidades catiónicas (bases orgánicas) enlazadas por puentes de hidrógeno a las unidades aniónicas  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Una perspectiva de la unidad aniónica con los átomos numerados, se muestra en la Figura 3. En este tipo de aniones los átomos de Te y de Mo están formados por un paquete de octaedros distorsionados. Las unidades octaédricas  $\text{TeO}_6$  están rodeadas por otras seis unidades octaédricas  $\text{MoO}_6$ , dando lugar a la unidad planar  $\text{Te(1)Mo}_6$  tal como se observa en la Figura 4. Las desviaciones de los átomos:  $\text{Te(1)}$ ,  $\text{Mo(1)}$ ,  $\text{Mo(2)}$ ,  $\text{Mo(3)}$ ,  $\text{Mo(1a)}$ ,  $\text{Mo(2a)}$  y  $\text{Mo(3a)}$ , desde el mejor plano obtenido por mínimos cuadrados, se muestran en la Tabla 6.



**FIGURA 3**  
*Estructura molecular del anión  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$*



**FIGURA 4**

*Estructura con unidades octaédricas  $\text{TeO}_6$  y  $\text{MoO}_6$  en*

*la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$*



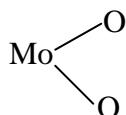
TABLA 6

Valores de las desviaciones del plano con las desviaciones estándar

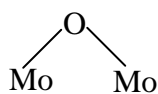
Átomos	Imidazol	Pirazol	2-metil-imz	2-metil-(imz) <sub>2</sub>	4-metil-imz
Te (1)	0.015(1)	0.004(1)	-0.0248(1),	-0.0013(2)	0.0000(0)
Mo (1)	-0.025(1)	-0.005(1)	-0.0257(1)	0.0013(2)	0.0204(1)
Mo (2)	0.025(1)	0.005(1)	-0.0258(1)	-0.0013(2)	-0.0204(1)
Mo (3)	-0.025(1)	-0.005(1)	0.0256(1)	0.0013(2)	0.0204(1)
Mo (1a)	0.025(1)	0.005(1)	-0.0258(1)	-0.0013(2)	-0.0204(1)
Mo (2a)	-0.025(1)	-0.005(1)	0.0257(1)	0.0013(2)	0.0204(1)
Mo (3a)	0.025(1)	0.005(1)	-0.0256(1)	-0.0013(2)	-0.0204(1)

Los seis átomos de Mo forman un hexágono alrededor del átomo de Te dándole una simetría al anión aproximadamente del tipo D<sub>3d</sub>.

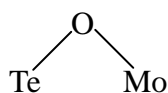
En este anión se encuentran los enlaces: Mo-O, Mo-Mo y Mo-Te:



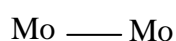
distancias entre  $1.609(3) \leq d (\text{Å}) \leq 1.848(3)$



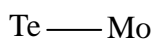
distancias entre  $1.838(3) \leq d (\text{Å}) \leq 2.190(3)$



distancias entre  $2.210(2) \leq d (\text{Å}) \leq 2.502(3)$



distancias entre  $3.048(7) \leq d (\text{Å}) \leq 3.308(5)$



distancias entre  $3.049(1) \leq d (\text{Å}) \leq 3.404(7)$

Estos valores son similares a los encontrados en la bibliografía [1,9-13]:  $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cs}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  así como en los molibdoteluratos:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$  [14], que serán descritos en el Capítulo IV de esta memoria.

Hemos calculado el grado de distorsión de los octaedros  $\text{TeO}_6$  y  $\text{MoO}_6$  usando las ecuaciones [15]:

$$\Delta l = 1/6 \sum [ ( R_i - R ) / R ]^2$$

$$\Delta e = 1/12 \sum [ ( D_i - D ) / D ]^2$$

$$\Delta \alpha = 1/3 \sum [ ( \alpha_i - 180 ) / 180 ]^2$$

de donde:

$R_i$  representa las distancias individuales Mo-O ó Te-O

$R$  representa la distancia media de Mo-O ó Te-O

$D_i$  representa las distancias individuales O-O

$D$  representa la distancia media de O-O

$\alpha_i$  representa los valores angulares individuales O-Mo-O ó

O-Te-O

Los valores obtenidos de  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  y  $\Delta \alpha$  se encuentran resumidos en las Tablas 7 y 8, respectivamente.

También, se han calculado, las fuerzas de enlaces  $s$ , de las interacciones Mo-O para los octaedros  $\text{MoO}_6$  usando las ecuaciones [16-20]:  $s = (d/1.882)^{-6.0}$  para el caso del molibdeno. Para el caso de las interacciones Te-O la ecuación [16]  $s =$

$(d/1.911)^{-7.0}$  siendo  $d$  las distancias de enlace individuales Mo-O y Te-O respectivamente.

Análogamente, y para el caso de las interacciones Mo-O hemos calculado las fuerzas de enlaces  $s'$  usando la ecuación [15,21]:  $\log s' = (d_1 - d) / B$  de donde  $d_1 = 1.9144 \text{ \AA}$  y  $B = 0.953$ . Por último, y teniendo los valores de  $s'$  se han calculado los valores de las cargas unidad c.u. (entendiéndose como carácter aceptor de protones) para los átomos de oxígenos en el octaedro  $\text{MoO}_6$  usando la ecuación [15,22]:  $\text{c.u.} = s'^{-2}$ .

En relación a los valores de  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  y  $\Delta \alpha$ , obtenidos, y tal como se observa en la Tabla 7, el octaedro  $\text{MoO}_6$  correspondiente al Mo(1) del compuesto de imidazol  $(\text{H}_2\text{imz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [23] es el más distorsionado respecto a  $\Delta l$  y  $\Delta \alpha$  mientras que el octaedro  $\text{MoO}_6$  correspondiente al Mo(2) es el más distorsionado respecto a  $\Delta e$ .

Asimismo, podemos observar que en el caso del compuesto de pirazol  $(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [23] es el Mo(2) del octaedro  $\text{MoO}_6$  el más distorsionado respecto a  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  y  $\Delta \alpha$ . Respecto a la unidad  $\text{Te}(\text{OH})_6$  se observa, que las distancias de enlace y angulares Te(2)-O, O-Te(2)-O son diferentes a los compuestos:  $(\text{NH}_4)_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  así como con la unidad  $\text{Te}(\text{OH})_6$  libre [24]. Esas diferencias hacen que este compuesto sea más distorsionado que los encontrados en la bibliografía [1,9-13] así como con el 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [25], tal como se puede

observar desde los valores de  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  mostrados en la Tablas 7 y 8, respectivamente.

**TABLA 7**

Valores de la distorsión ( $\times 10^4$ ) de los octaedros  $\text{MoO}_6$  y  $\text{TeO}_6$  para los compuestos  $(\text{H}_2\text{imz})_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{H}_2\text{pyz})_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

$(\text{H}_2\text{imz})_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				$(\text{H}_2\text{pyz})_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$			
Átomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$	Átomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$
Te (1)	0.16	12.0	0	Te (1)	17.6	53.3	0
Mo (1)	155.0	17.3	163.4	Te (2)	23.4	39.1	0
Mo (2)	141.3	21.7	160.0	Mo (1)	157.0	54.8	147.3
Mo (3)	144.3	21.1	152.4	Mo (2)	224.0	84.1	188.3
				Mo (3)	137.6	57.2	147.1

**TABLA 8**

Valores de la distorsión ( $\times 10^4$ ) de los octaedros  $\text{MoO}_6$  y  $\text{TeO}_6$  para los compuestos  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-H-metil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

$(2\text{-H}_2\text{-metil-imz})_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Átomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$
Te (1)	0.02	0.2	0.0
Mo (1)	132.2	20.8	153.5
Mo (2)	143.5	17.4	157.5
Mo (3)	142.3	17.6	159.8

$[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Te (1)	0.27	10.2	0.0
Mo (1)	154.4	17.4	170.1
Mo (2)	157.9	26.4	163.8
Mo (3)	142.2	17.4	157.4

$[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Te (1)	0.0	10.2	0.0
Te (2)	0.0	0.0	0.0
Mo (1)	145.5	15.9	162.7

Respecto al resto de los compuestos y como se observa de los datos recogidos en la Tabla 8, el grado de distorsión para los octaedros  $\text{MoO}_6$  y  $\text{TeO}_6$  para el compuesto de 2-metil-imidazol  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [25], es más pequeño que para el caso del compuesto de 2-metil-imidazol  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [25], indicando que las moléculas de solvato (2-metil-imidazol) distorsionan más a los octaedros  $\text{MoO}_6$  y  $\text{TeO}_6$ . Mientras, el compuesto 4-metil-imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [25], es el menos distorsionado de todos los compuestos y que posiblemente sea debido a la gran simetría de la base orgánica 4-metil-imidazol (Figuras 5-6).

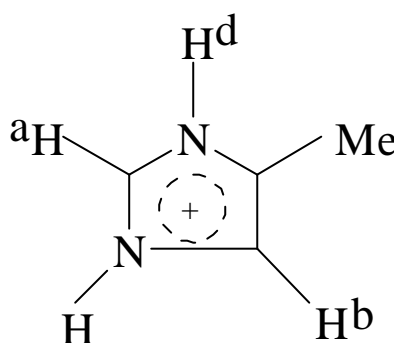


FIGURA 5

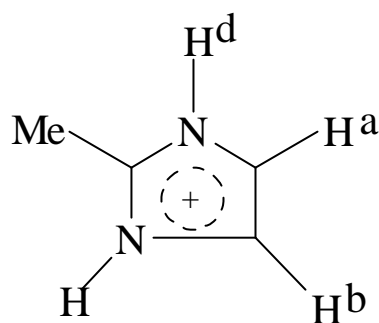
*Catión 4-Metil-imidazolium*

FIGURA 6

*Catión 2-Metil-imidazolium*

Para polianiones (Figura 7) de fórmula general  $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  [26-28], donde, X = Al(III), Mo(VI), Te(VI), I(VII), la distorsión respecto a  $\Delta_1$  para el octaedro central  $\text{XO}_6$ , radio iónico efectivo del átomo X y la relación carga/radio, están dados en la Tabla 9. Se observa en ella, que con la excepción del  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , los

otros aniones presentan poca distorsión del octaedro central  $XO_6$ , indicando probablemente, una diferente interacción X-O para el enlace Mo-O respecto a los heteroátomos Al (III), Te (VI) y I (VII). Sin embargo, para los aniones de fórmula general  $[H_6YMo_6O_{24}]^{n-}$  [29-34], donde, Y = Co(II), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Rh(III), Pt(IV), la distorsión respecto a  $\Delta I$  para el octaedro central  $YO_6$  es debido, principalmente, a la configuración electrónica del átomo central Y, tal como se observa en la Tabla 9, el octaedro  $CuO_6$  es el más distorsionado debido al efecto Jahn-Teller.

**TABLA 9**

Valores de las distorsiones para los polianiones  $[XMo_6O_{24}]^{n-}$  y  $[H_6YMo_6O_{24}]^{n-}$

Elemento X o Y	Rangos de Distancias (Å) para X-O o Y-O	Radio iónico Efectivo (Å) para una coordinación 6(*) de X o Y	Carga / Radio Iónico	Distortion ( $\Delta I \times 10^4$ ) para $XO_6$ o $YO_6$	Polianiones
Al (III)	1.89(1) – 1.90(1)	0.67	4.48	0.28	$[AlMo_6O_{24}]^{9-}$
Mo (VI)	1.729(3) – 2.290(9)	0.73	8.21	115.7 – 138.2	$[Mo_7O_{24}]^{6-}$
Te (VI)	1.930 – 1.938 distancia media 1.934(10)	0.70	8.57	0.03	$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$
I (VII)	1.877 – 1.893 distancia media 1.887(5)	0.67	4.48	0.12	$[IMo_6O_{24}]^{5-}$
Co (II)	2.072(3) – 2.074(3)	0.79	2.53	0.002	$[H_6CoMo_6O_{24}]^{4+}$
Cu (II)	2.02(1) – 2.12(1)	0.87	2.30	4.78	$[H_6CuMo_6O_{24}]^{4+}$
Zn (II)	2.074(7) – 2.088(7)	0.88	2.27	0.08	$[H_6ZnMo_6O_{24}]^{4+}$
Cr (III)	1.968(3) – 1.986(3)	0.75	4.00	0.15	$[H_6CrMo_6O_{24}]^{3-}$
Rh (III)	2.013(6) – 2.029(5)	0.80	3.75	0.10	$[H_6RhMo_6O_{24}]^{3-}$
Pt (IV)	1.99(1) – 2.00(1)	0.99	4.04	0.06	$[H_6PtMo_6O_{24}]^{2-}$

(\*) J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorg. Chem.*, 4 th Edit., Harper Collins, 1993, pp. 114-11

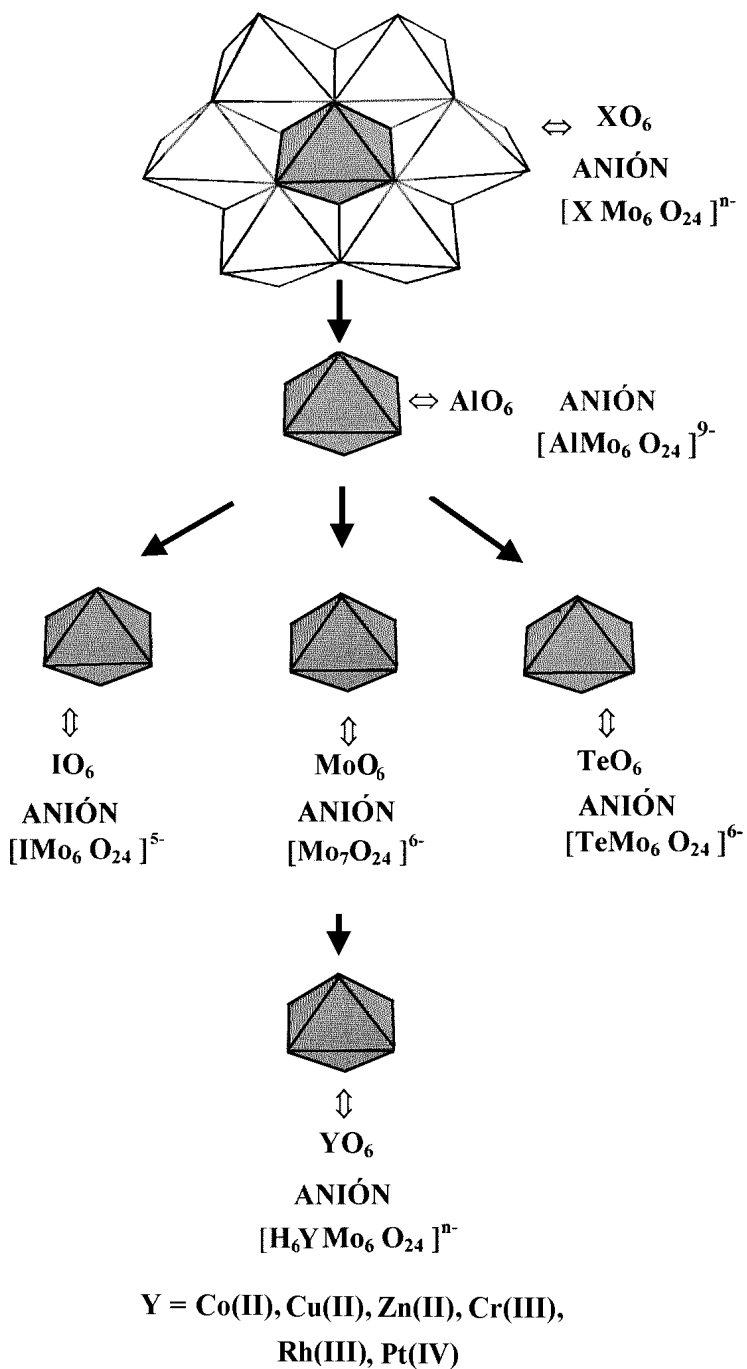


FIGURA 7

*Polianiones del tipo:  $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  y  $[\text{H}_6\text{YMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$*

Los valores de:  $s$ ,  $s'$ ,  $\Sigma s$ ,  $\Sigma s'$  y c. u. obtenidos, se recogen en las Tablas 10 y 11, respectivamente.

**TABLA 10**

Distancias de enlaces ( $d / \text{\AA}$ ), fuerzas de enlaces ( $s$  and  $s'$ ) para Mo-O, ( $s$ ) para Te-O y valores de c.u. para los átomos de oxígeno en el octaedro  $\text{MoO}_6$  para los compuestos  $(\text{H}_2\text{imz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Distancias de enlaces	$d/\text{\AA}$	$s$	$s'$	c.u.	Distancias de enlaces	$d/\text{\AA}$	$s$	$s'$	c.u.
$(\text{H}_2\text{imz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$									
Mo(1)-O(1)	1.943	0.826	0.933	-1.067	Mo(3)-O(2a)	1.957	0.791	0.902	-1.098
Mo(1)-O(2)	1.924	0.876	0.977	-1.023	Mo(3)-O(6)	2.299	0.301	0.394	-1.606
Mo(1)-O(3)	1.706	1.802	1.655	-0.345	Mo(3)-O(7)	2.272	0.323	0.422	-1.578
Mo(1)-O(4)	1.716	1.740	1.614	-0.386	Mo(3)-O(8)	1.939	0.836	0.942	-1.058
Mo(1)-O(5)	2.325	0.281	0.371	-1.629	Mo(3)-O(11)	1.701	1.834	1.675	-0.325
Mo(1)-O(6a)	2.293	0.306	0.399	-1.601	Mo(3)-O(12)	1.711	1.771	1.633	-0.367
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.831	5.949		$\Sigma s, \Sigma s'$		5.856	5.968	
Mo(2)-O(1)	1.933	0.852	0.956	-1.044	Te(1)-O(5)	1.917	0.978		
Mo(2)-O(5)	2.303	0.298	0.391	-1.609	Te(1)-O(6)	1.935	0.916		
Mo(2)-O(7)	2.265	0.329	0.428	-1.572	Te(1)-O(7)	1.931	0.930		
Mo(2)-O(8)	1.925	0.873	0.975	-1.025	$\Sigma s$		5.648		
Mo(2)-O(9)	1.716	1.740	1.614	-0.386					
Mo(2)-O(10)	1.714	1.752	1.622	-0.378					
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.844	5.986						
$(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$									
Mo(1)-O(1)	1.937	0.841	0.946	-1.054	Mo(3)-O(2a)	1.953	0.801	0.912	-1.088
Mo(1)-O(2)	2.190	0.403	0.514	-1.486	Mo(3)-O(6)	2.439	0.213	0.282	-1.718
Mo(1)-O(3)	1.718	1.728	1.607	-0.393	Mo(3)-O(7)	2.132	0.473	0.591	-1.409
Mo(1)-O(4)	1.609	2.561	2.089	-----	Mo(3)-O(8)	1.838	1.152	1.202	-0.798
Mo(1)-O(5)	2.219	0.372	0.479	-1.521	Mo(3)-O(11)	1.743	1.585	1.513	-0.487
Mo(1)-O(6a)	2.236	0.355	0.460	-1.540	Mo(3)-O(12)	1.847	1.119	1.178	-0.822
$\Sigma s, \Sigma s'$		6.260	6.095		$\Sigma s, \Sigma s'$		5.343	5.678	
Mo(2)-O(1)	1.848	1.115	1.175	-0.825	Te(1)-O(5)	1.882	1.113		
Mo(2)-O(5)	2.502	0.181	0.242	-1.758	Te(1)-O(6)	1.894	1.064		
Mo(2)-O(7)	2.353	0.262	0.347	-1.653	Te(1)-O(7)	2.061	0.589		
Mo(2)-O(8)	1.968	0.765	0.871	-1.129	$\Sigma s$		5.532		
Mo(2)-O(9)	1.848	1.115	1.175	-0.825	Te(2)-O(13)	1.843	1.289		
Mo(2)-O(10)	1.637	2.309	1.954	-0.046	Te(2)-O(14)	1.847	1.269		
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.747	5.764		Te(2)-O(15)	2.041	0.631		
					$\Sigma s$		6.378		



TABLA 11

Distancias de enlaces (  $d / \text{Å}$  ), fuerzas de enlaces (  $s$  and  $s'$  ) para Mo-O, (  $s$  ) para Te-O y valores de c.u. para los átomos de oxígeno en el octaedro  $\text{MoO}_6$  para los compuestos  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Distancias de enlaces	d/Å	s	s'	c.u.	Distancias de enlaces	d/Å	s	s'	c.u.
-----------------------	-----	---	----	------	-----------------------	-----	---	----	------

$[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mo(1)-O(1)	1.942	0.828	0.935	-1.065	Mo(3)-O(2a)	1.942	0.828	0.935	-1.065
Mo(1)-O(2)	1.958	0.789	0.900	-1.100	Mo(3)-O(6)	2.266	0.328	0.428	-1.572
Mo(1)-O(3)	1.718	1.728	1.607	-0.393	Mo(3)-O(7)	2.309	0.293	0.385	-1.615
Mo(1)-O(4)	1.714	1.752	1.623	-0.377	Mo(3)-O(8)	1.951	0.806	0.916	-1.084
Mo(1)-O(5)	2.302	0.299	0.391	-1.609	Mo(3)-O(11)	1.714	1.752	1.623	-0.377
Mo(1)-O(6a)	2.236	0.355	0.460	-1.540	Mo(3)-O(12)	1.711	1.771	1.634	-0.366
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.751	5.916		$\Sigma s, \Sigma s'$		5.778	5.921	
Mo(2)-O(1)	1.957	0.791	0.902	-1.098	Te(1)-O(5)	1.926	0.947		
Mo(2)-O(5)	2.210	0.381	0.490	-1.510	Te(1)-O(6)	1.933	0.923		
Mo(2)-O(7)	2.361	0.256	0.340	-1.660	Te(1)-O(7)	1.928	0.940		
Mo(2)-O(8)	1.927	0.868	0.970	-1.030	$\Sigma s$		5.620		
Mo(2)-O(9)	1.728	1.669	1.569	-0.431					
Mo(2)-O(10)	1.709	1.783	1.642	-0.358					
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.748	5.913						

$[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mo(1)-O(1)	1.959	0.786	0.898	-1.102	Mo(3)-O(2a)	1.914	0.904	1.001	-0.999
Mo(1)-O(2)	1.934	0.849	0.954	-1.046	Mo(3)-O(6)	2.333	0.276	0.364	-1.636
Mo(1)-O(3)	1.699	1.847	1.683	-0.317	Mo(3)-O(7)	2.226	0.365	0.471	-1.529
Mo(1)-O(4)	1.701	1.834	1.675	-0.325	Mo(3)-O(8)	1.965	0.772	0.885	-1.115
Mo(1)-O(5)	2.261	0.333	0.433	-1.567	Mo(3)-O(11)	1.721	1.710	1.596	-0.404
Mo(1)-O(6a)	2.334	0.275	0.363	-1.637	Mo(3)-O(12)	1.703	1.821	1.666	-0.334
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.924	6.006		$\Sigma s, \Sigma s'$		5.848	5.983	
Mo(2)-O(1)	1.931	0.857	0.961	-1.039	Te(1)-O(5)	1.938	0.906		
Mo(2)-O(5)	2.317	0.287	0.378	-1.622	Te(1)-O(6)	1.914	0.989		
Mo(2)-O(7)	2.307	0.295	0.387	-1.613	Te(1)-O(7)	1.921	0.964		
Mo(2)-O(8)	1.934	0.849	0.954	-1.046	$\Sigma s$		5.718		
Mo(2)-O(9)	1.702	1.828	1.671	-0.329					
Mo(2)-O(10)	1.714	1.752	1.623	-0.377					
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.868	5.974						

$[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Mo(1)-O(2)	1.942	0.828	0.935	-1.065	Te(1)-O(6)	1.920	0.968		
Mo(1)-O(3)	1.706	1.802	1.654	-0.346	$\Sigma s$		5.808		
Mo(1)-O(4)	1.735	1.629	1.542	-0.458					
Mo(1)-O(6)	2.292	0.306	0.402	-1.598	Te(2)-O(13)	1.928	0.940		
Mo(1)-O(6a)	2.313	0.290	0.382	-1.618	$\Sigma s$		5.640		
Mo(1)-O(2a)	1.947	0.816	0.924	-1.075					
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.671	5.839						

De los valores de:  $s$ ,  $s'$ ,  $\Sigma s$ ,  $\Sigma s'$  y c. u. obtenidos, y tal como se observa en la Tablas 10 y 11, respectivamente, se concluye:

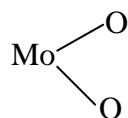
**1)-** las fuerzas de enlaces  $\Sigma s$  y  $\Sigma s'$  de los átomos de molibdeno en las unidades octaédricas  $\text{MoO}_6$ , están comprendidos entre los valores:  $5.671 \leq \Sigma s \leq 6.260$  y  $5.678 \leq \Sigma s' \leq 6.095$ , respectivamente.

**2)-** las fuerzas de enlaces  $\Sigma s$ , para las unidades octaédricas  $\text{Te(1)O}_6$ , están comprendidos entre los valores:  $5.532 \leq \Sigma s \leq 5.718$ .

**3)-** las fuerzas de enlaces  $\Sigma s$ , para las unidades octaédricas  $\text{Te(2)O}_6$ , están comprendidos entre los valores:  $5.640 \leq \Sigma s \leq 6.378$ .

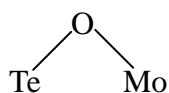
De los valores de  $\Sigma s$ , y  $\Sigma s'$  podemos concluir:

**a)-** los mayores valores de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones Mo-O corresponden a los enlaces del tipo terminal:

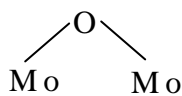


lo que implica que tengan los menores valores de la carga unidad (c.u.).

**b)-** los valores más bajos de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones Mo-O corresponden a los enlaces de tipo puente:



implicando que tengan los valores más altos de la carga unidad (c.u.), lo que hace que desde un punto de vista de las propiedades protón-aceptor, esos átomos de oxígeno tenderán a formar enlaces de hidrógeno fuertes.



c)- los valores intermedios de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones Mo-O corresponden a los enlaces de tipo puente, lo que implica que tengan valores intermedios de carga unidad (c.u.).

De los valores de las fuerzas de enlace  $s$  y  $s'$  comprendidos entre 0.181 - 0.473 para  $s$  y 0.242 - 0.591 para  $s'$  podemos observar:

a)- interacciones de *componente covalente* ( $0.181 = s < 0.473$ ,  $0.242 = s' < 0.591$ ) en los enlaces Mo-O [20,23].

b)- interacciones de *componente iónica* ( $s = 0.473$  y  $s' = 0.591$ ) en la interacción Mo(3)-O(7) del compuesto de pirazol ( $\text{H}_2\text{pyz}$ )<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub> [23] tal como se recoge en la Tabla 10.

En todos los compuestos, los cationes orgánicos son enlazados por puentes de hidrógeno, a los átomos de oxígeno del anión ([TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>) con carga unidad (c.u.) más negativa, tal como se puede observar en las Tablas 10-13 así como en las Figuras 8-12. Respecto al 2-metil-imidazol [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2(2-H-metil-imz)·2H<sub>2</sub>O [25], (Tabla 13 y Figura 11) las moléculas de 2-metil-imidazol de solvato (*formando otra esfera de coordinación*), son enlazadas a las moléculas orgánicas del catión por enlaces de hidrógeno. Para el compuesto de 4-metil-imidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub> [25], los cationes orgánicos son enlazados al anión [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> sólo por el oxígeno terminal O(4):

$N(4)-H\cdots O(4)$  (  $-y, x-y, z-1$  ) 2.885(1) Å tal como puede observarse en la Figura 12. Este comportamiento del 4-metil-imidazol, respecto a los demás compuestos, puede explicarse por la posición del grupo metil en el 4-metil-imidazol, que puede originar un menor efecto estérico sobre los átomos de nitrógeno (Figura 5), facilitando la formación de enlaces de hidrógeno sin necesidad de que el valor de la c.u. de este oxígeno sea altamente negativa: Mo(1)-O(4) la c.u. = -0.458 (Tabla 11, pág. 21). Este hecho, puede provocar también, que las unidades  $Te(OH)_6$  se unan a los carbonos y concretamente a través del C(3): C(3)-H $\cdots$ O(13) 2.863(9) Å tal y como se observa en la Figura 14. Sin embargo, estas unidades  $Te(OH)_6$  en el compuesto de pirazol  $(H_2pyz)_6 [TeMo_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$  [23], se unen a los cationes orgánicos a través de los átomos de nitrógenos mediante enlaces por puentes de hidrógeno tal y como se observa en la Tabla 12 y Figura 13.

Existen, en todos estos compuestos, enlaces relativamente cortos:  $2.863(9) \leq C-H\cdots O \leq 3.361(9)$  Å entre los átomos de oxígeno de las unidades aniónicas y los átomos de carbono de las unidades catiónicas, los cuales, no deben considerarse enlaces de hidrógeno como tales, sino enlaces en los que existe un cierto grado de polarización entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno [35-37].

En estos compuestos, tal como se ha visto, las bases orgánicas no son coordinadas por enlaces Mo-N tal como sí ocurre en los octamolibdatos:  $[H_2im]_4 [Mo_8O_{26}(Him)_2]$ ,  $[1-Hmim]_4 [Mo_8O_{26}(1-mim)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[2-Hmim]_4 [Mo_8O_{26}(2-mim)_2] \cdot 3H_2O$  [15] y  $[H_2pyz]_4 [Mo_8O_{26}(Hpyz)_2]$  [35]. Esto es probablemente debido a que los valores altos en las cargas unidad (c.u.) de los oxígenos de los

compuestos que describimos aquí dan lugar a una mayor facilidad para la formación de enlaces por puentes de hidrógeno.

Los compuestos descritos aquí difieren de los encontrados en la bibliografía [1,9-13]:  $(\text{NH}_4)_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cs}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Así, los cationes, están coordinados en poliedros distorsionados a las moléculas de agua, átomos de oxígeno del anión centrosimétrico  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  y átomos de oxígeno de las unidades  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

TABLA 12

Distancias de enlaces de hidrógeno ( Å ) para los compuestos  $(\text{H}_2\text{imz})_6$   
 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

$(\text{H}_2\text{imz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

interacciones	simetrías	distancias	interacciones	simetrías	distancias
<b>catión – anión</b>			<b>agua – catión</b>		
N(1)····O(10)		3.303(7)	Ow(1)····N(4)		3.500(8)
			<b>agua – anión</b>		
N(3)····O(2a)	(-x+2,-y,-z+2)	3.347(7)	Ow(1)····O(1)	(-x+2,-y-1,-z+2)	2.673(8)
N(5)····O(1)		3.281(7)	Ow(1)····O(3)	(-x-1/2,-y-1/2,z+1/2)	3.371(7)
			Ow(2)····O(8)	(-x+3/2,y+1/2,-z+3/2)	2.696(7)
N(5)····O(6a)	(-x+2,-y,-z+2)	2.724(7)	Ow(2)····O(12)	(x, y+1, z)	3.070(8)

$(\text{H}_2\text{pyz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

interacciones	simetrías	distancias
<b>catión – Te(2)(OH)<sub>6</sub></b>		
N(1)····O(15a)	(x+1, y+1, z)	2.558(4)
N(5)····O(13)		2.593(6)

siendo el catión :  $[\text{H}_2\text{imz}]^{6+}$  y el anión es:  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$

TABLA 13

Distancias de enlaces de hidrógeno ( Å ) para los compuestos  $[\text{H}_2\text{-metil- imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{H}_2\text{-metil- imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{H}_2\text{-metil- imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

interacciones	simetrías	distancias	interacciones	distancias
<b>catión – anión</b>			<b>agua – anión</b>	
N(12)····O(2)		2.723(3)	Ow(1)····O(11)	3.032(4)
N(22)····O(7)		2.734(3)	<b>agua – catión</b>	
N(25)····O(6)	(x-1, y, z)	3.055(3)	Ow(1)····N(35)	2.818(5)
N(25)····O(8)	(x-1, y, z)	2.781(3)		
N(32)····O(1)	(-x-1/2,y+1/2,-z+1/2)	2.702(4)		
N(32)····O(9)	(-x-1/2,y+1/2,-z+1/2)	3.037(4)		

$[\text{H}_2\text{-metil- imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

interacciones	distancias	interacciones	simetrías	distancias
<b>catión – anión</b>		<b>catión – catión</b>		
N(1)····O(6)	2.676(4)	N(1b)····N(1c)		2.700(6)
N(1a)····O(5)	2.664(4)	<b>agua – catión</b>		
N(2b)····O(1)	2.863(4)	Ow(1)····N(1c)	(x-1/2, y+1/2, z+1/2)	2.945(5)
		Ow(1)····N(2b)	(x-1/2, y+1/2, z+1/2)	2.987(7)

siendo el catión :  $[\text{H}_2\text{-metil- imz}]^{6+}$  y el anión es:  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$

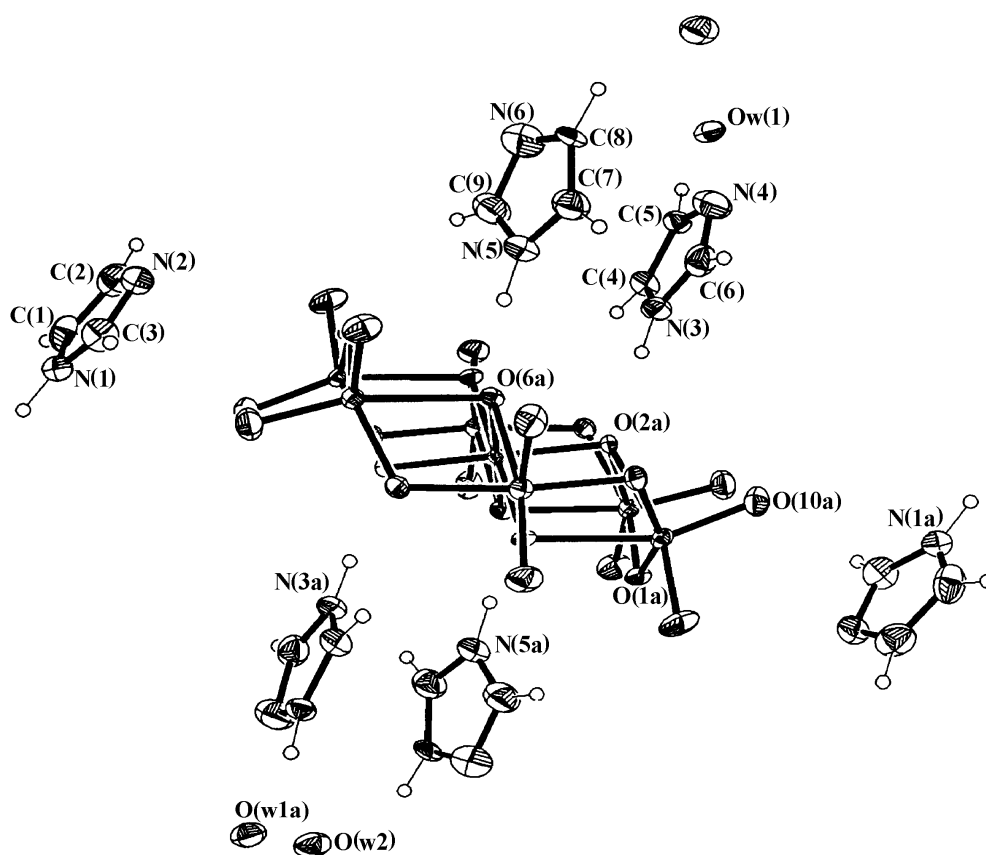


FIGURA 8

*Estructura molecular para el compuesto*





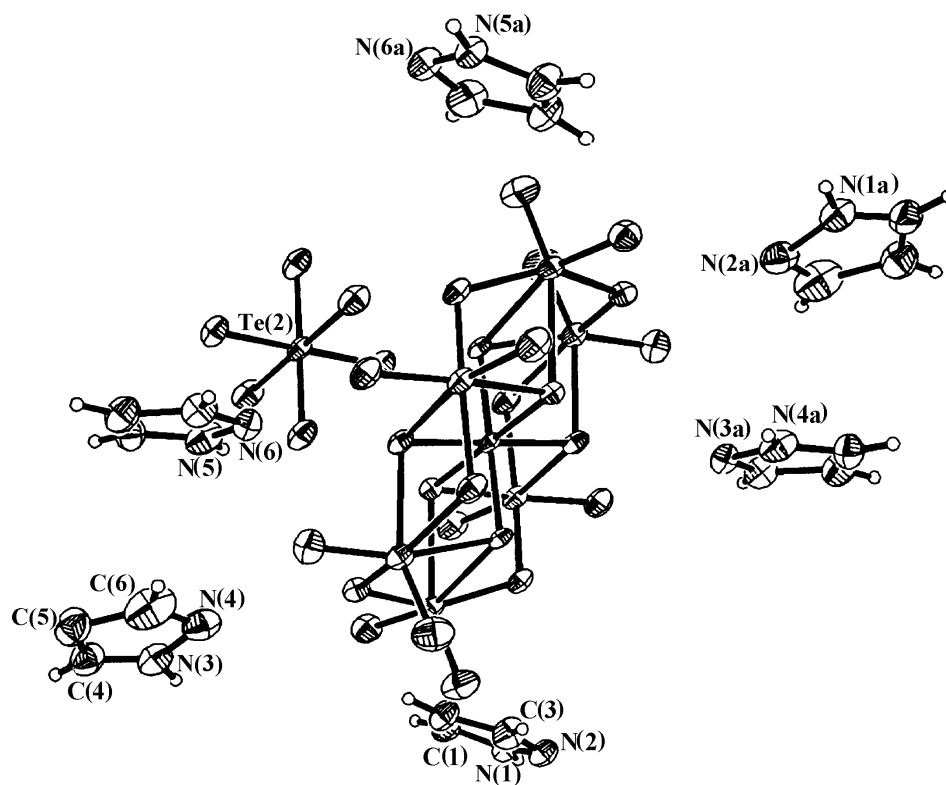


FIGURA 9

*Estructura molecular para el compuesto*



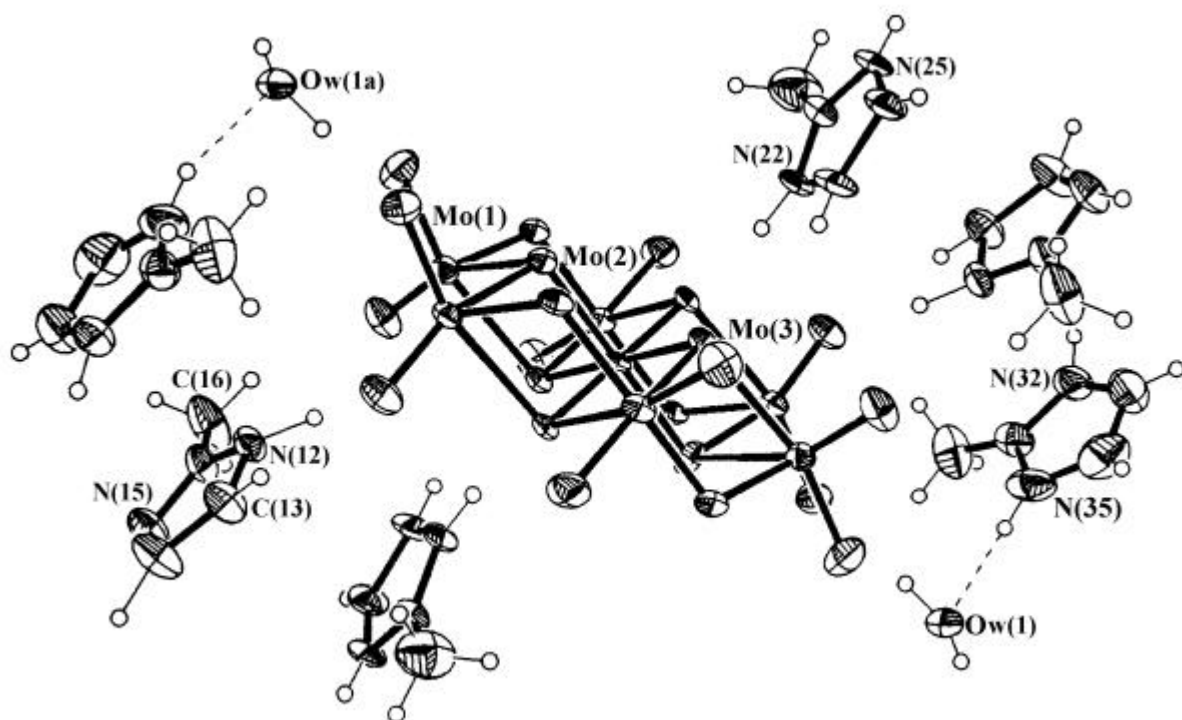


FIGURA 10

*Estructura molecular para el compuesto*

$[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

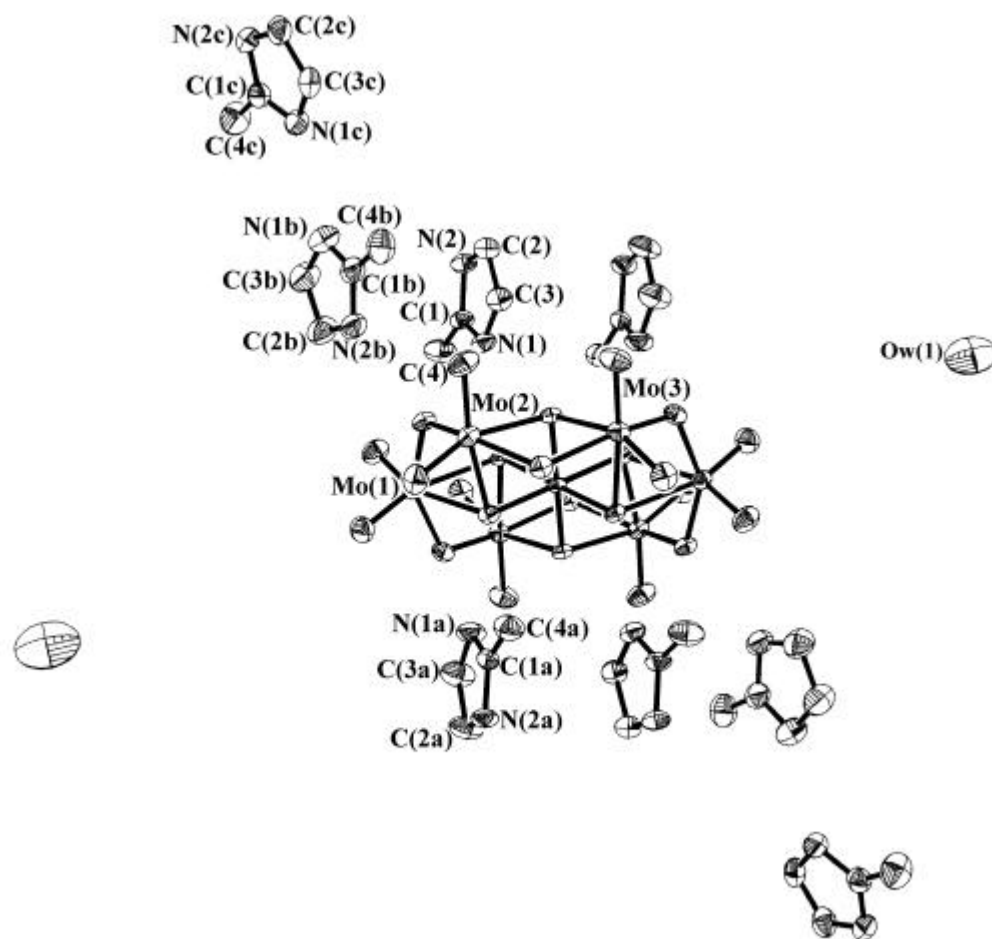
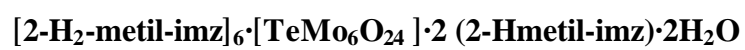


FIGURA 11

*Estructura molecular para el compuesto*



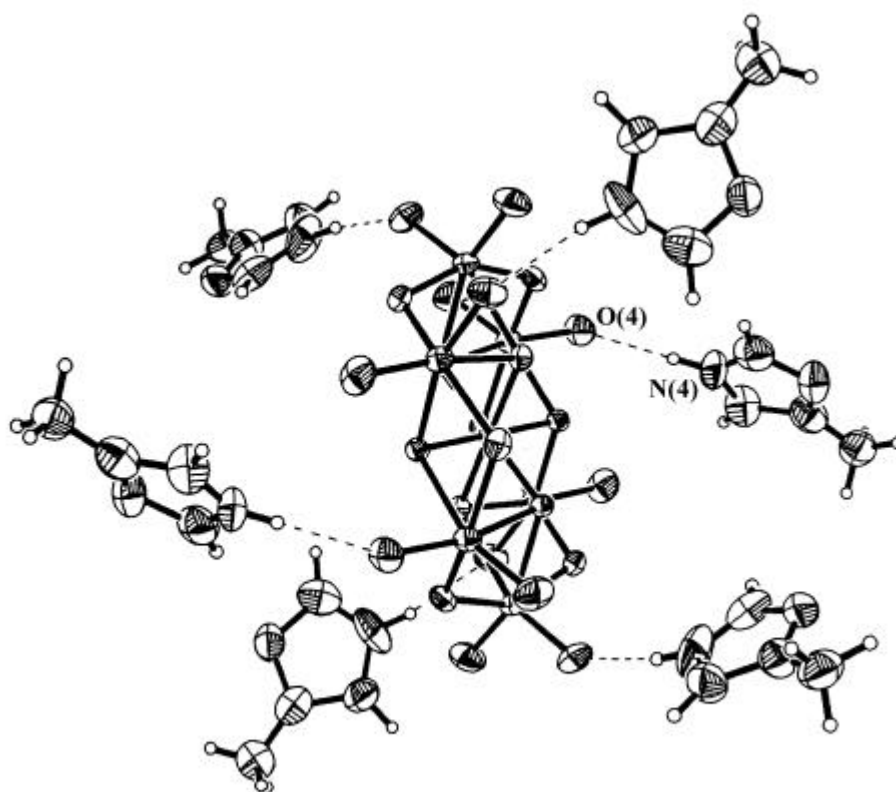
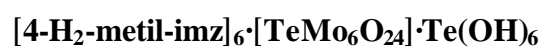


FIGURA 12

*Estructura molecular para el compuesto*



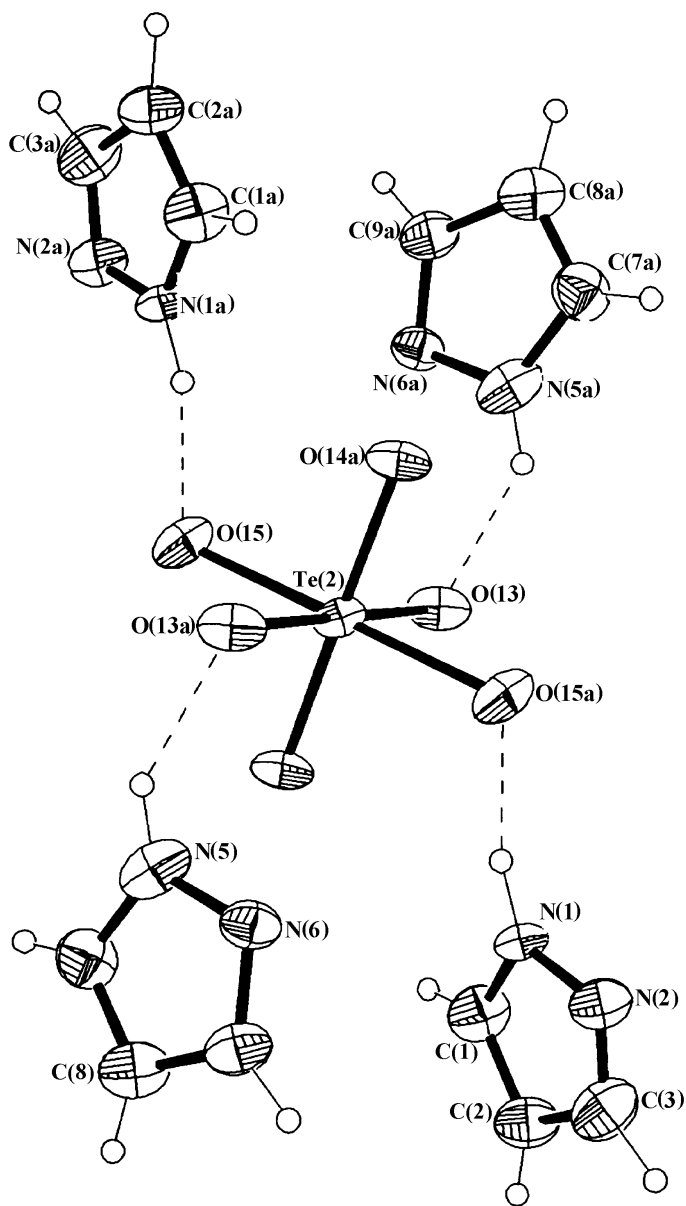
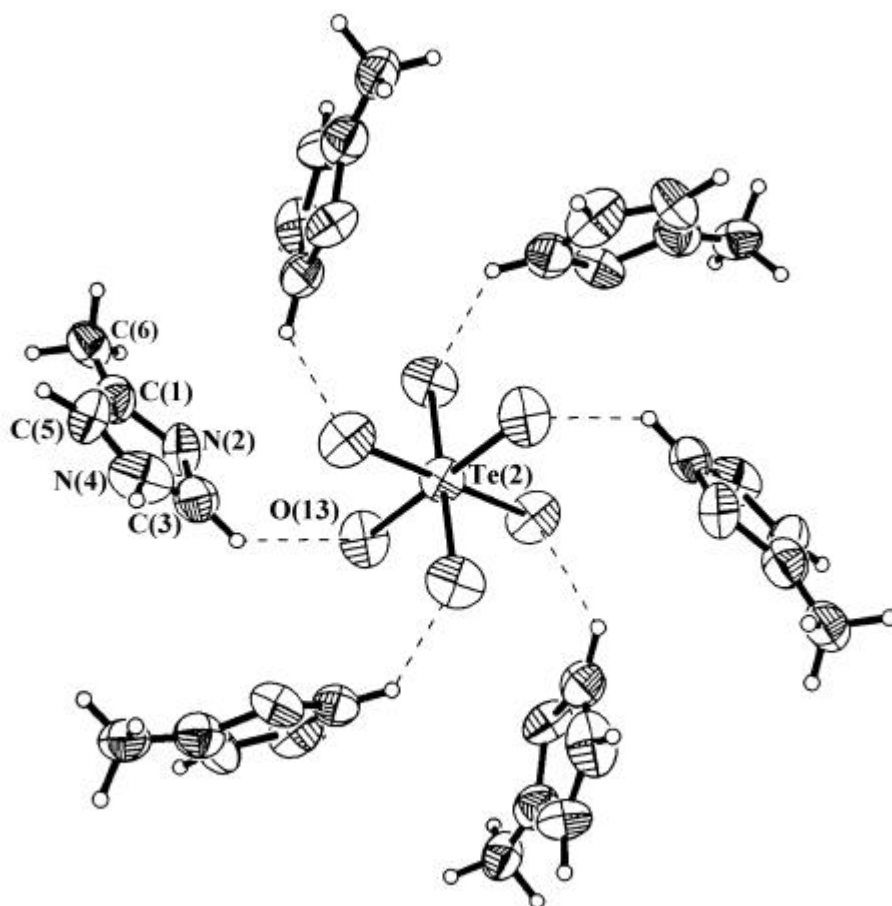


FIGURA 13

*Estructura molecular para la unidad  $\text{Te}(\text{OH})_6$*

*del compuesto  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$*



**FIGURA 14**

*Estructura molecular para la unidad  $\text{Te(OH)}_6$*

*del compuesto  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te(OH)}_6$*

## **Espectros Infrarrojos**

Los espectros infrarrojos fueron realizados en el rango  $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Nicolet 710 FTIR y en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR 1760 XTIR, dispersando las muestras en KBr.

La discusión de los espectros infrarrojos de estos compuestos se basa en el estudio del compuesto molibdoiodato de potasio [29,38]  $\text{K}_5 \cdot [\text{IMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donde el anión molibdoiodato  $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  posee una simetría tipo  $D_{3d}$ . Para este tipo de simetría existen tres frecuencias activas en el Raman y otras tres activas en el IR:  $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$  siendo:  $A_{2u}$  y  $E_u$  activas en el IR. En base a esta simetría y respecto a las interacciones Mo-O en los grupos *cis*- $\text{MoO}_2$  habría una banda cerca de la región de los  $870 \text{ cm}^{-1}$ . En nuestro caso, y respecto a los compuestos que abordamos en este trabajo aparecen entre:  $890 - 931 \text{ cm}^{-1}$  y que son asignadas a  $\nu_{\text{as}}$  de los grupos *cis*- $\text{MoO}_2$  y que son típicas del anión  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  [1,9-13,24,26,29]. Bandas similares son observadas en los perfiles de los IR de un amplio número de compuestos tanto isomolibdatos como heteropolimolibdatos [20,23,38,39].

Para los grupos  $\text{TeO}_6$  caben esperar cuatro frecuencias  $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ . En nuestros compuestos, aparecen bandas comprendidas en el intervalo:  $640 - 680 \text{ cm}^{-1}$  y que podrían ser asignadas a  $\nu_s$  ( $\text{Te}(1)\text{O}_6$ ) y  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{Te}(1)\text{O}_6$ ), que se corresponden con los modos vibracionales  $A_{2u} + E_u$  [24,26,40].

Existen también, las bandas en la zona comprendida entre:  $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas a las deformaciones Mo-O y Te-O [41].

Para los compuestos imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [24], 2-metil-imidazol  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2$  (2-Hmetil-imz)  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [26], aparecen las bandas entre:  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  que se corresponden con las vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, de los grupos OH de las moléculas de agua [40,41].

Para el compuesto de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [24] así como para el de 4-metil-imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [26] aparecen las bandas comprendidas entre  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  y que se corresponden con las vibraciones de tensión correspondientes a los grupos OH de las moléculas de solvato  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

Por último, las bandas comprendidas entre los  $2800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las vibraciones de tensión de los grupos N-H de los grupos imidazolium y pirazolium [42].



## **BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] C. Robl and M. Frost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, **248**.
- [2] G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Cryst., Sect.* 1990, **A46**, 467.
- [3] J.M. Stewart, F.A. Kindell, J.C. Baldwin, *X-Ray 76, System Computer Sci. Center*, University of Maryland, College Park, Maryland, 1976.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX76. *Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, England, 1976.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXL93, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.
- [6] *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1992.
- [7] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 659.
- [8] C.K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- [9] H.T Evans, *Acta Cryst.*, 1974, **B30**, 2095.
- [10] C. Robl and M. Frost, *Z. Naturforsch*, 1993, **48B**, 404.
- [11] C Robl and M. Frost, *Z. Anorg. Allg.Chem.*, 1993, **619**, 1137.
- [12] C. Robl and M. Frost, *Z. Anorg. Allg.Chem.*, 1993, **619**, 1624.
- [13] C. Robl and M. Frost, *Z. Anorg. Allg.Chem.*, 1993, **619**, 1834.
- [14] P.A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, R. Saez-Puche, E. Rodriguez Castellón, J. Jiménez-Jiménez, C. Catalina Ruiz, J. González Platas, X. Solans and P. Gili, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1997, **34**, 1259.

- [15] P. Martín-Zarza, J. M. Arrieta, M.C. Muñoz-Roca and P. Gili, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1551.
- [16] I. D. Brown and K. K. Wu, *Acta Cryst.*, 1976, **B32**, 1957.
- [17] E. M. McCarron, J. F. III Whitney and D. B. Chase, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3275.
- [18] X. You, J. Chem, Z. Xu and J. Huang, *Acta Cryst.*, 1989, **45C**, 413.
- [19] B. Kamenar, M. Benavic and B. Marcovic, *Acta Cryst.*, 1988, **44C**, 1521.
- [20] R. E. McCarley, *Polyhedron*, 1986, **5**, 51.
- [21] B. Krebs, S. Stiller, K. H. Tytko and J. Mehmke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1991, **28**, 883.
- [22] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.*, 1978, **7**, 359.
- [23] P.A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, A. Sánchez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans and P. Gili, *Inorg. Chim. Acta*, 1998.
- [24] O. Lindqvist and M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 85.
- [25] P. Gili, P. A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, S. Domínguez, A. Sánchez, J. Manuel Arrieta, E. Rodríguez Castellón, J. Jiménez Jiménez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina and X. Solans, enviado a publicación 1998.
- [26] H.Y. Lee, K.M. Park, U. Lee and H. Ichida, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 1959.
- [27] P. Román, A. Luque, A. Aranzabe and J.M. Gutierrez-Zorrilla, *Polyhedron* 1992, **11**, 2027.
- [28] H. Kondo, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, 1980, **B36**, 661.

- [29] A. L. Nolan, R. C. Burns and G. A. Lawrance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2629.
- [30] F. Ito, T. Ozeki, H. Ichida, H. Miyamae and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, 1989, **C45**, 946.
- [31] C. C. Allen, R. C. Burns, G. A. Lawrance, P. Turner and T. W. Hambley, *Acta Cryst.*, 1997, **C53**, 7.
- [32] A. Perloff, *Inorg. Chem.* 1970, **9**, 2228.
- [33] Y. Ozawa, Y. Hayashi and K. Isobe, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 637.
- [34] U. Lee, *Acta Cryst.*, 1994, **C50**, 1657.
- [35] P. Gili, P. Martín-Zarza, G. Martín-Reyes, J.M. Arrieta and G. Madariaga, *Polyhedron*, 1992, **11**, 115.
- [36] P. Román, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorrilla and S. García-Granada, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2057.
- [37] M. R. Pressprich, R. D. Willet, R. D. Poshusta, H. B. Davis and G.L. Gard, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 260.
- [38] A. C. Dengel, W. P. Griffith, S. I. Mostafa and A. J. P. White, *Spectrochim. Acta*, 1993, **49A**, 1583.
- [39] R. Grabowski, A. Gumula and J. Sloczynski, *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41**, 1027.
- [40] P. Gili, P. Román, I. A. Katime, *Polymer Bull*, 1979, **1**, 509.
- [41] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley 4<sup>th</sup> Edition New York, 1986, p. 228.

- [42] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, London, 1975, pp. 278, 290, 318.

El estudio en disolución de los molibdoteluratos de: imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  [1], pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1], 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], abarca tres partes importantes:

**(A)-** Estudio del Diagrama de Distribución de Especies (*IM en NaCl y 25°C*) dado por Sasaki y Yagasaki [3] y que se muestra en la Figura 1.

**(B)-** Estudio de la RMN del  $^1\text{H}$ , de los cationes orgánicos.

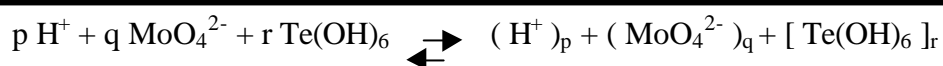
**(C)-** Estudio de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  y del  $^{125}\text{Te}$  de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ .

### **(A)- Estudio del Diagrama de Distribución de Especies:**

Hemos tenido en cuenta el Diagrama de Distribución de Especies, para la síntesis de los compuestos citados anteriormente y que se presentan en esta memoria.

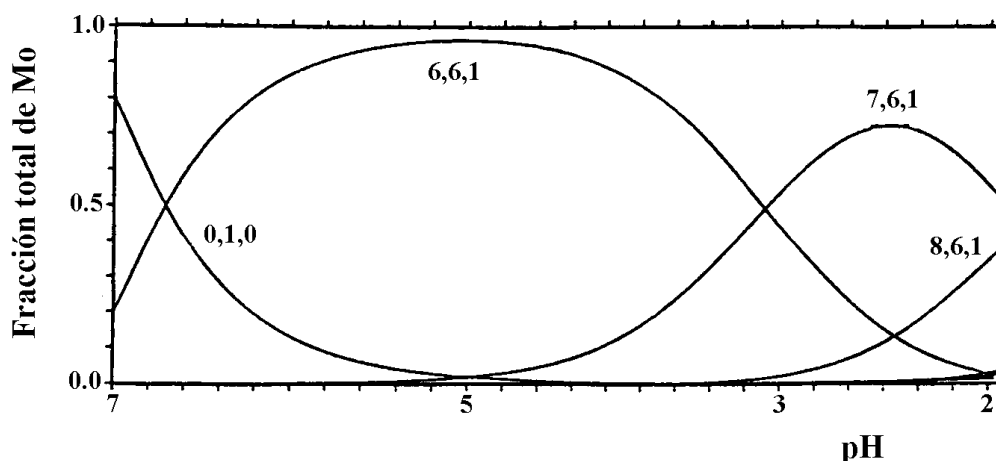
Veamos algunos aspectos importantes de este diagrama (Figura 1).

El equilibrio en disolución se puede dar de la siguiente forma:



El complejo  $(\text{H}^+)_p + (\text{MoO}_4^{2-})_q + [\text{Te}(\text{OH})_6]_r$  formado, puede darse como  $(p \ q \ r)$  siendo su constante de formación  $\beta_{pqr}$ .

De acuerdo con este diagrama mostrado en la Figura 1, se puede observar que:



**FIGURA 1**

*Diagrama de Distribución de Especies  $H^+ + MoO_4^{2-} + Te(OH)_6$*

1.- en el sistema  $H^+ + MoO_4^{2-} + Te(OH)_6$  el anion molibdotelurato  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  es formado principalmente en el rango  $3 \leq pH \leq 6$  aunque una cantidad importante también se forma a  $pH = 7$ . Esto está de acuerdo con el hecho de que la sal del hexamolibdotelurato cristaliza en disoluciones cuyo pH es neutro o ligeramente alcalino.

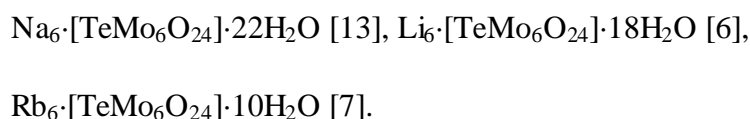
2.- Cuando la relación  $MoO_4^{2-}:TeO_4^{2-}$  es seis, significa que la formación de la especie aniónica  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ , entre el molibdeno y el telurio es fuerte. Por tanto es la relación (6,6,1) la que se forma en ese rango de pH ( $3 \leq pH \leq 6$ ) y que coincide con la especie aniónica  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  y cuya estructura se muestra en las Figuras 3 y 4 del Capítulo I, págs. 11 y 12, respectivamente. Esto indica que la estructura se mantiene en disolución.

3.- Cuando las relaciones son mayores de (6,6,1), esto es, (7,6,1) o (8,6,1), es muy posible que los átomos de oxígeno de la unidad octaédrica  $\text{TeO}_6$  (Figura 4, Capítulo I, pág. 12) se protonen formando aniones de fórmula general  $[\text{H}_n\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{(6-n)-}$ , tal como se puede observar en el Capítulo V, pág. 25.

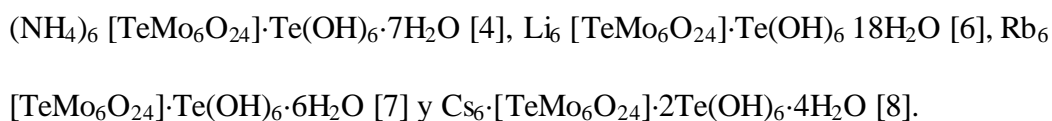
En la síntesis de los compuestos descritos en la bibliografía:

- el compuesto de amonio  $(\text{NH}_4)_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [4]
- los compuestos con metales alcalinos:  $\text{Na}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  [5],  
 $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Li}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  [6],  
 $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Rb}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [7],  
 $\text{Cs}_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [8] se puede observar que:

a)- la relación Mo:Te es seis (Mo:Te = 6) cuando *no existen* moléculas de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  de cristalización, tal es el caso de los compuestos:



b)- la relación Mo : Te es dos y tres (Mo:Te = 2 y Mo:Te = 3) cuando *si existen* moléculas  $\text{Te}(\text{OH})_6$  de cristalización, tal es el caso de los compuestos:



Los compuestos que describimos en esta memoria, tal y como se ha indicado en la síntesis (Capítulo I, pág. 1), fueron preparados en el rango de  $\text{pH } 2.7 \leq \text{pH} \leq 7.6$ , siendo la relación  $\text{MoO}_3:\text{TeO}_3$  de dos ( $\text{MoO}_3:\text{TeO}_3 = 2$ ).

Vemos que existen compuestos que cristalizan con moléculas  $\text{Te}(\text{OH})_6$  y otras que no lo hacen. La explicación es posible darla en base a las distintas



concentraciones de soluto y valores de pH de las disoluciones a las que se han obtenido los compuestos (Capítulo I, pág. 1).

Podemos por tanto, agrupar el pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] con el 1-metil  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2] y el 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], ambos con  $\text{Te}(\text{OH})_6$  como molécula de cristalización. Para el caso del pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] el pH de cristalización fue 2.7 y teniendo en cuenta el valor de la  $-\log K_a = 2.78$  (a 25 °C y fuerza iónica =1) [9], este valor de pH tan bajo podría hacer de influencia en la facilidad de la cristalización del  $\text{Te}(\text{OH})_6$ . Sin embargo, en el caso del compuesto 1-metil  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2] y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], el pH de cristalización fue 5.2 y 5.3, respectivamente, valor para el cual no es necesariamente factible que cristalice con moléculas de  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , pero que sin embargo, el volumen de la disolución donde se produce la cristalización es pequeño, respecto al compuesto de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] y 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] (Capítulo I, pág. 1), facilitando la formación del  $\text{Te}(\text{OH})_6$  como solvato.

En el caso del 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] obtenido a  $\text{pH} = 5.6$ , respecto al 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] obtenido a  $\text{pH} = 7.6$  (Capítulo I, pág. 2), hace que esa diferencia en el valor del pH podría justificar que a mayor valor de pH haya mayor facilidad de formar el soluto con moléculas de 2-metil-imidazol. Además, este valor de pH tan alto respecto a los demás compuestos obtenidos ( $2.7 \leq \text{pH} \leq 5.6$ ), probablemente impide la cristalización de moléculas de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  como solvato.

### (B)- Estudio de la RMN del $^1\text{H}$ , de los cationes orgánicos

Los estudios de RMN del  $^1\text{H}$  para los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1], fueron llevados a cabo en un espectrómetro Bruker AC-200 a 297 K, en agua deuterada a 200 MHz y usando tetrametilsilano como estándar interno. Los espectros correspondientes al cationes imidazolium [10,11] y pirazolium [12,11] se muestran en las Figuras 2 y 3, respectivamente.

Para los compuestos 2-metil  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [3], se hicieron en un Bruker WP-200 SY a 297 K, en agua deuterada y a 200 MHz, usando tetrametilsilano como estándar interno. Los espectros correspondientes a los cationes 2-metil y 4-metil-imidazolium [10,11] se muestran en las Figuras 4, 5 y 6, respectivamente.

Para el compuesto 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], se hicieron medidas de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  en el Bruker WP-200-SY a 297

K, en agua deuterada a 200 y 400 MHz, respectivamente, usando tetrametilsilano como estándar interno. Además, se hicieron medidas de correlación heteronuclear (HETCOR: HMQC y HMBC) en un Bruker a 400 MHz. El espectro correspondiente al *HMQC* (correspondiente a un enlace) se muestra en la Figura 7 y representa la relación entre la RMN del  $^1\text{H}$  con la RMN del  $^{13}\text{C}$  donde cada protón está correlacionado con cada carbono ( $^a\text{H}-^a\text{C}$ ,  $^b\text{H}-^b\text{C}$ ,  $^c\text{H}-^c\text{C}$ , Me-Me). El espectro correspondiente al *HMBC* (correspondiente a tres enlaces) se muestra en la Figura 8 y representa también la relación entre la RMN del  $^1\text{H}$  con la RMN del  $^{13}\text{C}$  donde un protón está correlacionado a tres carbonos ( $^a\text{H}-\text{Me}$ ,  $^a\text{H}-^c\text{H}$ ,  $^b\text{H}-^c\text{H}$ ,  $^c\text{H}-^a\text{H}$  y  $^c\text{H}-^b\text{H}$ ). Se concluye de los resultados del HETCOR, que la molécula de 1-metil-imidazolium es completamente simétrica.

En todos los compuestos, el protón  $^d\text{H}$ , no se observa, pues existe un intercambio con los protones del agua deuterada.

Finalmente, en la Tabla 1 se recogen de forma resumida los valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^1\text{H}$  para todos los cationes (imidazolium, pirazolium, 1-metil, 2-metil y 4-metil-imidazolium) así como los valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^{13}\text{C}$  para el catión 1-metil-imidazolium [10,11] para el compuesto de 1-metil-imidazol [1- $\text{H}_2$ -metil-imz] $_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2].

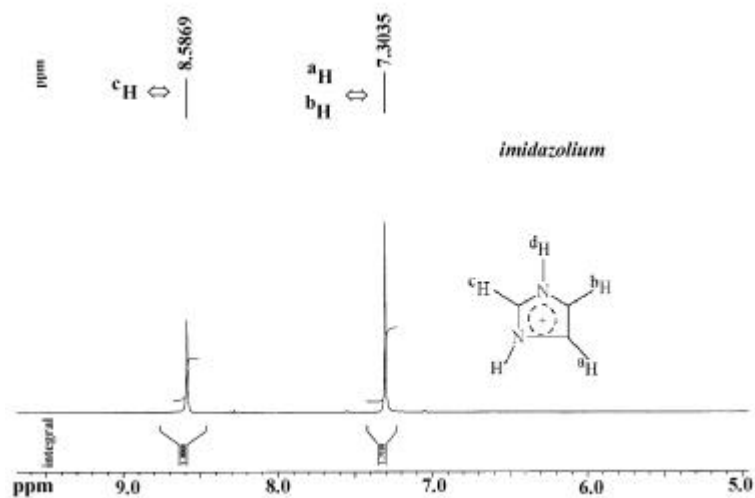


FIGURA 2

*Espectro de RMN del  $^1\text{H}$  para el catión imidazolium en el compuesto molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

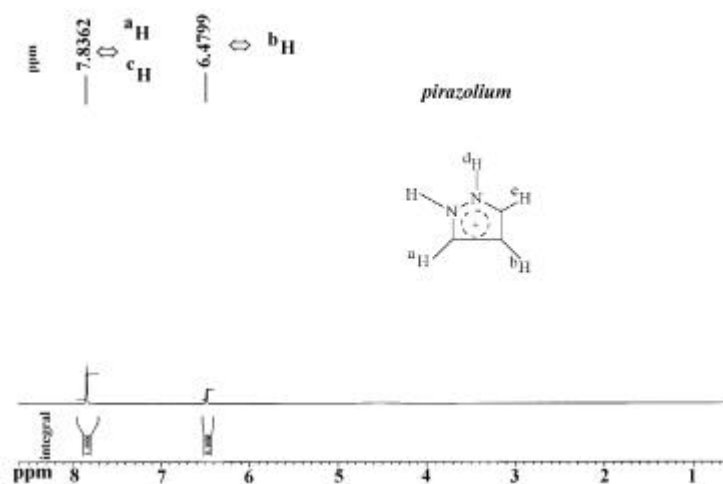


FIGURA 3

*Espectro de RMN del  $^1\text{H}$  para el catión pirazolium en el compuesto molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$*

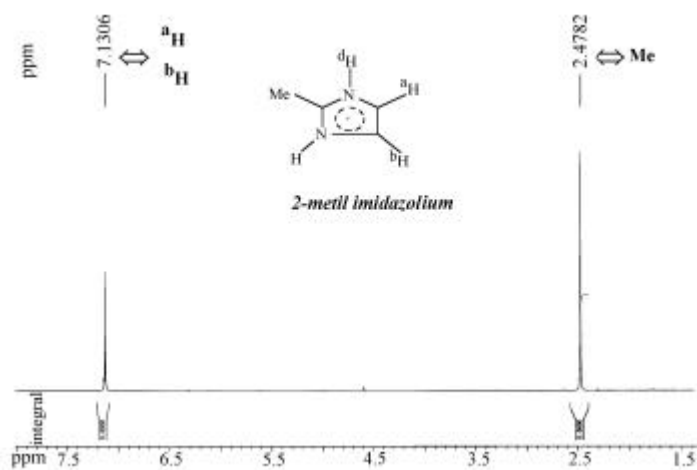


FIGURA 4

*Espectro de RMN del  $^1\text{H}$  para el catión 2-metil-imidazolium en el compuesto molibdotelurato de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6\cdot[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

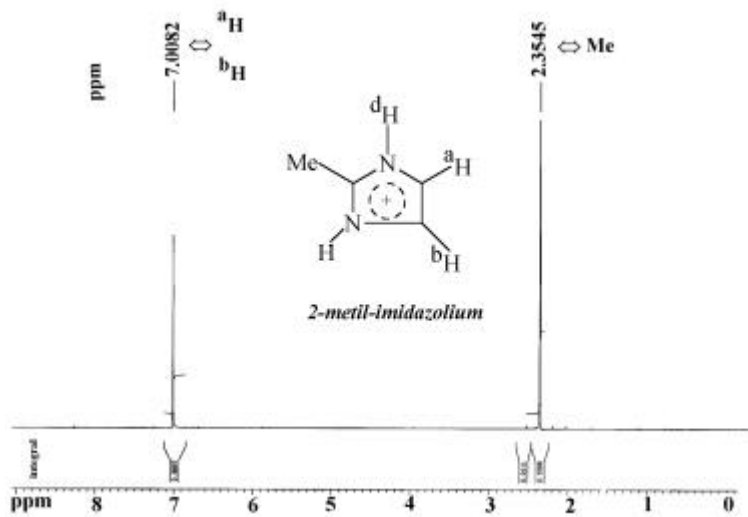


FIGURA 5

*Espectro de RMN del  $^1\text{H}$  para el catión 2-metil-imidazolium en el compuesto molibdotelurato de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6\cdot[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 2(2\text{-Hmetil-imz})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

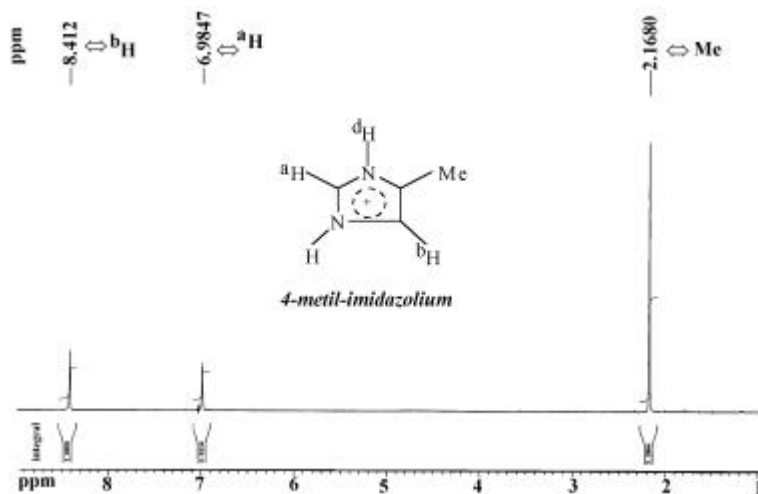


FIGURA 6

*Espectro de RMN del  $^1\text{H}$  para el catión 4-metil-imidazolium en el compuesto molibdotelurato de 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$*

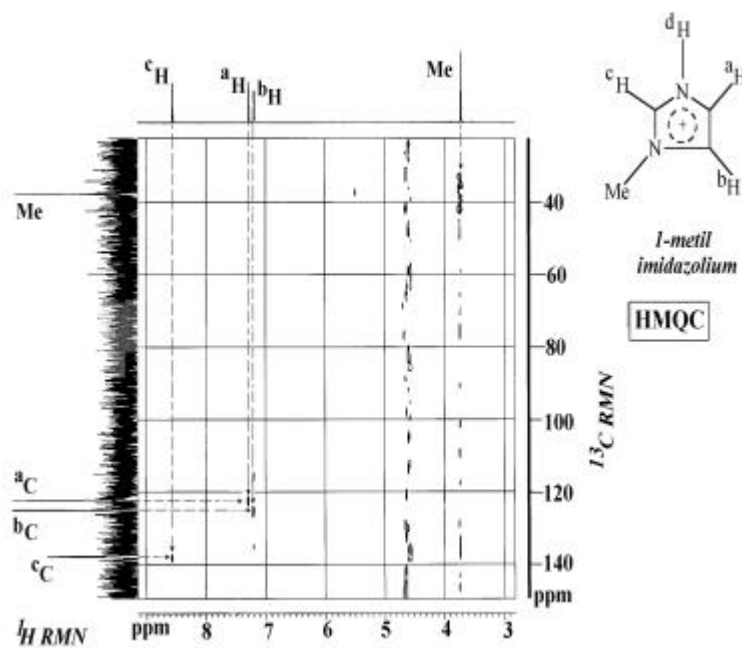
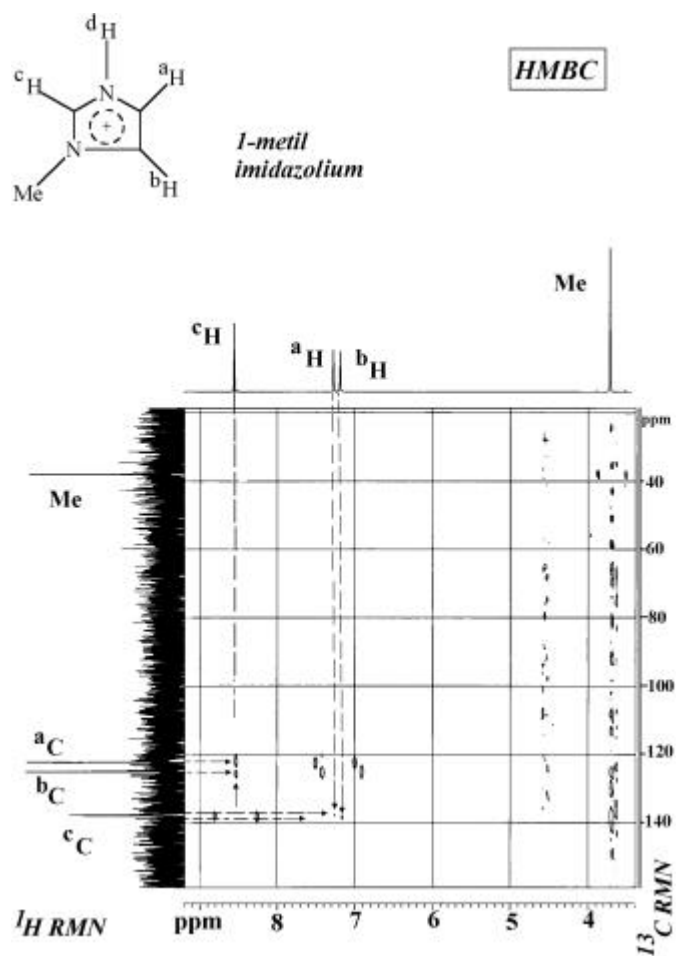


FIGURA 7

*HETCOR (HMQC) para el el catión 1-metil-imidazolium en el compuesto molibdotelurato de 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$*



**FIGURA 8**

*HETCOR (HMBC) para el el catión 1-metil-imidazolium en el compuesto molibdotelurato de 1-metil-imidazol [1-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>*

**Tabla 1** Valores de los desplazamientos químicos δ (ppm) del <sup>1</sup>H para los compuestos imidazol, pirazol, 1-metil, 2-metil y 4-metil-imidazol, así como los valores de los desplazamientos químicos δ (ppm) del <sup>13</sup>C para el compuesto de 1-metil-imidazol

COMPUESTOS	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
Imidazol: [H <sub>2</sub> imz] <sub>6</sub> ·[TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·4H <sub>2</sub> O [1]	<sup>a</sup> H y <sup>b</sup> H 2x(7.30) <sup>c</sup> H (8.59)	
Pirazol [H <sub>2</sub> pyz] <sub>6</sub> ·[TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·Te(OH) <sub>6</sub> [1]	<sup>a</sup> H y <sup>c</sup> H 2x(7.84) <sup>b</sup> H (6.48)	
1-Metil-Imidazol [1-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> ·[TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·Te(OH) <sub>6</sub> [2]	<sup>a</sup> H (7.28) <sup>b</sup> H (7.20) <sup>c</sup> H (8.56) Me (3.72)	<sup>a</sup> C (122.2) <sup>b</sup> C (125.0) <sup>c</sup> C (137.8) <sup>Me</sup> C (37.8)
2-Metil-Imidazol [2-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> ·[TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·2H <sub>2</sub> O [2]	<sup>a</sup> H y <sup>b</sup> H 2x(7.13) Me (2.48)	
2-Metil-Imidazol [2-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> ·[TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·2(2-Hmetil-imz)·2H <sub>2</sub> O [2]	<sup>a</sup> H y <sup>b</sup> H 2x(7.00) Me (2.35)	
4-Metil-Imidazol [4-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> ·[TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·Te(OH) <sub>6</sub> [2]	<sup>a</sup> H (7.00) <sup>b</sup> H (8.41) Me (2.17)	

En paréntesis se dan los valores relativos de las integrales



**(C)- RMN del  $^{95}\text{Mo}$  y del  $^{125}\text{Te}$  de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$** **Métodos y Aparatos**

Los espectros de RMN del  $^{95}\text{Mo}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AMX500 a 32.59 MHz y a 300 K usando tubos comerciales Bruker VSP de 10 mm. Los impulsos a  $90^\circ$  fueron determinados como 31.0  $\mu\text{s}$  usando una disolución de molibdato sódico 2 M en agua deuterada a  $\text{pH} = 11$ . Esta disolución también fue usada como estándar de desplazamiento químico externo. Se usaron disoluciones saturadas,  $10^{-3}$  M, en DMF o una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$  (2.5:0.5 ml) empleando tubos de RMN comerciales de 10 mm con un tubo capilar concéntrico de  $\text{D}_2\text{O}$  para fijar la frecuencia del campo.

Los experimentos de la variación del pH, fueron llevados a cabo con una disolución del 1-metil-imidazol  $[\text{1-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  en una mezcla  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ ; los pH fueron ajustados por medio de un aparato Crison PH2000 por adición de gotas de una disolución concentrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o NaOH. Una vez que la lectura de los pH fueron estables, se transfirieron 3.0 ml de disolución a los tubos de RMN 10 mm obteniéndose los espectros.

Todos los espectros fueron obtenidos usando un programa de impulso zg30, con 0.1 s de retraso, sobre una región alrededor de 12 kHz.

Las señales obtenidas fueron transformadas de Fourier con un previo multiplicador exponencial apropiado para obtener una buena relación señal:ruido.

Los espectros de RMN del  $^{125}\text{Te}$  fueron obtenidos en el mismo espectrómetro Bruker AMX500 a 157.91 MHz usando las mismas disoluciones y los mismos tubos comerciales descritos anteriormente. Una disolución saturada de telurito potásico en agua deuterada fue usada para calcular los impulsos a  $90^\circ$  como  $30 \mu\text{s}$ .

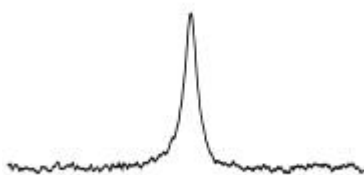
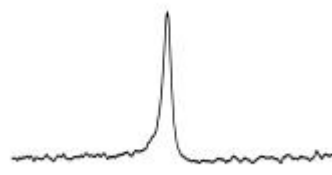
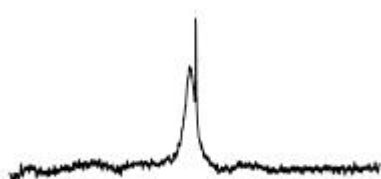
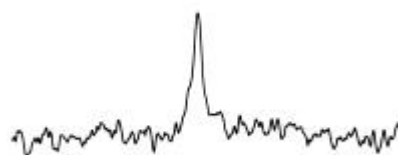
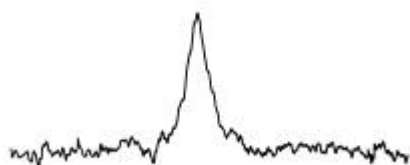
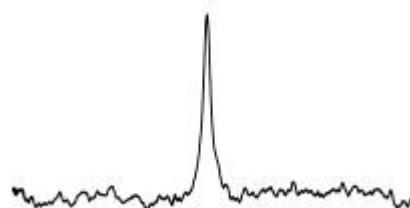
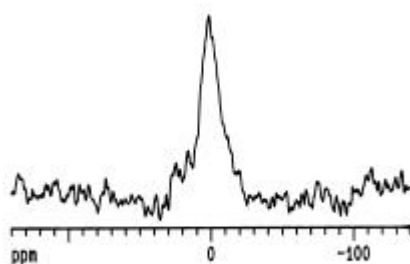
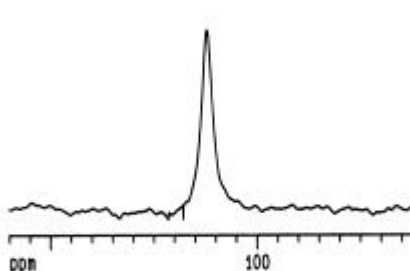
Los datos fueron referidos al compuesto puro  $\text{Me}_2\text{Te}$  por medio del desplazamiento químico (422 ppm) de una disolución de 0.5 M  $\text{Ph}_2\text{Te}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [13] usada como un estándar externo indirecto. Los espectros fueron obtenidos usando un programa de impulsos zg ( $15 \mu\text{s}$ ,  $45^\circ$ ), 0.3 s de retraso y una región de 100 kHz. Un multiplicador exponencial con  $\text{LB} = 100 \text{ Hz}$  fue aplicado antes de que las señales obtenidas fueran transformadas de Fourier después de la acumulación de 100 k scans.

Los desplazamientos químicos son dados de acuerdo con las normas IUPAC.

## **Resultados y Discusión**

### ***RMN del $^{95}\text{Mo}$***

Los espectros de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  para los molibdoteluratos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] se hicieron junto con los molibdatos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$  [10] y de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  [12] en  $\text{D}_2\text{O}$  y DMF tal como se pueden observar en las Figura 9-a y 9-b, respectivamente. Los desplazamientos químicos  $\delta$ , en ppm, están recogidos en la Tabla 2.

*molibdotelurato de pirazol**molibdotelurato de pirazol**molibdotelurarato de imidazol**molibdotelurarato de imidazol**molibdato de pirazol**molibdato de pirazol**molibdato de imidazol**D<sub>2</sub>O***FIGURA 9-a***molibdato de imidazol**DMF***FIGURA 9-b**

**Tabla 2** Valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^{95}\text{Mo}$ , para los molibdoteluratos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ , y para los molibdatos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$  y de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$

	$^{95}\text{Mo}$	
	$D_2O$	$DMF$
<b>COMPUESTOS</b>		
$[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1]	-1.4(35) 3.5(340)	124.5(180)
$[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ [1]	-5.0(400)	123.5(190)
$[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$ [10]	0.1(550)	124.2(200)
$[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$ [12]	8.2(580)	123.8(150)

En paréntesis se dan las  $w_{1/2}$  en Hz

De los datos mostrados en la Tabla 2 así como de la Figura 9-b, cuando se usa *el DMF como disolvente*, los desplazamientos químicos no están afectados por la presencia del átomo de telurio ni, en contraste con lo que ocurre en otros complejos de molibdeno [14], por diferencias en la coordinación. Como ha sido mostrado en la discusión de la difracción de rayos X, no existe interacción directa entre el átomo de nitrógeno de la base orgánica y el átomo de molibdeno en los molibdoteluratos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Capítulo I: pág. 26, Figura 8, pág. 28) y pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] (Capítulo I: pág. 26, Figuras 9 y 13, págs: 29 y 33, respectivamente), mientras que en los molibdatos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$  [10] y de pirazol

$[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  [12], dos átomos metálicos están enlazados al ligando a través de un átomo de nitrógeno.

El hecho que los valores obtenidos (Tabla 2), estén solo ligeramente protegidos cuando son comparados con el valor de 126.0 ppm, dado por Bank y colaboradores [15], para el anión  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{6-}$  en el mismo disolvente (DMF) con todos los átomos de oxígeno en una geometría octaédrica, pudiera ser indicativo de una disposición similar en los molibdoteluratos de  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y pirazol  $[\text{H}_2\text{piz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1]. Sin embargo, debemos tener en cuenta que el uso de las correlaciones de los desplazamientos químicos para asignar unidades estructurales, lo cual es aplicado a otros núcleos, debe usarse con precaución en la espectroscopía del  $^{95}\text{Mo}$  [15] hasta poder disponer de un mayor número de datos en la bibliografía.

En disolución acuosa, tal como se muestra en la Figura 9-a, las bandas son más anchas que en DMF (Figuras 9-b, Tabla 2), y el comportamiento no es homogéneo como es usual en este disolvente. Mientras en el molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1], molibdatos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$  [10] y de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  [12], solo una señal asignada para el compuesto, es observada, en el molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1], dos picos son identificados. El ancho, que aparece más desprotegido que en el molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1], es atribuido también al complejo. El estrecho, indica una mayor simetría alrededor del átomo metálico [15], junto con su localización, a  $-1.4$  ppm (Tabla 2), permite asignarlo a la presencia de especies

tetraédricas  $\text{MoO}_4^{2-}$  en disolución [15]. Esto fue confirmado cuando se añadieron unas gotas de una disolución de NaOH al tubo y el espectro fue medido de nuevo; desapareciendo la señal ancha, mientras, el pico a  $-1.4$  ppm permaneció. Este experimento también confirma que el molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] sufre, en alguna extensión, un proceso hidrolítico en disolución acuosa, que está ausente en los otros compuestos donde la naturaleza de esta señal no fue detectada. Este proceso hidrolítico para el molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] es debido a la diferencia de los valores de  $-\log K_a$  [9] entre el imidazol y el pirazol (pág. 4), y dan un valor de pH 5.6 para la disolución del molibdotelurato de imidazol, el cual es mayor que para el molibdotelurato de pirazol (2.7), (Capítulo I, pág. 1). Esto facilita los procesos hidrolíticos para el molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1], con la formación de especies tetraédricas, de la misma manera que si se adicionaran gotas de NaOH.

Cuando los datos de los molibdoteluratos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] son comparados con los molibdatos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$  [10] y de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  [12] (Tabla 2), lo siguiente puede ser establecido. La desprotección en el molibdato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  [12] con respecto al molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] podría ser atribuido, en primera instancia, a la presencia, en el  $[\text{H}_2\text{pyz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hpyz})_2]$  de interacciones Mo-N [12,15]. Sin embargo, en los derivados de imidazol, el efecto contrario es observado: el

molibdato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_4 \cdot [\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Himz})_2]$  [10] está protegido respecto al molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1].

Para los molibdoteluratos con 1-metil  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ , 2-metil  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], los espectros de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  y los valores de los desplazamientos químicos  $\delta$ , en ppm, junto con los valores de los pH de las disoluciones de los molibdoteluratos (Capítulo I, pág. 1), se muestran en la Tabla 3 y Figura 10, respectivamente.

**Tabla 3** Valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^{95}\text{Mo}$  con los valores de los pH de los molibdoteluratos de 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ , 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

<i>COMPUESTOS</i>	$^{95}\text{Mo}$	<i>pH</i>
1-metil-imidazol $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ [2]	4.3 (300) <sup>a</sup> -1.2 124.4 <sup>b</sup> (120)	5.2
2-metil-imidazol $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]	3.2 (350) -1.2	5.6
4-metil-imidazol $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ [2]	3.2 (310) -1.1	5.3

<sup>a</sup> representa la línea con  $w_{1/2}$  y <sup>b</sup> representa el dato obtenido en disolución de DMF

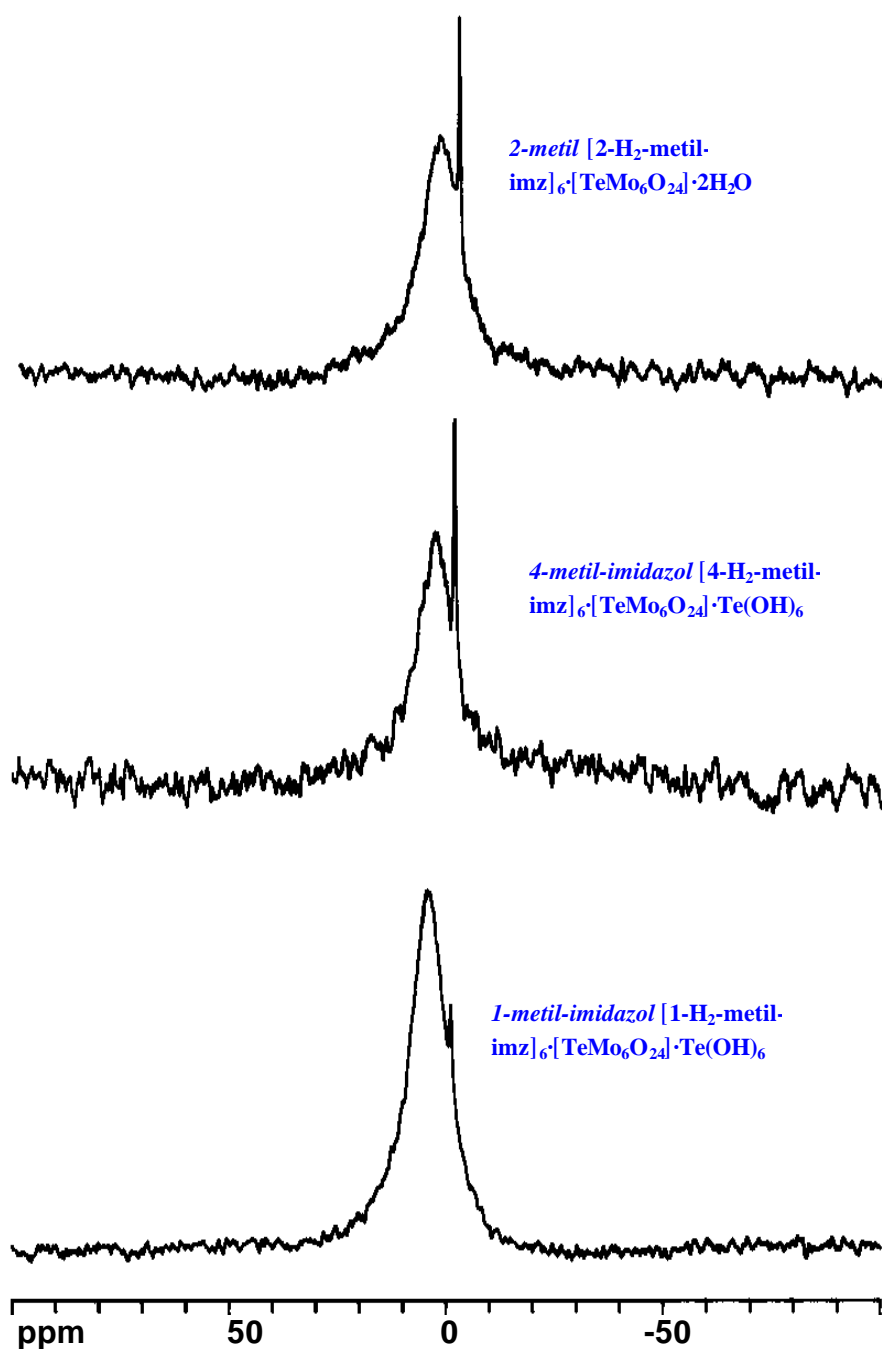


FIGURA 10

*Espectros de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  para los molibdoteluratos con 1-metil [1-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>, 2-metil [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O y 4-metil-imidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>.*



Como puede verse en la Tabla 3 y Figura 10, dos bandas están presentes, una ancha y otra aguda, tal como ocurría en el molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] (pág. 15), la ancha, es asignada al molibdeno de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ . Los desplazamientos químicos, muy similares al molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] (3.5, -1.4, Tabla 2, pág. 15), son indicativos que, como fue establecido en el estudio de difracción de rayos-X (Capítulo I: pág. 26, Figura 8, pág 28), no existe interacción entre los átomos de molibdeno y los átomos dadores de los ligandos. El pico agudo (1 ppm), es atribuido a la presencia de especies  $\text{MoO}_4^{2-}$  en disolución. Como ocurría, anteriormente, en el molibdotelurato de imidazol,  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1], estas especies  $\text{MoO}_4^{2-}$ , podrían ser generadas por una dependencia del pH en procesos hidrolíticos de los compuestos. Un experimento con el 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], fue hecho y los espectros de RMN del  $^{95}\text{Mo}$  fueron obtenidos a diferentes valores de pH. El análisis de los datos en la Tabla 3 y Figura 11, revelan claramente una relación directa entre los procesos hidrolíticos y los valores de pH. Mientras a bajos valores solo aparece la banda del complejo cuando el valor 5.39 es alcanzado aparece también el pico agudo atribuido a la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$  y la intensidad del pico se incrementa cuando el valor de pH = 7.0 es alcanzado. En el mismo experimento se establece, Tabla 4, la dependencia de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^{95}\text{Mo}$  y el pH.

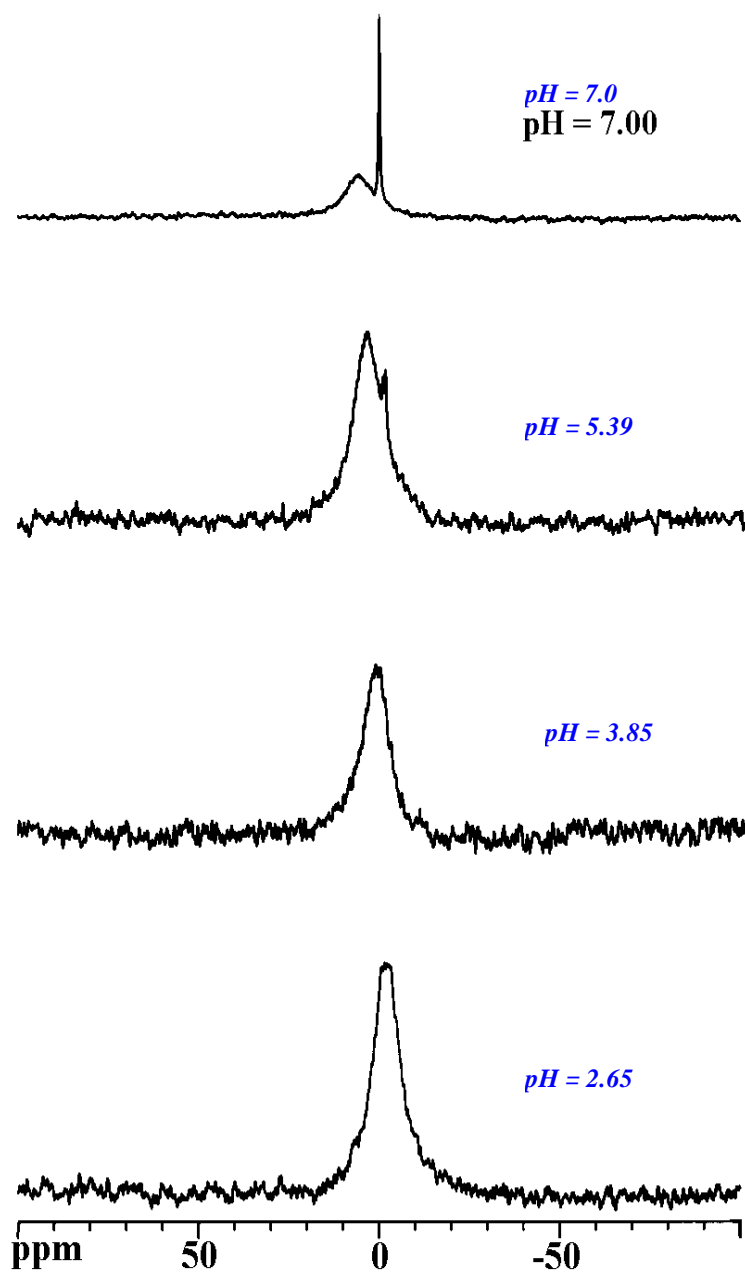


FIGURA 11

*Dependencia de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  con el pH en el molibdotelurato de 1-metilimidazol  $[\text{1-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  en  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$*

**Tabla 4.** Valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^{95}\text{Mo}$  en función del pH en el molibdotelurato de 1-metil-imidazol [1- $\text{H}_2$ -metil-imz] $_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

pH	$\delta^{95}\text{Mo}$	
2.65	-1.7	--
3.85	1.7	--
5.39	4.0	-1.0
7.00	5.4	-0.3

Debido a la baja solubilidad de los molibdoteluratos de 2-metil-imidazol [2- $\text{H}_2$ -metil-imz] $_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 4-metil-imidazol [4- $\text{H}_2$ -metil-imz] $_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2] en DMF, solo los datos del compuesto 1-metil-imidazol [1- $\text{H}_2$ -metil-imz] $_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2] pudieron ser obtenidos en este disolvente; la posición del pico, a 124.4 ppm (Tabla 3), está de acuerdo con el encontrado en el molibdotelurato de imidazol [ $\text{H}_2\text{imz}$ ] $_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] (124.5, Tabla 2, pág. 15) en compuestos similares y con el dado por Bank y colaboradores [15] para  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  donde el átomo de Mo está coordinado a átomos de oxígeno en una disposición octaédrica.

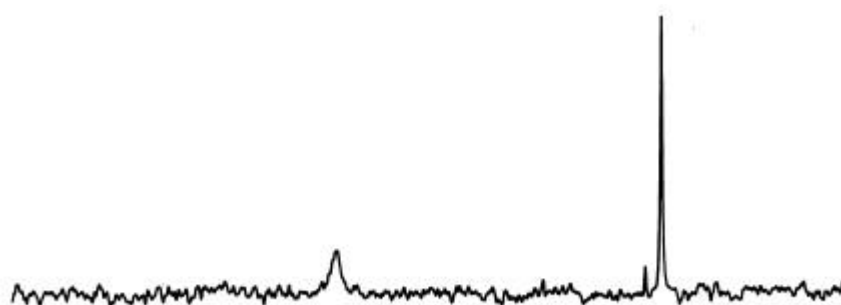
**RMN  $^{125}\text{Te}$** 

En la Tabla 5 se dan los valores de los desplazamientos químicos  $\delta$ , en ppm, del  $^{125}\text{Te}$  en agua deuterada, para los molibdoteluratos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1]. El espectro del molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] presenta un pico agudo, a 822.7 ppm (Figura 12), que debe corresponder a la especie aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ . Por otro lado, dos señales fueron identificadas en el molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] (Figura 12). La de campo bajo (816.9 ppm), fue también asignada a la especie aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  y está a campo más alto que el molibdotelurato de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] (Figura 12, Tabla 5). El pico dentro de las bajas frecuencias (713.6 ppm) es asignado a la molécula de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  [13] presente, como fue establecido en la discusión por difracción de rayos-X para la estructura del molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [1] (Capítulo I: pág. 26, Figuras 9 y 13, págs. 29 y 33, respectivamente ).

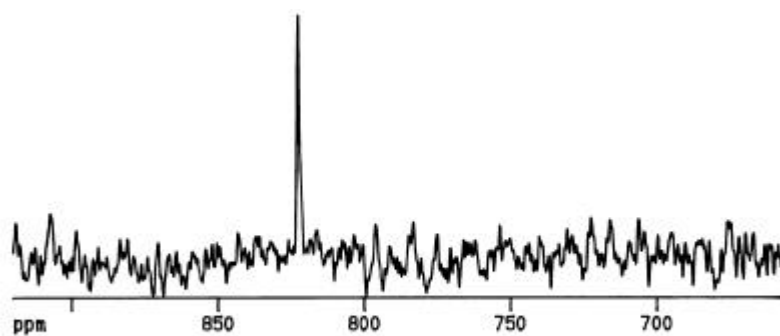
**Tabla 5** Valores de los desplazamientos químicos  $\delta$ , en ppm, del  $^{125}\text{Te}$ , en ppm, para los molibdoteluratos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

$^{125}\text{Te}$	
<i>COMPUESTOS</i>	<i>D<sub>2</sub>O</i>
$[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1]	822.7(150)
$[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ [1]	816.9(510) y 713.6(100)

En paréntesis se dan las  $w_{1/2}$  en Hz



*molibdotelurato de pirazol*



*molibdotelurato de imidazol*



*RMN de  $^{125}\text{Te}$ , en ppm, para los molibdoteluratos de pirazol*

*$[\text{H}_2\text{pyz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  e imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$*

**FIGURA 12**

En la Tabla 6 se dan los valores de los desplazamientos químicos  $\delta$ , en ppm, del  $^{125}\text{Te}$  para los molibdoteluratos de 1-metil-, 2-metil- y 4-metil-imidazol.

**Tabla 6** Valores de los desplazamientos químicos  $\delta$ , en ppm, del  $^{125}\text{Te}$  en ppm con los valores de los pH de los molibdoteluratos de 1-metil-imidazol [1-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>, 2-metil-imidazol [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O y 4-metil-imidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>

<i>COMPUESTOS</i>	$^{125}\text{Te}$	<i>pH</i>
1-metil-imidazol [1-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> [TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·Te(OH) <sub>6</sub> [2]	823.9 [100] <sup>a</sup> 719.9 [75] 714.4 [120]	5.2
2-metil-imidazol [2-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> [TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·2H <sub>2</sub> O [2]	825.2	5.6
4-metil-imidazol [4-H <sub>2</sub> -metil-imz] <sub>6</sub> [TeMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·Te(OH) <sub>6</sub> [2]	824.3 [100] 719.3 [20] 713.8 [69]	5.3

<sup>a</sup> representa los valores relativos de las integrales

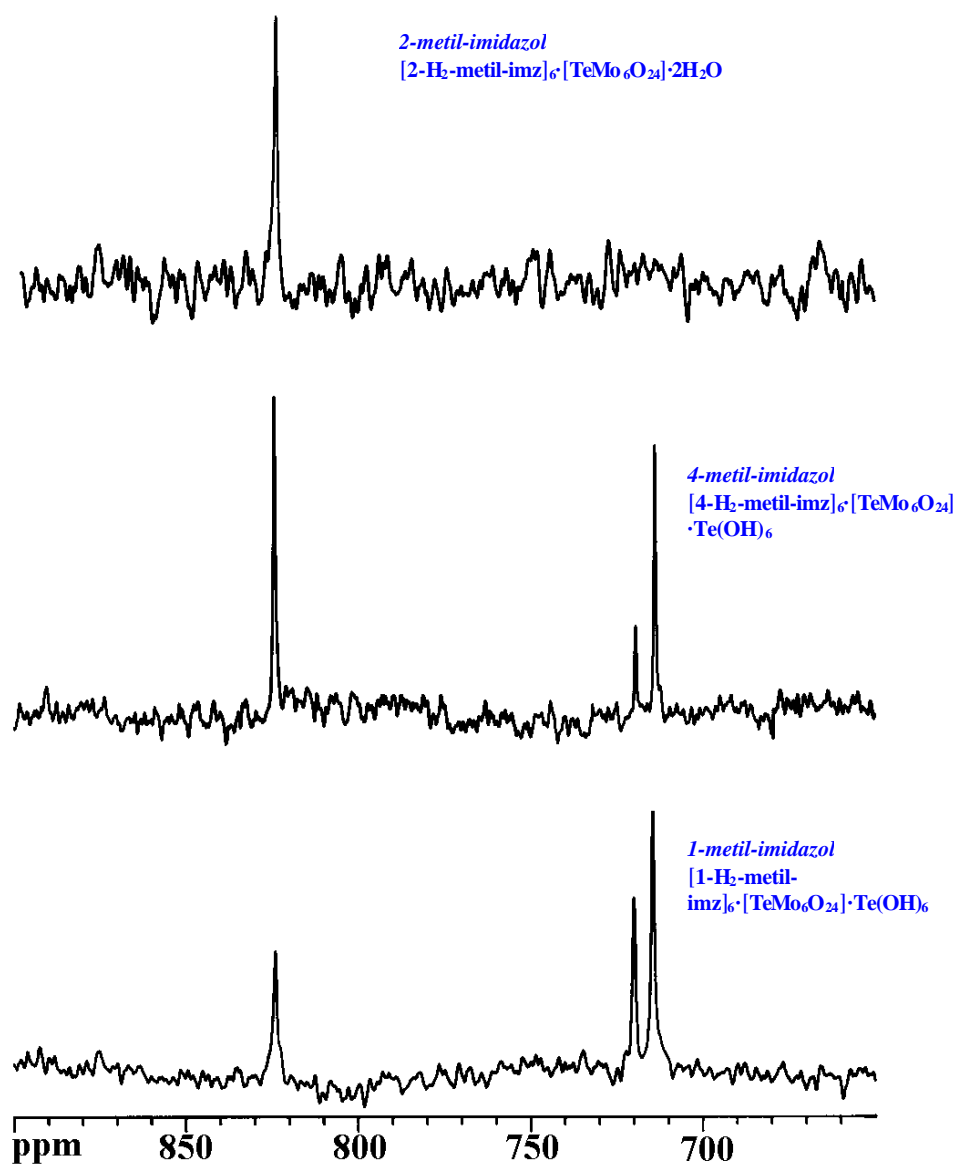


FIGURA 13

*Espectros de la RMN del <sup>125</sup>Te para los molibdoteluratos con 1-metil [1-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>, 2-metil [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O y 4-metil-imidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub> en H<sub>2</sub>O:D<sub>2</sub>O.*

Como puede ser observado en la Figura 13, los espectros de los molibdoteluratos de 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2] son muy similares y diferentes del molibdotelurato de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2]; para este compuesto la aparición de un solo pico (825.2 ppm, Tabla 6) es indicativo de la presencia en *disolución acuosa* de un solo átomo de telurio en el compuesto, de acuerdo con lo que ocurre en estado sólido como se encontró en el estudio de difracción de rayos-X (Capítulo I: pág. 27, Figura 10, pág. 30), siendo asignado este pico al átomo de telurio de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Por otro lado, para el 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2], tres picos son detectados; uno a campo bajo, con similares desplazamientos químicos, Tabla 6, (823.9 y 824.3 ppm, respectivamente), que como en el molibdotelurato de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2] (825.2 ppm, Tabla 6) es indicativo de la presencia en ambos compuestos del mismo ambiente coordinante para el átomo de telurio.

Los dos picos a bajas frecuencias (719.9, 714.4 y 719.3, 713.8, respectivamente, Tabla 6) pueden estar asociados con la presencia de especies  $\text{Te}(\text{OH})_6$  [13], como se describió en el estudio de difracción de rayos-X para el molibdotelurato de 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [2] (Capítulo I: Figuras 12 y 14, págs. 32 y 34, respectivamente). La existencia en



*disolución acuosa* de dos picos ligeramente diferentes en lugar de uno es indicativo de la existencia de dos diferentes entidades  $\text{Te(OH)}_6$ .

*Esta discrepancia entre el espectro esperado y el observado demuestra que al menos una de las entidades que contienen el átomo de Te no es totalmente estable en la disolución.*

Finalmente, la similitud de ambos espectros pone de manifiesto que la disposición estructural encontrada en estado sólido para el molibdotelurato de 4-metil-imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te(OH)}_6$  debe ser la misma que para el molibdotelurato de 1-metil-imidazol  $[\text{1-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te(OH)}_6$  [2].

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] P.A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, A. Sánchez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans and P. Gili, *Inorg. Chim. Acta*, en imprenta 1998.
- [2] P. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, S. Domínguez, J. M. Arrieta, E. R. Castellón, J. Jiménez-Jiménez C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans and P. Gili, enviado a publicación, 1998.
- [3] A. Yagasaki and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987, **60**, 763
- [4] H.T. Evans, *Acta Cryst.*, B30 (1974) 2095.
- [5] C. Robl and M. Frost, *Z. Naturforsch.*, 48B (1993) 404.
- [6] C. Robl and M. Frost, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1137.
- [7] C. Robl and M. Frost, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1834.
- [8] C. Robl and M. Frost, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1624.
- [9] A. E. Martell and M.R. Smith, *Critical Stability Constants*. Plenum Press, New York and London, Vol. 5, 1982. *First Supplement*, pp. 203 and 207.
- [10] P. Martín-Zarza, J. M. Arrieta, M.C. Muñoz-Roca and P. Gili, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 1551.
- [11] E. Pretsch, R. Clerc, J. Seibl and W. Simon, *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos* Edited by Alhambra, Spain, 1980. p. 157.
- [12] P. Gili, P. Martín-Zarza, G. Martín-Reyes, J.M. Arrieta and G. Madariaga, *Polyhedron*, 11 (1992) 115.
- [13] R. K. Harris and B. E. Mann, *RMN and the Periodic Table*, Academic Press Inc., London, 1978.

[14] K. Unoura, R. Kikuchi, A. Nagasawa, Y. Kato and Y. Fukuda, *Inorg. Chim. Acta*, 228 (1995) 89.

[15] S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubieta and P.D. Ellis, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3535.

**Síntesis:**

Igual que para la síntesis de los molibdoteluratos (Capítulo I), todos los reactivos usados fueron comerciales y sin necesidad de ningún tipo de purificación.

La síntesis de estos compuestos consiste en: a una suspensión acuosa de óxido de wolframio (VI) (12.5 mmoles), ácido telúrico (10 mmoles), 20 y 17 mmoles para el imidazol y el 4-metil-imidazol, respectivamente, en un volumen total de 1100 ml de agua destilada, llevadas a reflujo durante seis horas tras las cuales, la disolución es completa, originando disoluciones transparentes de pH = 7.5 para el imidazol y 7.1 para el 4-metil-imidazol. Posteriormente, estas disoluciones, son concentradas en rotavapor disminuyendo el volumen hasta 300 ml. Las disoluciones son transferidas a cristalizadores donde por evaporación (a la temperatura ambiente) hasta unos 250-200 ml para el compuesto de imidazol y hasta 150-100 ml para el compuesto de 4-metil-imidazol, donde se obtienen cristales de buena calidad para la difracción de rayos-X de los correspondientes compuestos.

**Análisis elemental de los productos:**

Se realizaron los análisis elementales para los compuestos descritos, en un analizador elemental automático EA 1108 CHNS-O. Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 1, junto con los valores calculados teóricamente para las fórmulas empíricas propuestas a continuación, observándose una buena concordancia entre ellos.

IMIDAZOL:  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2 \cdot (\text{Himz})$

4-METIL-IMIDAZOL:  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

**TABLA 1**

Porcentajes Teóricos (T) y Experimentales (E) de los elementos

COMPUESTO	M (g/mol)	% C		% H		% N	
		T	E	T	E	T	E
IMIDAZOL	2164.4	13.30	13.18	1.75	1.82	10.35	10.28
4-METIL-IMZ	2342.0	12.30	12.23	2.05	1.98	7.17	7.10

### **Caracterización estructural de los compuestos:**

Se procedió al análisis por difracción de rayos-X sobre monocristal de los dos compuestos.

#### **Difracción de rayos-X en monocristal**

Para los estudios de difracción por rayos-X se seleccionaron cristales transparentes de dimensiones 0.40 x 0.35 x 0.25 y 0.7 x 0.5 x 0.4 mm para los compuestos  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2 \cdot (\text{Himz})$  y  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ , respectivamente.

Las intensidades han sido medidas en un Difractómetro automático de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD-4, a la temperatura de 25 °C y utilizando un monocromador de cristal de grafito con radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y con un registrador que emplea la técnica  $\omega$ -2 $\theta$  scan.

Los parámetros de la celda elemental fueron obtenidos sobre 25 reflexiones en el rango  $6 < \theta < 18^\circ$ , que después de sus refinamientos por mínimos cuadrados, y a la vista de los datos disponibles tanto de la masa molecular como de la densidad, indican para todos los compuestos la existencia de dos moléculas por celdilla unidad para el compuesto de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2 \cdot (\text{Himz})$  y de cuatro en el caso del 4-metil imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ .

Del total de reflexiones medidas sólo fueron consideradas las pertenecientes a  $[I \geq 2 \sigma(I)]$ , que fueron refinadas mediante factores de corrección de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

Todos los datos cristalográficos y de refinamiento para todos los compuestos se recogen en la Tabla 2.

Las estructuras han sido resueltas por métodos directos, SHELXS86 [1].

Las posiciones de los átomos (excepto hidrógenos) fueron localizadas aplicando el método de Patterson así como síntesis sucesivas de Fourier [2]. Las estructuras, fueron posteriormente, refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa usando el SHELXL93 [3], con parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos, excepto los de hidrógeno, para minimizar la función  $\sum \omega \Delta F^2$ . Los factores de dispersión fueron tomados de las Tablas Internacionales [4].

Los átomos de hidrógeno fueron localizados después de refinamientos anisotrópicos. Al final de los procesos de refinamiento por mínimos cuadrados se han obtenido los distintos valores de los índices R y  $R_w$  con los valores de los distintos esquemas de pesadas  $\omega$  para los compuestos tal y como se recogen en la Tabla 2. Las distancias y ángulos seleccionados para estos compuestos se encuentran en la Tabla 3.

Todos los datos cristalográficos se recogen en el Apéndice III.

Los programas usados para distancias de enlaces, ángulos de enlace y de torsión, planos y ángulos diedros fueron calculados con el programa PARST95 [5], mientras, los dibujos gráficos fueron obtenidos usando el programa ORTEP II [6].



**TABLA 2**

Datos cristalográficos para los compuestos de imidazol  $[H_2\text{imz}]_6 \cdot [TeW_6O_{24}] \cdot 2 \cdot (H\text{imz})$   
y 4-metil-imidazol  $[4\text{-}H_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [TeW_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$

	imidazol	4-metil-imidazol
Fórmula	$C_{24}H_{38}W_6N_{16}O_{24}Te$	$C_{24}H_{48}W_6N_{12}O_{30}Te_2$
M	2164.4	2342.0
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	Cm	C2/c
Dimensiones celda unidad		
a (Å)	9.776(2)	17.705(7)
b (Å)	21.702(3)	21.672(4)
c (Å)	11.134(1)	13.996(3)
$\beta$ (°)	98.89(2)	108.19(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2333.8(6)	5101.9(25)
Z	2	4
Densidad (obs) (g cm <sup>-3</sup> )	3.061	3.043
Coefficiente absorción (mm <sup>-1</sup> )	5.438	4.695
F(000)	1936	4232
Rango índices	-13 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 30 -4 ≤ l ≤ 15	-24 ≤ h ≤ 23 -2 ≤ k ≤ 30 -3 ≤ l ≤ 19
Reflecciones recogidas	3490	7452
Independientes	3490	5436
Reflecciones observadas	[R(INT) = 0.024] 2961 [I ≥ 2σ(I)]	[R(INT) = 0.063] 3917 [I ≥ 2σ(I)]
Nº parámetros refinados	194	328
Bonanza de ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.059	1.151
Índice de R final <sup>a,b</sup>	R1 = 0.060 wR2 = 0.156 <sup>2</sup>	R1 = 0.077 wR2 = 0.229 <sup>4</sup>
Índice de R (todos los datos)	R1 = 0.0749 wR2 = 0.1659	R1 = 0.1113 wR2 = 0.2717
Difracción residual ( e Å <sup>-3</sup> )	1.25 <sup>**</sup> 4, -0.973	0.965, -0.807

$$^a R = \sum | |F_o| - |F_d| | / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = \{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

$$^1 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + (0.1215P)^2 + 22.6159 P ]$$

$$^2 w = 1 / [ \sigma^2 (F_o^2) + (0.1527P)^2 + 23.1451P ]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3 \text{ para todos los compuestos}$$

\*\*a menos de 1 Å de las posiciones de los átomos de Te y Mo

TABLA 3

Distancias de enlaces ( Å ) y ángulos de enlaces ( ° ) para los compuestos imidazol  
 $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2 (\text{Himz})$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

$[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$

Te(1)-O(5)	1.948(6)	N(2)-C(1)	1.340(6)	O(5)-W(2)-O(9)	161.2(2)
Te(1)-O(6a)	1.932(3)	N(2)-C(3)	1.384(7)	O(1)-W(2)-O(9)	96.7(2)
W(1)-O(1)	1.919(6)	N(3)-C(4)	1.284(6)	O(1)-W(2)-O(5)	73.1(2)
W(1)-O(2)	1.919(3)	N(3)-C(6)	1.323(5)	Te(1)-O(5)-W(1)	101.8(2)
W(1)-O(3)	1.720(3)	N(4)-C(4)	1.336(5)	Te(1)-O(5)-W(2)	101.5(2)
W(1)-O(4)	1.741(6)	N(5)-C(7)	1.309(6)	W(1)-O(1)-W(2)	117.0(2)
W(1)-O(5)	2.275(4)	C(2)-C(3)	1.316(6)	W(1)-O(5)-W(2)	92.3(1)
W(1)-O(6a)	2.282(6)	C(8)-C(9)	1.381(4)	C(1)-N(1)-C(2)	107.1(4)
W(2)-O(1)	1.951(4)	O(5)-Te(1)-O(6)	94.5(1)	C(1)-N(2)-C(3)	107.2(4)
W(2)-O(5)	2.300(6)	O(4)-W(1)-O(5)	92.9(2)	N(1)-C(1)-N(2)	109.9(4)
W(2)-O(10)	1.728(6)	O(3)-W(1)-O(5)	160.9(2)	N(1)-C(2)-C(3)	109.8(4)
N(1)-C(1)	1.300(5)	O(3)-W(1)-O(4)	105.0(2)	N(3)-C(6)-C(5)	109.3(2)
N(1)-C(2)	1.366(6)	O(1)-W(1)-O(2)	152.6(1)	N(5)-C(8)-C(9)	104.0(3)

a -x, -y, -z

$[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Te(1)-O(5)	1.915(5)	W(3)-O(2a)	1.912(5)	Te(1)-O(5)-W(2)	101.6(2)
Te(1)-O(6)	1.913(5)	W(3)-O(6)	2.263(6)	Te(1)-O(6)-W(3)	103.2(2)
Te(1)-O(7)	1.936(6)	W(3)-O(7)	2.302(5)	W(1)-O(1)-W(2)	116.5(4)
Te(2)-O(13)	1.912(8)	W(3)-O(8)	1.907(5)	W(1)-O(5)-W(2)	92.1(2)
Te(2)-O(14)	1.885(8)	W(3)-O(11)	1.722(5)	W(2)-O(7)-W(3)	91.6(1)
Te(2)-O(15)	1.855(4)	W(2)-O(12)	1.727(6)	W(2)-O(8)-W(3)	116.3(3)
Te(2)-O(16)	1.908(4)	O(5)-Te(1)-O(7)	86.2(3)	N(1)-C(1)	1.353(6)
Te(2)-O(17)	1.908(6)	O(5)-Te(1)-O(6)	95.3(2)	N(1)-C(4)	1.366(8)
Te(2)-O(18)	1.929(6)	O(17)-Te(2)-O(18)	51.8(2)	N(2)-C(1)	1.304(7)
W(1)-O(1)	1.940(8)	O(16)-Te(2)-O(17)	113.6(2)	N(3)-C(5)	1.303(9)
W(1)-O(2)	1.938(8)	O(15)-Te(2)-O(18)	114.6(2)	N(3)-C(8)	1.344(8)
W(1)-O(3)	1.740(5)	O(4)-W(1)-O(5)	94.3(2)	N(4)-C(5)	1.423(6)
W(1)-O(4)	1.729(5)	O(3)-W(1)-O(5)	159.8(2)	N(4)-C(6)	1.318(9)
W(1)-O(5)	2.252(6)	O(3)-W(1)-O(4)	105.1(3)	C(2)-C(3)	1.513(7)
W(1)-O(6a)	2.287(4)	O(9)-W(2)-O(10)	105.0(2)	C(2)-C(4)	1.326(6)
W(2)-O(1)	1.918(6)	O(8)-W(2)-O(10)	97.8(2)	C(1)-N(1)-C(4)	107.1(4)
W(2)-O(5)	2.303(8)	O(5)-W(2)-O(9)	159.7(2)	C(1)-N(2)-C(2)	105.2(4)
W(2)-O(7)	2.274(5)	O(7)-W(3)-O(12)	92.5(2)	N(1)-C(1)-N(2)	111.3(5)
W(2)-O(8)	1.955(6)	O(7)-W(3)-O(11)	161.3(3)	N(2)-C(2)-C(4)	108.9(5)
W(2)-O(9)	1.735(7)	O(6)-W(3)-O(12)	160.4(2)	N(2)-C(2)-C(3)	118.4(4)
W(2)-O(10)	1.700(5)	Te(1)-O(5)-W(1)	103.7(2)	N(3)-C(8)-C(6)	102.5(5)

a = 1/2 - x, 1/2 - y, -z + 1

### **Descripción de las estructuras**

Las estructuras consisten, al igual que los molibdoteluratos (Capítulo I, pág. 11), en unidades catiónicas (bases orgánicas) enlazadas por puentes de hidrógeno a las unidades aniónicas  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Una perspectiva de la unidad aniónica con los átomos numerados, se muestra en la Figura 1. Al igual que en los molibdoteluratos, en la unidad aniónica  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  los átomos de Te y de W están formados por un paquete de octaedros distorsionados. Las unidades octaédricas  $\text{TeO}_6$  están rodeadas por otras seis unidades octaédricas  $\text{WO}_6$ , dando lugar a la unidad planar  $\text{Te}(1)\text{W}_6$  (Figura 4, pág. 12, Capítulo I).

En el compuesto de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$  (Figura 2) los átomos C(5)-C(6) están sobre un plano de simetría perpendicular al eje b ( $xyz \rightarrow x -y z$ ) mientras que el átomo de W(2) está sobre un plano de simetría paralelo al eje b ( $xyz \rightarrow -x y -z$ ).

Para el compuesto de 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  (Figura 3), la unidad  $\text{Te}(\text{OH})_6$  está sobre un eje de simetría (Figura 3).

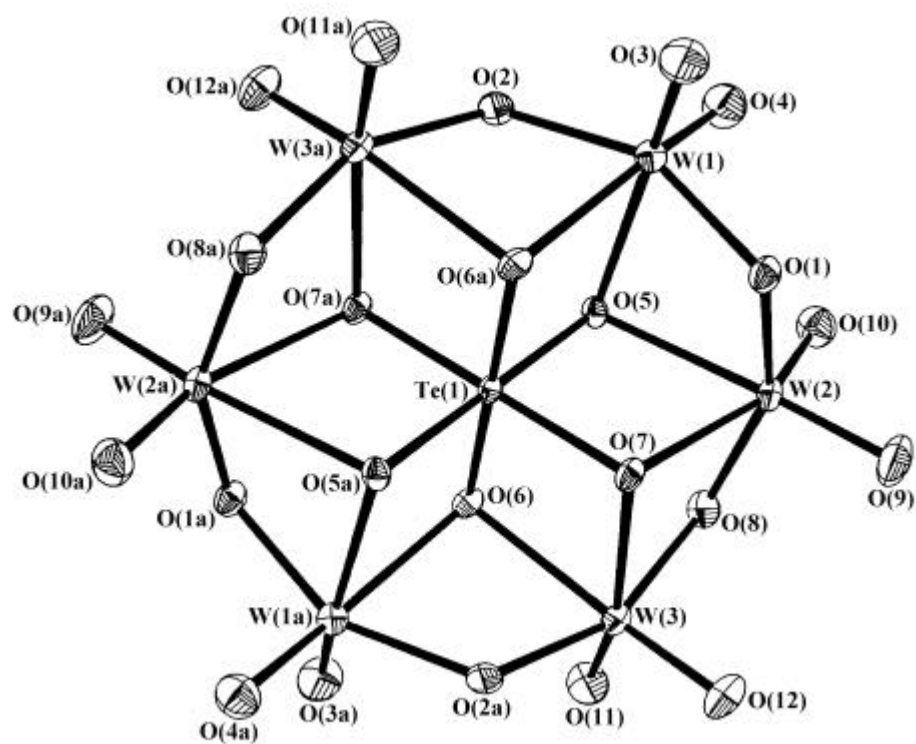


FIGURA 1

*Estructura molecular del anión  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$*

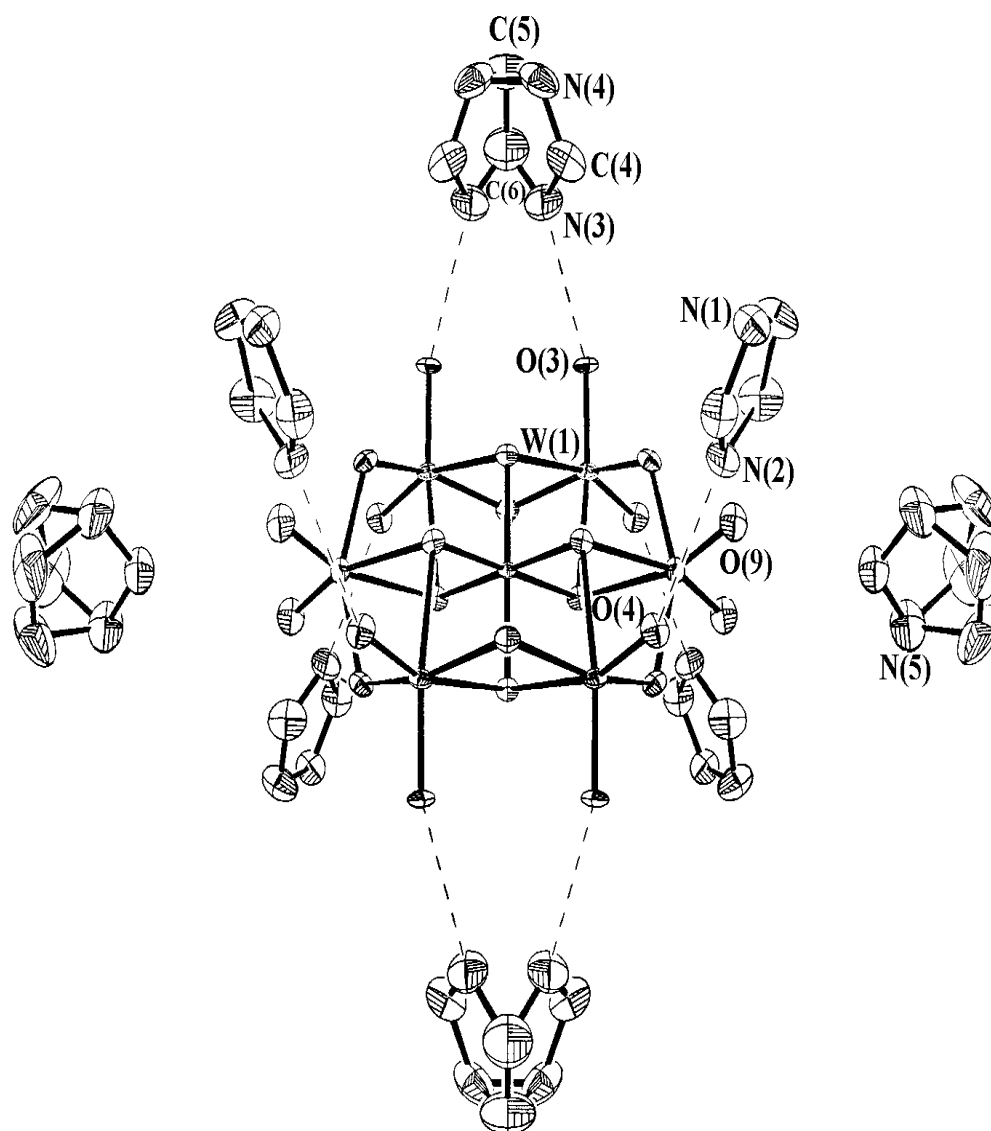


FIGURA 2

*Estructura molecular para el compuesto*



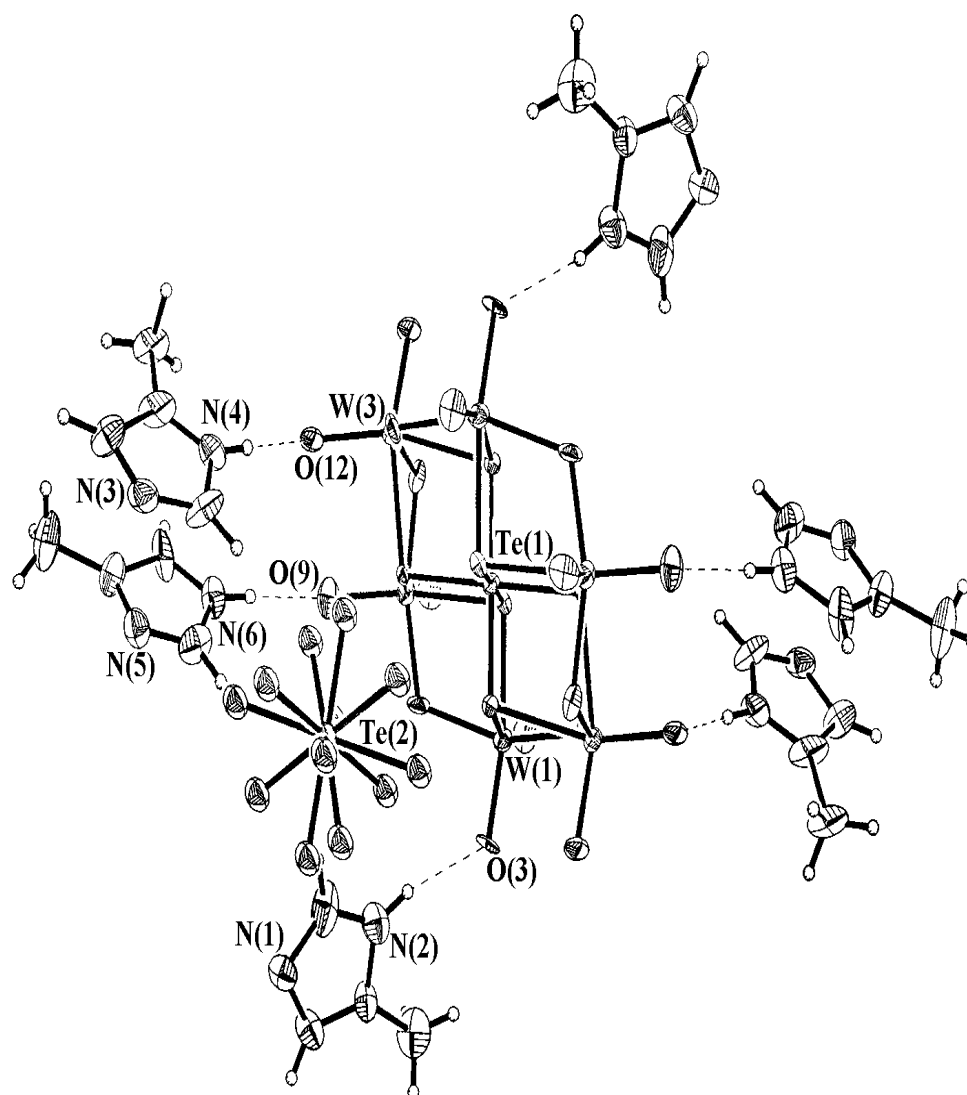


FIGURA 3

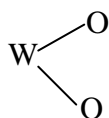
*Estructura molecular para el compuesto*

$[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

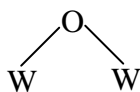
Las desviaciones de los átomos: Te(1), W(1), W(2), W(3), W(1a), W(2a) y W(3a), desde el mejor plano obtenido por mínimos cuadrados son: 0.005(1), -0.008(1), -0.008(1), 0.008(1), -0.008(1), -0.008(1) y -0.008(1) para el compuesto de 4-metilimidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>.

Los seis átomos de W forman un hexágono alrededor del átomo de Te dándole una simetría al anión aproximadamente del tipo D<sub>3d</sub>.

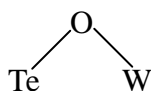
En este anión se encuentran los enlaces: W-O, W-W y W-Te:



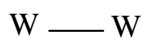
distancias entre  $1.700(4) \leq d (\text{Å}) \leq 1.741(6)$



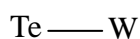
distancias entre  $1.919(3) \leq d (\text{Å}) \leq 1.955(6)$



distancias entre  $1.913(5) \leq d (\text{Å}) \leq 1.948(6)$



distancias entre  $3.281(1) \leq d (\text{Å}) \leq 3.299(7)$



distancias entre  $3.279(9) \leq d (\text{Å}) \leq 3.296(6)$

Estos valores son similares al hexawolframototeturato de sodio  $\text{Na}_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  [7] y al hexawolframomanganato doble de sodio y potasio  $\text{Na}_2\text{K}_6 \cdot [\text{MnW}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [8], pues el anión centrosimétrico  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  es isoestructural ( $D_{3d}$ ). Este hecho, hace que las distancias de enlaces también sean similares con los hexamolibdoteluratos (Capítulo I, pág. 13).

Hemos calculado el grado de distorsión de los octaedros  $\text{TeO}_6$  y  $\text{WO}_6$  usando las ecuaciones [9] (Capítulo I, pág. 14).

Los valores obtenidos de  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  y  $\Delta \alpha$  se encuentran resumidos en la Tabla 4.

También, se han calculado, las fuerzas de enlaces  $s$ , de las interacciones W-O para los octaedros  $\text{WO}_6$  usando las ecuaciones [10-14]:  $s = (d/1.904)^{-6.0}$  para el caso del wolframio. Para el caso de las interacciones Te-O la ecuación [10]  $s = (d/1.911)^{-7.0}$  siendo  $d$  las distancias de enlace individuales W-O y Te-O respectivamente. Análogamente, y para el caso de las interacciones W-O hemos calculado las fuerzas de enlaces  $s'$  usando la ecuación [9,15]:  $\log s' = (d_1 - d) / B$  de donde  $d_1 = 1.9144 \text{ \AA}$  y  $B = 0.953$ . Por último, y teniendo los valores de  $s'$  se han calculado los valores de las cargas unidad c.u. para los átomos de oxígenos en el octaedro  $\text{WO}_6$  usando la ecuación [9,16]:  $\text{c.u.} = s'^{-2}$ .



TABLA 4

Valores de la distorsión ( $\times 10^4$ ) de los octaedros  $WO_6$  y  $TeO_6$  para los compuestos  $[H_2imz]_6 [TeW_6O_{24}] \cdot 2(Himz)$  y  $[4-H_2-metil-imz]_6 [TeW_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$

$[H_2imz]_6 [TeW_6O_{24}] \cdot 2(Himz)$				$[4-H_2-metil-imz]_6 [TeW_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6$			
Atomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$	Atomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$
Te(1)	0.15	0.01	0.0	Te(1)	0.3	19.7	0.0
W(1)	132.4	19.5	151.1	Te(2)	-----	-----	-----
W(2)	139.5	27.0	148.3	W(1)	124.1	20.5	161.3
W(3)	132.4	19.5	151.1	W(2)	141.5	18.54	156.7
				W(3)	138.8	21.1	155.0

Se observa que el compuesto de wolframotelurato de imidazol  $[H_2imz]_6 [TeW_6O_{24}] \cdot 2(2-Himz)$  es menos distorsionado que el molibdotelurato de imidazol  $(H_2imz)_6 [TeMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$  (Capítulo I, Tabla 7, pág. 16) probablemente debido a que las moléculas de solvato de imidazol (*en otra esfera de coordinación*) no influyen en la distorsión de  $\Delta l$  y  $\Delta \alpha$ , y solo en  $\Delta e$  para el W(2). Respecto al molibdotelurato de 2-metil-imidazol  $[2-H_2-metil-imz]_6 [TeMo_6O_{24}] \cdot 2(2-Hmetil-imz) \cdot 2H_2O$  (Capítulo I, Tabla 8, pág. 16) se observa que éste es más distorsionado que el wolframotelurato de imidazol probablemente debido al grupo metilo que influye en la distorsión.

Respecto al wolframotelurato de 4-metil-imidazol, las distorsiones son ligeramente inferiores al, molibdotelurato de 4-metil-imidazol (Capítulo I, Tabla 8, pág. 16:  $\Delta l = 145.5$ ,  $\Delta\alpha = 15.9$  y  $\Delta e = 162.7$ ) lo que está de acuerdo con los rangos de las distancias de enlaces Mo-O (1.706(4) – 2.313(3) Å) (Capítulo I, Tabla 5, pág. 10) y W-O (1.722(5) – 2.303(8) Å) (Tabla 3).

De los valores de:  $s$ ,  $s'$ ,  $\Sigma s$ ,  $\Sigma s'$  y c. u. obtenidos, y tal como se observa en la Tabla 5, se concluye:

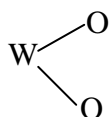
**1)-** las fuerzas de enlaces  $\Sigma s$  y  $\Sigma s'$  de los átomos de molibdeno en las unidades octaédricas  $WO_6$ , están comprendidos entre los valores:  $5.950 \leq \Sigma s \leq 6.263$  y  $5.756 \leq \Sigma s' \leq 6.040$ , respectivamente.

**2)-** las fuerzas de enlaces  $\Sigma s$ , para las unidades octaédricas  $Te(1)O_6$ , están comprendidos entre los valores:  $5.384 \leq \Sigma s \leq 5.782$ .

**3)-** las fuerzas de enlaces  $\Sigma s$ , para las unidades octaédricas  $Te(2)O_6$ ,  $\Sigma s = 6.286$ .

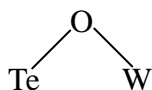
Teniendo en cuenta los valores de  $\Sigma s$ , y  $\Sigma s'$  podemos concluir:

**a)-** los mayores valores de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones W-O corresponden a los enlaces del tipo terminal:



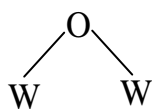
lo que implica que tengan los menores valores de la carga unidad (c.u.).

b)- los valores más bajos de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones W-O corresponden a los enlaces de tipo puente:



implicando que tengan los valores más altos de la carga unidad (c.u.), lo que hace que desde un punto de vista de las propiedades protón-aceptor, esos átomos de oxígeno tenderán a formar enlaces de hidrógeno fuertes.

c)- los valores intermedios de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones Mo-O corresponden a los enlaces de tipo



puente:

lo que implica que tengan valores intermedios de carga unidad (c.u.).

De los valores de las fuerzas de enlace  $s$  y  $s'$  comprendidos entre 0.319 – 0.355 para  $s$  y 0.418 – 0.430 para  $s'$  podemos observar la existencia de interacciones covalentes en los enlaces W-O, tal como existían en los enlaces Mo-O (Capítulo I, pág. 23)

TABLA 5

Distancias de enlaces (  $d / \text{Å}$  ), fuerzas de enlaces (  $s$  and  $s'$  ) para W-O, (  $s$  ) para Te-O y valores de c.u. para los átomos de oxígeno en el octaedro  $\text{WO}_6$  para los compuestos  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$  y  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

Distancias de enlaces	$d/\text{Å}$	$s$	$s'$	c.u.	Distancias de enlaces	$d/\text{Å}$	$s$	$s'$	c.u.
-----------------------	--------------	-----	------	------	-----------------------	--------------	-----	------	------

$[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$

W(1)-O(1)	1.919	0.954	0.989	-1.011	W(2)-O(1)	1.951	0.864	0.916	-1.084
W(1)-O(2)	1.919	0.954	0.989	-1.011	W(2)-O(5)	2.300	0.322	0.393	-1.607
W(1)-O(3)	1.720	1.720	1.599	-0.401	W(2)-O(10)	1.728	1.789	1.569	-0.431
W(1)-O(4)	1.741	1.711	1.633	-0.367	$\Sigma s, \Sigma s'$		5.950	5.756	
W(1)-O(5)	2.275	0.344	0.418	-1.582	Te(1)-O(5)	1.948	0.874		
W(1)-O(6a)	2.282	0.337	0.411	-1.589	Te(1)-O(6a)	1.932	0.926		
$\Sigma s, \Sigma s'$		6.020	6.040		$\Sigma s$		5.348		

$[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

W(1)-O(1)	1.940	0.894	0.940	-1.060	W(3)-O(2a)	1.912	0.975	1.006	-0.994
W(1)-O(2)	1.938	0.899	0.944	-1.056	W(3)-O(6)	2.263	0.355	0.430	-1.569
W(1)-O(3)	1.740	1.717	1.524	-0.476	W(3)-O(7)	2.302	0.320	0.393	-1.607
W(1)-O(4)	1.729	1.783	1.565	-0.435	W(3)-O(8)	1.907	0.990	1.018	-0.982
W(1)-O(5)	2.252	0.365	0.442	-1.558	W(3)-O(11)	1.722	1.827	1.592	-0.408
W(1)-O(6a)	2.287	0.333	0.406	-1.593	W(3)-O(12)	1.727	1.796	1.572	-0.427
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.991	5.821		$\Sigma s, \Sigma s'$		6.263	6.011	
W(2)-O(1)	1.918	0.957	0.991	-1.009	Te(1)-O(5)	1.915	0.985		
W(2)-O(5)	2.303	0.319	0.391	-1.609	Te(1)-O(6a)	1.913	0.993		
W(2)-O(7)	2.274	0.344	0.420	-1.580	Te(1)-O(7a)	1.936	0.913		
W(2)-O(8)	1.955	0.853	0.906	-1.094	$\Sigma s$		5.782		
W(2)-O(9)	1.735	1.747	1.542	-0.457	Te(2)-O(13)	1.912	0.996		
Wo(2)-O(10)	1.700	1.974	1.679	-0.321	Te(2)-O(14)	1.885	1.101		
$\Sigma s, \Sigma s'$		6.194	5.929		Te(2)-O(15)	1.855	1.231		
					Te(2)-O(16)	1.908	1.011		
					Te(2)-O(17)	1.908	1.011		
					Te(2)-O(18)	1.929	0.936		
					$\Sigma s$		6.286		

En los dos compuestos, los cationes orgánicos son enlazados por puentes de hidrógeno, a los átomos de oxígeno del anión ( $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ ) con carga unidad (c.u.) más negativa, tal como se puede observar en las Tablas 5 y 6 así como en las Figuras 2 y 3.

Las interacciones existentes en el wolframotelurato de imidazol son: N(3)-H...O(3) 2.707(4) y N(2)-H...O(4) 2.817(5) Å (Figura 2), siendo similares al molibdotelurato de imidazol  $(\text{H}_2\text{imz})_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Capítulo I, Tabla 12, pág 26). Las moléculas de imidazol como solvato, son enlazadas a la unidad aniónica  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  a través de enlaces por puentes de hidrógeno (N(5)-H...O(1) 2.696(6) Å ( $x+1/2, -y+1/2, +z$ )), tal como puede ser observado en la Figura 2, y que está de acuerdo con el valor de la carga unidad, relativamente alta (c.u = -1.011) de este átomo de oxígeno (Tabla 5), valor que justifica la formación de enlaces por puentes de hidrógeno. Comparando este compuesto con el molibdotelurato de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , las moléculas de solvato de 2-metil-imidazol, no se enlazan a la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  sino a moléculas 2-metil-imidazol por enlaces N(1b)-H...N(1c) (Capítulo I, Tabla 13, pág. 27), lo que se justificaría por el grupo metilo que haría un efecto inductivo facilitando estas interacciones.

Para el wolframotelurato de 4-metil-imidazol las interacciones por enlaces por puentes de hidrógeno se recogen en la Figura 3 y Tabla 6. En este compuesto, al igual que en el molibdotelurato de 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  (Capítulo I, Figura 12, pág. 32), las interacciones N-H...O, tienen lugar sin necesidad de que el valor de la c.u. de los oxígenos sean

altamente negativas (Tabla 5), lo que se justificaría por la posición del grupo metilo, tal como se expuso en el Capítulo I, pág. 24. Este hecho, puede provocar también, que las unidades  $\text{Te}(\text{OH})_6$  se unan al catión por enlaces  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  (Figura 3, Tabla 6).

Análogamente como en el caso de los molibdoteluratos (Capítulo I, pág. 24), existen en este compuesto, enlaces relativamente cortos:  $3.227(0) \leq \text{C-H}\cdots\text{O} \leq 3.400(0) \text{ \AA}$ , entre los átomos de oxígeno de las unidades aniónicas y los átomos de carbono de las unidades catiónicas los cuales, no deben considerarse enlaces de hidrógeno como tales, sino enlaces en los que existe un cierto grado de polarización entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno [17-19].

TABLA 6

Distancias de enlaces de hidrógeno ( Å ) para el compuesto [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·Te(OH)<sub>6</sub>

interacciones	simetrías	distancias
<b>catión – anión</b>		
N(2)···O(3)	+x-1/2,+y-1/2,+z	2.748(7)
N(4)···O(12)	-x+1/2,+y-1/2,-z+3/2	2.759(7)
N(6)···O(9)	-x+1,+y,-z+1/2	2.722(9)
<b>Te(OH)<sub>6</sub> – anión</b>		
C(1)···O(13)	+x-1/2,+y-1/2,+z	3.053(0)
C(1)···O(13)	-x+1/2,+y-1/2,-z+3/2	2.593(6)
C(1)···O(18)	-x+1/2,+y-1/2,-z+3/2	3.253(8)
C(5)···O(15)	-x+1,+y,-z+3/2	3.060(0)
C(5)···O(14)	-x+1,+y,-z+3/2	2.269(0)
C(9)···O(15)	-x+1,+y,-z+1/2	3.003(9)
C(9)···O(17)	+x,+y,+z-1	3.002(7)

siendo el catión : [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sup>6+</sup> y el anión es: [TeW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>

## **Espectros Infrarrojos**

Los espectros infrarrojos fueron realizados en el rango  $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR 1760 XTIR, dispersando las muestras en KBr.

La discusión de los espectros infrarrojos de estos compuestos se basa en el estudio comparativo con los molibdoteluratos y a su vez con el molibdoiodato de potasio [20,21]  $\text{K}_5 \cdot [\text{IMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donde el anión molibdoiodato  $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  posee una simetría tipo  $D_{3d}$ , al igual que el anión isoestructural  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ . Para este tipo de simetría existen tres frecuencias activas en el Raman y otras tres activas en el IR:  $A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$  siendo:  $A_{2u}$  y  $E_u$  activas en el IR. En base a esta simetría y respecto a las interacciones W-O en los grupos *cis*- $\text{WO}_2$  habría una banda cerca de la región de los  $890 \text{ cm}^{-1}$ . En nuestro caso, y respecto a los compuestos que abordamos en este trabajo aparecen entre:  $890 - 950 \text{ cm}^{-1}$  y que son asignadas a  $\nu_{\text{as}}$  de los grupos *cis*- $\text{WO}_2$  y que son típicas del anión  $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  [22-24]. Bandas similares son observadas en los perfiles de los IR de un amplio número de compuestos tanto isomolibdatos como heteropolimolibdatos [21,25,26].

Para los grupos  $\text{TeO}_6$  caben esperar cuatro frecuencias  $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ . En nuestros compuestos, aparecen bandas comprendidas en el intervalo:  $670 - 700 \text{ cm}^{-1}$  y que podrían ser asignadas a  $\nu_s$  ( $\text{Te}(1)\text{O}_6$ ) y  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{Te}(1)\text{O}_6$ ), que se corresponden con los modos vibracionales  $A_{2u} + E_u$  [22,23,27].



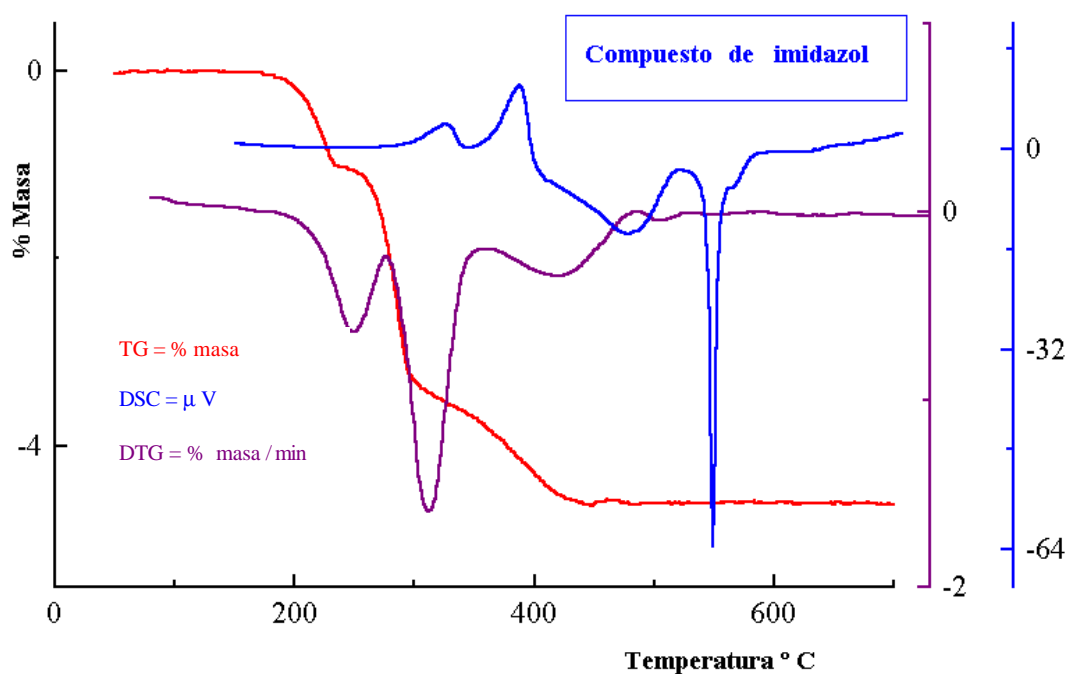
Existen también, las bandas en la zona comprendida entre:  $340 - 415 \text{ cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas a las deformaciones W-O y Te-O [28].

Igual que para los compuestos de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  (Capítulo I, pág. 35), en el wolframatotelurato de 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ , aparecen bandas comprendidas entre  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos OH de las moléculas de solvato  $\text{Te}(\text{OH})_6$  [28].

Por último, las bandas comprendidas entre los  $2800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las vibraciones de tensión de los grupos N-H de los grupos imidazolium [29].

### Estudio Termogravimétrico y Calorimétrico

Al igual que en los molibdoteluratos (Capítulo V, pag. 19) se hicieron medidas de TG a la velocidad de 5 °C/min en corriente de nitrógeno a velocidad de flujo de 70 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y en el rango de 22 ≤ T ≤ 650 °C, tal como se puede observar en las Figuras 4 y 5.



**FIGURA 4**



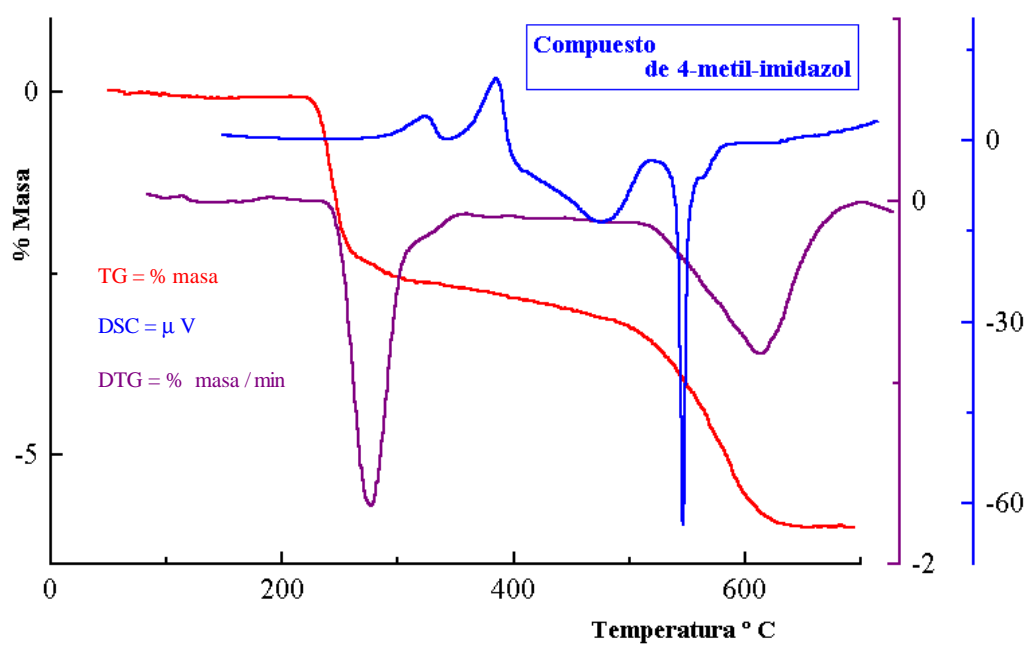
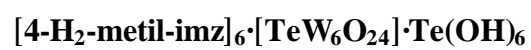


FIGURA 5



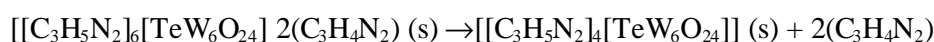
### ***Estudio de las Curvas Termogravimétricas: Resultados***

**Imidazol**:  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$ : Figura 4.

Tal como se observa en la Figura 4, aparecen tres etapas parcialmente definidas, pues están solapadas. De ellas, es la primera etapa de la que podemos sacar información:

**Primera etapa**: % Teórico 6.3 %, Experimental 5.9 %

Pérdida de las dos moléculas de imidazoles (las que están como solvato) entre los 155.8 – 210 °C, de acuerdo con la reacción de descomposición y en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 124.2 \text{ kJmol}^{-1}$ .



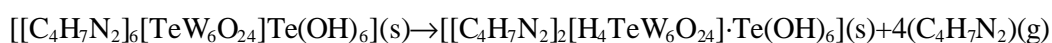
**Segunda y tercera etapas**:

Estas dos etapas se dan de forma continua y son complicadas de estudiar lo único que se puede observar es que pierden las seis moléculas de imidazol.

**4-metil-imidazol**:  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  Figura 5.

% Teórico 14.2 %, Experimental 13.8 %

Pérdida simultánea de las cuatro moléculas de 4-metil-imidazol entre 220.3 – 320°C, de acuerdo con la reacción de descomposición y en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 336.8 \text{ k J mol}^{-1}$ .



## Caracterización de los compuestos residuales en el rango de temperaturas

### 400 ≤ T < 650 °C para los compuestos

Los compuestos residuales en este intervalo de temperaturas fueron estudiados por espectroscopía infrarroja y por XPS (esta técnica se verá de forma más extensa en el Capítulo V).

La etapa en torno a  $400 \leq T < 650$  °C, se originan compuestos de color negro, debido a la existencia de parte de materia orgánica que aún queda. Estos compuestos residuales fueron caracterizados por:

1)-*análisis elemental de H, C y N*: los resultados mostraron la existencia de materia orgánica.

2)-*espectroscopía infrarroja*: del análisis de los infrarrojos, se puede observar que existen las tensiones de vibración de los grupos: W-O y Te-O a: 940, 788, 650, 520, 375  $\text{cm}^{-1}$  [20,26] así como las tensiones de vibración N-H en torno a los 2800-2000  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Esto puede verse en las Figuras 6 y 7, donde se muestran los IR para el compuesto de imidazol inicial  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(2\text{-Himz})$  y compuesto residual negro así como del 4-metil-imidazol inicial  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  y del compuesto residual negro, respectivamente.

3) *XPS*. Para el caso del imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$ : El valor experimental obtenido para  $W_{4f7/2}$  es 35.5 eV, el cual indica que se trata de un W con estado de oxidación seis (W(VI)) pues los valores encontrados en la bibliografía [30] son para el  $\text{WO}_2$  32.8 eV y para el  $\text{WO}_3$  de 35.8 eV. Es difícil

discriminar entre si es un wolframato o un óxido de wolframio, pues el valor de la energía de ligadura BE para el wolframato de calcio es de 35.0 eV y para el wolframato de sodio es de 36.3 eV [30]. Sin embargo, dada la naturaleza de nuestros compuestos y al no haber ningún catión de naturaleza inorgánica sino orgánica es posible decantarnos por un óxido de wolframio.

Para el Te, se deconvolucionó la señal apareciendo un pico intenso a 576.3 eV, y otro a 573.5 eV. El primero, y dado el valor de la BE se trata de un telurio en estado de oxidación seis (Te(VI)), pero sin poder asignarlo a un óxido de telurio o un telurato; el segundo corresponde a un telurio con un estado de oxidación menor de seis, pues está muy próximo al  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  cuyo valor en la energía de ligadura BE es de 573.9 [30]. Esto complica la posibilidad de dar una posible fórmula empírica de los residuos formados. Para el caso del 4-metil-imidazol [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>] Te(OH)<sub>6</sub>: se cumple lo mismo que en el caso del imidazol, respecto al wolframio y al Te, pues éste, también se necesita deconvolucionarlo para obtener las dos señales una a 572.6 eV y otra a 576.3 eV correspondiendo este último, a un estado de oxidación de seis; sin embargo el valor de 572.6 eV está próximo a 572.3 eV para el CdTe o de 572.9 eV para el ZnTe [30], por tanto, es difícil determinar una posible fórmula empírica. En las Figuras 8 y 9 se recogen los XPS correspondientes al W(VI), Te(VI) y Te (IV) o menor estado de oxidación, para el Te.

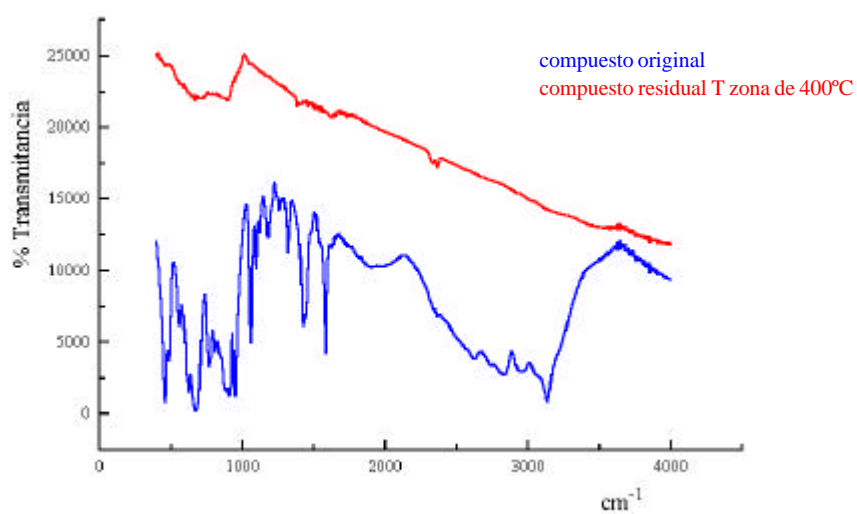


FIGURA 6

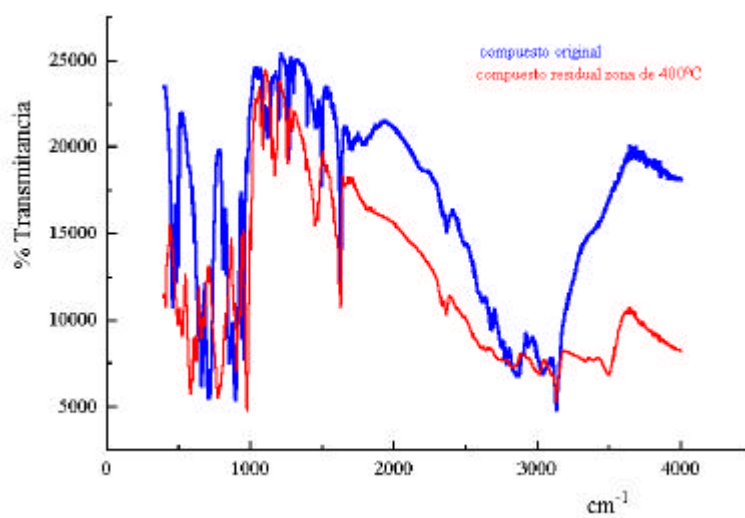
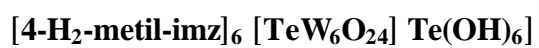
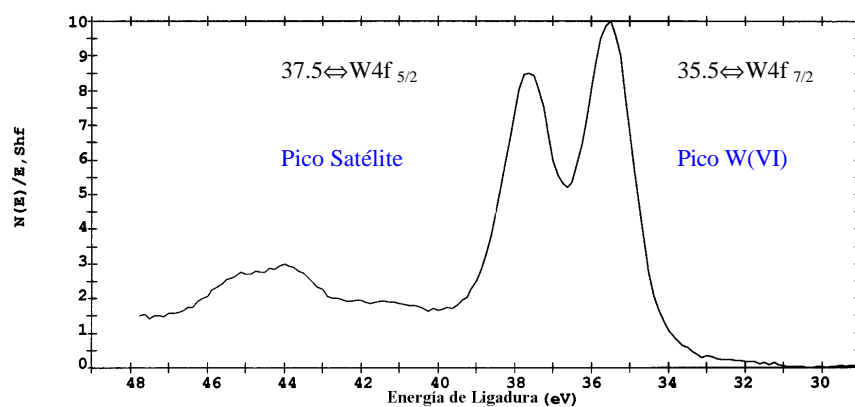


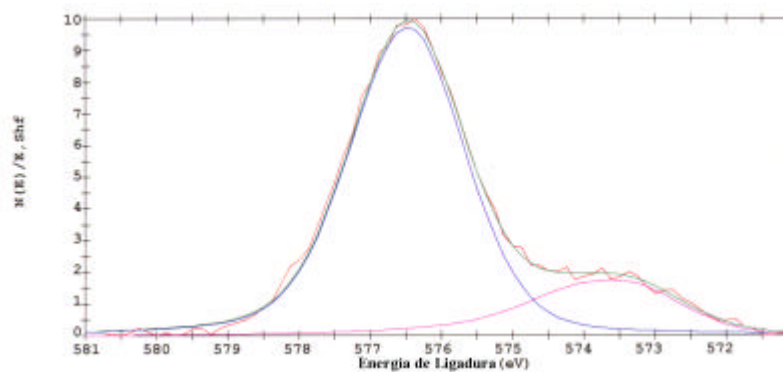
FIGURA 7



**FIGURA 8**

*Espectro de XPS para el W(VI)*

*con fuente de excitación ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV)*

**FIGURA 9**

*Deconvolución del espectro de XPS para el Te(VI)*

*con fuente de excitación ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV)*



### Etapa T ≤ 650 °C

La etapa en torno a  $T \leq 650$  °C, se originan compuestos de color amarillo, debido a la existencia de óxidos de wolframio y telurio y a la inexistencia ya de materia orgánica. Análogamente como en la etapa anterior estos compuestos residuales fueron caracterizados por:

1)- *análisis elemental de H, C y N*: en los que no se observó la presencia de materia orgánica.

2)- *espectroscopía infrarroja*: del análisis de los infrarrojos para los compuestos residuales amarillos, se puede observar que ya no existen las tensiones de vibración de los grupos N-H en torno a los 2800-2000  $\text{cm}^{-1}$  [29], lo que indica que de acuerdo con los análisis elementales se confirma la desaparición de la materia orgánica algo que también queda contrastado con el cambio de color de negro a amarillo.

También se pueden observar las bandas características para las tensiones de vibración W-O y Te-O, las 997, 860, 571, 374  $\text{cm}^{-1}$  [26]. Esto puede verse en las Figuras 10 y 11, donde se muestran los IR para los compuestos de imidazol original  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$  y residual amarillo, respectivamente, y del 4-metil-imidazol original  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  y del compuesto residual amarillo, respectivamente.

3) *XPS*: El Valor experimental obtenido de la energía de ligadura BE para el  $\text{W}_{4f7/2}$  es de 35.6 eV, por lo que su estado de oxidación es de seis, al igual que en el caso anterior. Sin embargo, en el caso del Te ahora aparece una única señal a

576.4 eV, la cual pertenece a un telurio seis (Te(VI)). La gráfica de éste es exactamente igual (salvo pequeños desplazamientos en la energía de ligadura BE) a la expuesta en el Capítulo V, pág. 42.

En este caso si se puede obtener una fórmula empírica:  $3\text{WO}_3 \cdot \text{TeO}_3$

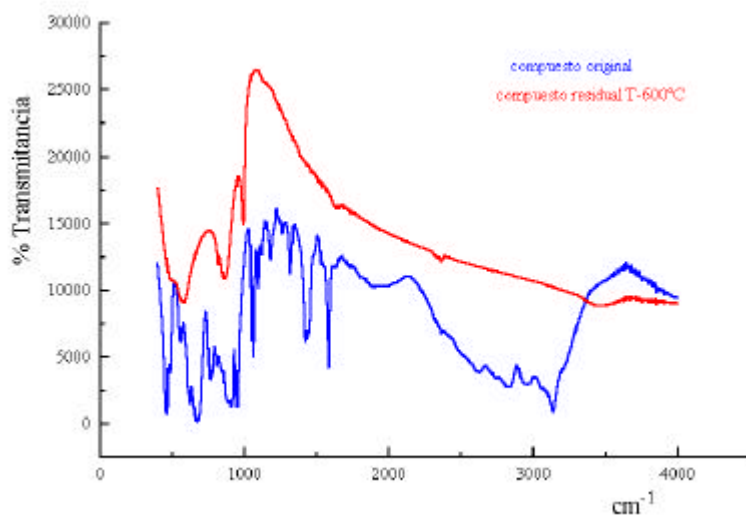


FIGURA 10

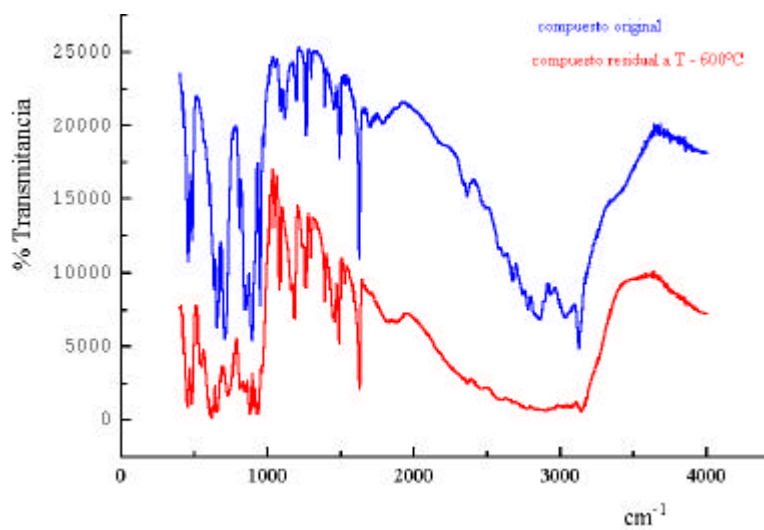


FIGURA 11



## Estudio en Disolución

### Estudio de la RMN del $^1\text{H}$

Los estudios de RMN del  $^1\text{H}$  para los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6$   $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$  y 4-metil-imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6$   $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  fueron llevados a cabo en un espectrómetro Bruker AC-200 a 297 K, en agua deuterada a 200 MHz y usando tetrametilsilano como estándar interno. Los espectros correspondientes al cationes imidazolium [31] se muestran en las Figuras 12 y 13, respectivamente.

En los compuestos, el protón  $^d\text{H}$ , no se observa, pues existe un intercambio con los protones del agua deuterada.

En la Tabla 7 se recogen de forma resumida los valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^1\text{H}$  para los cationes imidazolium y 4-metil-imidazolium.

**Tabla 7** Valores de los desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm) del  $^1\text{H}$

<i>COMPUESTOS</i>	<i><math>^1\text{H}</math></i>
Imidazol $[\text{H}_2\text{imz}]_6$ $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$	$^a\text{H}$ y $^b\text{H}$ 2x(7.18)
	$^c\text{H}$ (8.19)
4-Metil-Imidazol $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6$ $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$	$^a\text{H}$ (6.99)
	$^b\text{H}$ (8.39)
	Me (2.17)

En paréntesis se dan los valores relativos de las integrales

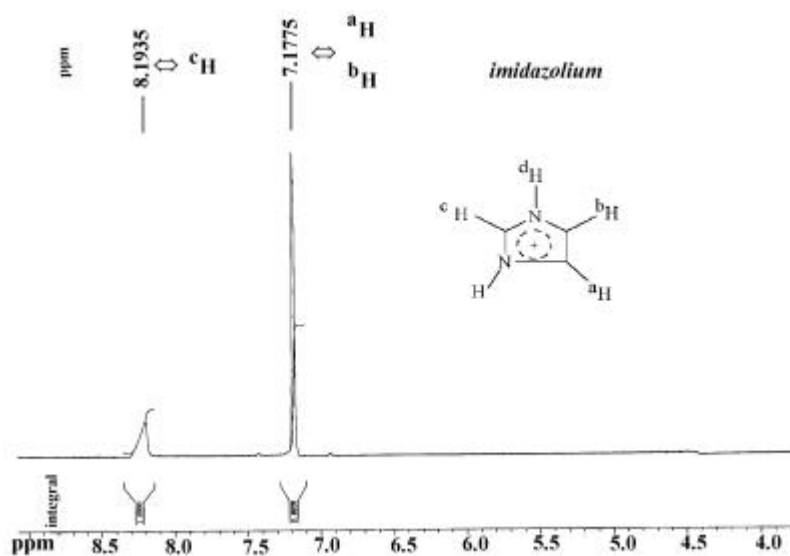


FIGURA 12

*Espectro de RMN del <sup>1</sup>H para el catión imidazolium en el compuesto de imidazol*

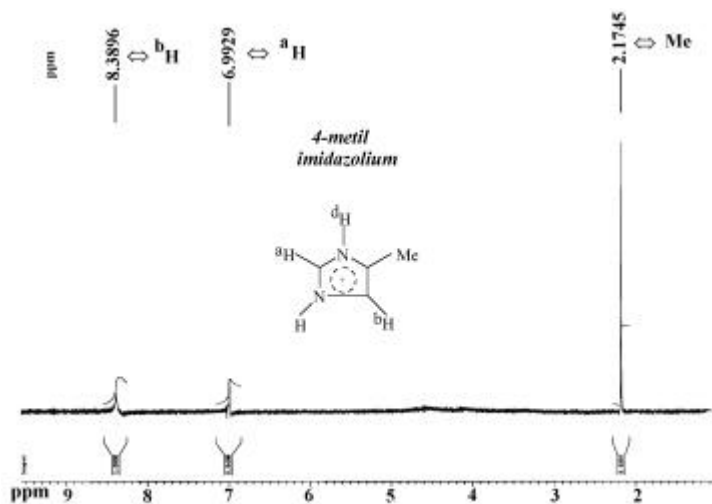


FIGURA 13

*Espectro de RMN del <sup>1</sup>H para el catión 4-metil-imidazolium en el compuesto*

*de 4-metil-imidazol*



## RMN del $^{183}\text{W}$ y del $^{125}\text{Te}$ de la unidad aniónica $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$

### Métodos y Apatatos

Los espectros de RMN del  $^{183}\text{W}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AMX500 a 20.84 MHz y a 300 K equipado con una sonda VSP de 10 mm de diámetro utilizando un pulso de  $90^\circ$  (42.5 microsegundos) que fue determinado utilizando un programa paropt del mismo software del propio instrumento, un tiempo de relajación de 1.6 s y una ventana espectral de 6300 Hz. Los datos obtenidos después de alrededor de 20k escanes con SI = 8k, fueron tratados con un multiplicación exponencial (TD = 16k y LB = 10 o 25 Hz) antes de su procesado mediante Transformada de Fourier. Los desplazamientos químicos se tomaron relativos a una disolución 1.0 M de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a pH = 9 [32].

Los espectros de RMN del  $^{125}\text{Te}$  fueron obtenidos en el mismo espectrómetro Bruker AMX500 a 157.91 MHz usando las mismas disoluciones y los mismos tubos comerciales descritos anteriormente. Una disolución saturada de telurito potásico en agua deuterada fue usada para calcular los impulsos a  $90^\circ$  como 30  $\mu\text{s}$ .

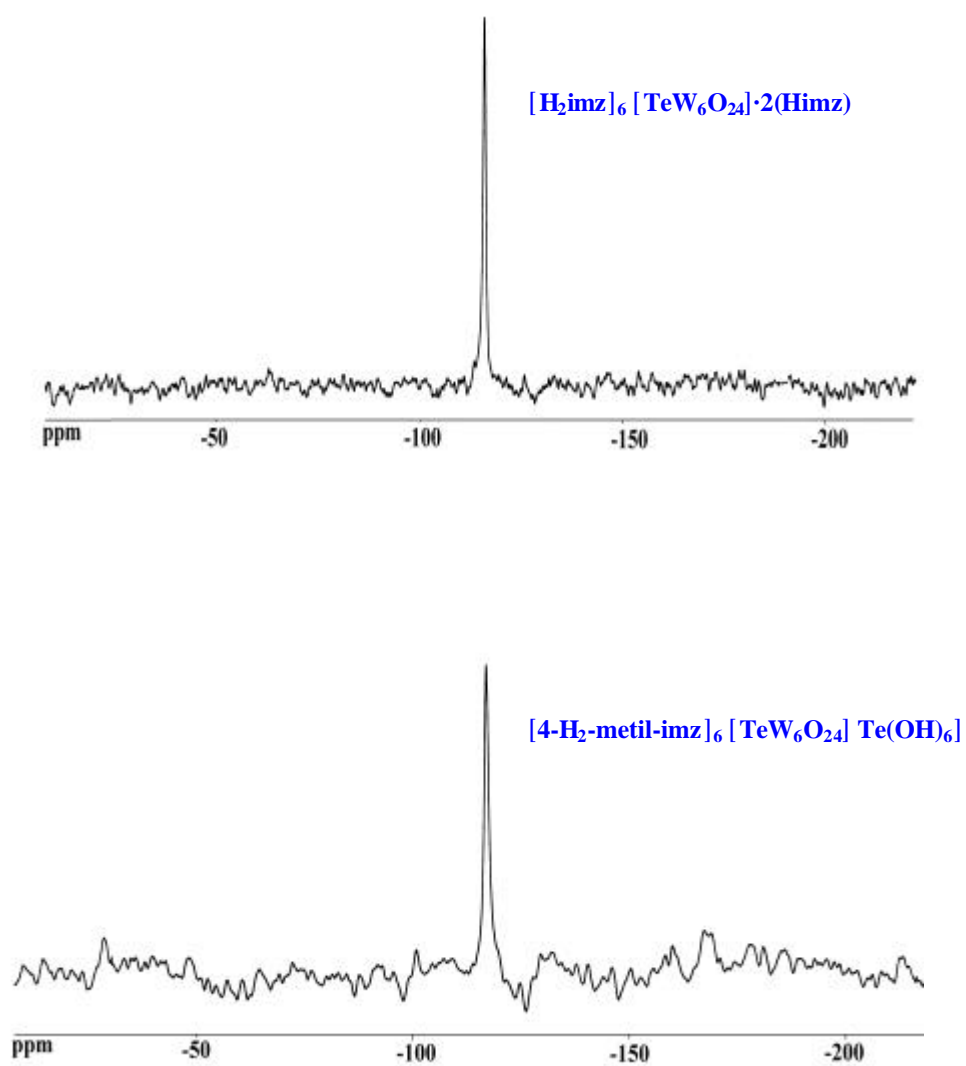
Los datos fueron referidos al compuesto puro  $\text{Me}_2\text{Te}$  por medio del desplazamiento químico (422 ppm) de una disolución de 0.5 M  $\text{Ph}_2\text{Te}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [33] usada como un estándar externo indirecto. Los espectros fueron obtenidos usando un programa de impulsos zg (15  $\mu\text{s}$ ,  $45^\circ$ ), 0.3 s de retraso y una región de 100 kHz. Un multiplicador exponencial con LB = 100 Hz fue aplicado antes de que las señales obtenidas fueran transformadas de Fourier después de la acumulación de 100 k scans.

Se ha seguido el criterio de signos recomendado por la IUPAC considerando desplazamientos negativos aquellos que se encuentran a frecuencias más altas que la referencia  $\delta = 0$ . Los desplazamientos químicos son dados de acuerdo con las normas IUPAC.

### **Resultados y Discusión**

#### ***RMN del $^{183}\text{W}$***

Los dos compuestos fueron disueltos en  $\text{D}_2\text{O}$  y las disoluciones, casi saturadas, fueron transferidas a tubos de 10 mm de diámetro externo y fueron acumuladas hasta que la señal / ruido fue considerada satisfactoria, del orden de 45. En ambos compuestos aparece una única señal, Figura 14, es interpretado como la existencia en disolución de un único tipo de átomos de wolframio, es decir, que los seis átomos de wolframio que forman el core, se comportan como magnéticamente equivalentes, manteniendo la misma simetría que en el estado sólido (Figuras 2 y 3, respectivamente). La similitud en los desplazamientos químicos para ambos compuestos (-115.85(56) y -116.9(30) ppm, respectivamente), indican un mismo entorno para los átomos de W pudiendo ser asociado con el entorno octaédrico de los átomos de oxígeno en torno al elemento metálico coincidiendo con el comportamiento en estado sólido (Figuras 2 y 3, respectivamente).

**FIGURA 14**

*Espectros de la RMN del  $^{183}\text{W}$  para los wolframoteluratos con imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6$*

*$[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$  y 4-metil-imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$*



**RMN del  $^{125}\text{Te}$** 

A diferencia de lo que ocurre anteriormente, los espectros de RMN del  $^{125}\text{Te}$ , (Figura 15), presentan diferencias significativas. En el espectro del derivado de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$ , aparece una única señal a 833.65(370) ppm que coincide con la señal a 833.59 ppm para el compuesto del derivado de 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  que pueden ser asociadas al átomo de telurio que se encuentra octaédricamente coordinado dentro del core del complejo. Estas señales aparecen ligeramente más desapantalladas que en los molibdoteluratos (816.9(510)-825.2 ppm).

De la Figura 15, se observa otro pico (714.69 ppm) para el compuesto derivado del 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  que es atribuido a la especie  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , y que a diferencia de los molibdoteluratos con los derivados de 1-metil-  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$  y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \text{Te}(\text{OH})_6$ , indica la existencia de una única especie de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  en este compuesto, al igual que ocurre en el molibdotelurato de pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ .

[32] Multinuclear NMR, Joan Mason Ed. Plenum Press, New York, pag. 505  
1987.

[33] R. K. Harris and B. E. Mann, *RMN and the Periodic Table*, Academic Press  
Inc., London, 1978.

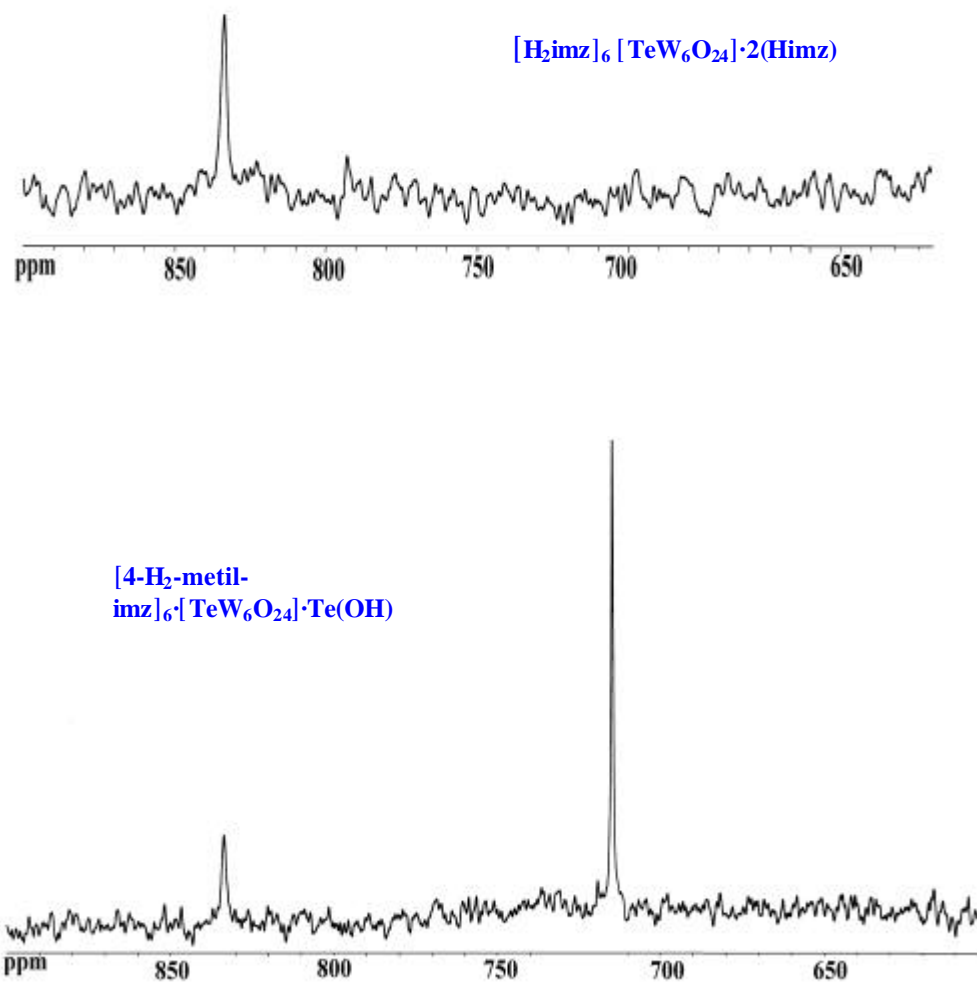


FIGURA 15

*Espectros de la RMN del  $^{125}\text{Te}$  para los wolframoteluratos con imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6$*

*$[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2(\text{Himz})$  y 4-metil-imidazol  $[\text{4-H}_2\text{-metil-imz}]_6[\text{TeW}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})$*

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Cryst., Sect.* 1990, **A46**, 467.
- [2] J.M. Stewart, F.A. Kindell, J.C. Baldwin, *X-Ray 76, System Computer Sci. Center*, University of Maryland, College Park, Maryland, 1976.
- [3] G. M. Sheldrick, SHELXL93, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.
- [4] *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1992.
- [5] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 659.
- [6] C.K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- [7] K.J. Schmidt, G.J. Schrobilgen and J.F. Sawyer, *Acta Cryst.*, 1986, **C42**, 1115.
- [8] V.S. Sergienko, V.N. Molchanov and M.A. Porai-Koshits, *Koord. Khim.*, 1979, **5**, 936.
- [9] P. Martín-Zarza, J. M. Arrieta, M.C. Muñoz-Roca and P. Gili, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1551.
- [10] I. D. Brown and K. K. Wu, *Acta Cryst.*, 1976, **B32**, 1957.
- [11] E. M. McCarron, J. F. III Whitney and D. B. Chase, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3275.
- [12] X. You, J. Chem, Z. Xu and J. Huang, *Acta Cryst.*, 1989, **45C**, 413.
- [13] B. Kamenar, M. Benavic and B. Marcovic, *Acta Cryst.*, 1988, **44C**, 1521.
- [14] R. E. McCarley, *Polyhedron*, 1986, **5**, 51.

- [15] B. Krebs, S. Stiller, K. H. Tytko and J. Mehmke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1991, **28**, 883.
- [16] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.*, 1978, **7**, 359.
- [17] P. Gili, P. Martín-Zarza, G. Martín-Reyes, J.M. Arrieta and G. Madariaga, *Polyhedron*, 1992, **11**, 115.
- [18] P. Román, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorrilla and S. García-Granada, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2057.
- [19] M. R. Pressprich, R. D. Willet, R. D. Poshusta, H. B. Davis and G.L. Gard, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 260.
- [20] A. L. Nolan, R. C. Burns and G. A. Lawrance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2629.
- [21] A. C. Dengel, W. P. Griffith, S. I. Mostafa and A. J. P. White, *Spectrochim. Acta*, 1993, **49A**, 1583.
- [22] O. Lindqvist and M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 85.
- [23] H.Y. Lee, K.M. Park, U. Lee and H. Ichida, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 1959.
- [24] A. L. Nolan, R. C. Burns and G. A. Lawrance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2629.
- [25] P.A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, A. Sánchez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans and P. Gili, *Inorg. Chim. Acta*, 1998.
- [26] R. Grabowski, A. Gumula and J. Sloczynski, *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41**, 1027.

- 
- [27] P. Gili, P. Román, I. A. Katime, *Polymer Bull*, 1979, **1**, 509.
- [28] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley 4<sup>th</sup> Edition New York, 1986, p. 228.
- [29] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, London, 1975, pp. 278, 290, 318.
- [30] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, Handbook of x-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division. ISBN: 0-9627026-2-5, 1992.
- [31] E. Pretsch, R. Clerc, J. Seibl and W. Simon, *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, Edited by Alhambra, Spain, 1980, p.157.

**Síntesis:**

Todos los reactivos usados fueron comerciales y sin necesidad de ningún tipo de purificación.

Los compuestos descritos aquí fueron preparados a partir de una suspensión acuosa de óxido de molibdeno  $\text{MoO}_3$  (14 mmol), ácido telúrico  $\text{Te}(\text{OH})_6$  (10 mmol) e hidroxocarbonato de níquel  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (14 mmol) para el compuesto de níquel y el hidroxocarbonato de cobalto  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (14 mmol) para el compuesto de cobalto, respectivamente. Ambas disoluciones fueron puestas en un volumen total de un litro de agua destilada y a reflujo. El pH de la disolución se le fue ajustando hasta aproximadamente 2 añadiendo gotas de ácido nítrico comercial (13.1 M). Después de aproximadamente cuatro horas la disolución del compuesto de níquel queda verde transparente mientras que la del compuesto de cobalto queda rosada transparente. Posteriormente se dejan enfriar y son filtradas y puestas a rotavapor para la disminución del volumen hasta unos 300 ml, finalmente, son puestas en cristalizadores donde por evaporación a la temperatura ambiente se obtuvieron cristales verdes en el caso del compuesto de níquel y para el caso del compuesto de cobalto fueron rosados.

Esta síntesis así como los productos obtenidos son diferentes a los encontrados en la bibliografía  $\text{Ni}_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  [1] y  $\text{Co}_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [2] pues éstos fueron precipitados a partir de los correspondientes nitratos, ácido telúrico y de paramolibdato amónico.

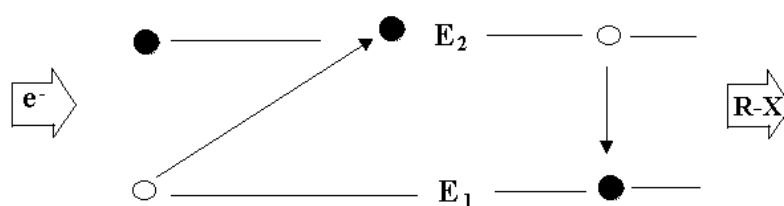
### Análisis elemental de los productos:

Se ha realizado el análisis elemental en un analizador elemental automático EA 1108 CHNS-O. Los resultados de éstos mostraron la existencia sólo de hidrógeno.

Para el análisis de los metales: Mo, Te; Ni y el Co se empleó la técnica de microanálisis por energía dispersiva por emisión de rayos-X (EDAX) en un Philips CM200.

Consideraciones generales sobre esta técnica:

Se muestra de forma esquemática en la Figura 1



**FIGURA 1**

Un electrón procedente del haz electrónico de un microscopio electrónico de barrido choca con un electrón de un átomo de la muestra y lo expulsa de su capa.

La vacante resultante es ocupada por otro electrón de mayor energía, que para poder hacerlo, tendrá que ceder parte de la suya. Esta energía aparece en forma de radiación electromagnética. La energía de la radiación emitida es exactamente igual a la diferencia de energías entre los dos niveles electrónicos implicados.

Cuando la diferencia de energía es idéntica a la que existe entre las dos capas, la radiación aparece como rayos X.



Cuando la excitación es lo suficientemente grande, cada elemento de una muestra emitirá un único y característico modelo de rayos X, pues, existen varios niveles de energía de cada átomo.

Convertir estas emisiones de rayos X en datos analizables es precisamente la tarea de una serie de componentes electrónicos existentes y que al final, producen el espectro de la radiación emitida.

Extraer la información conlleva, generalmente los cinco pasos siguientes:

1. quitar los picos falsos
2. identificación de los elementos del espectro
3. supresión del ruido de fondo
4. resolución de los picos del espectro
5. cálculo de las concentraciones de los elementos

Las características generales de esta técnica son:

- es sensible a las concentraciones bajas, estando los límites de detección por debajo del 0.1% en los casos más favorables, y en los menos favorables por debajo del 1 %, pudiéndose medir concentraciones del 100 % con una precisión relativa del 1 – 5 %.
- es una técnica que, en la mayoría de los casos, es no-destructiva y además no se requiere una preparación muy costosa.

Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 1, junto con los valores calculados teóricamente para las fórmulas empíricas propuestas a continuación, observándose una buena concordancia entre ellos.



**TABLA 1**

Porcentajes Teóricos (T) y Experimentales (E) de los elementos

COMP.	M (g/mol)	% H		% Te		% Mo		% Metal	
		T	E	T	E	T	E	T	E
NÍQUEL	1587.67	2.29	2.40	8.03	7.96	36.26	36.83	10.90	11.20
COBALTO	1588.39	2.30	2.34	8.03	8.20	36.24	36.95	11.13	11.74

Metal = Ni(II) ó Co(II)

### **Caracterización estructural de los compuestos:**

El compuesto de níquel pudo ser caracterizado por difracción de rayos-X en monocristal, sin embargo, no pudo ser lo mismo para el caso del compuesto de cobalto el cual fue resuelto por difracción de rayos-X en polvo.

Por tanto, esta sección la dividiremos en dos: difracción de rayos-X en monocristal y difracción de rayos-X en polvo.

### **Difracción de rayos-X en monocristal**

Para el estudio de difracción por rayos-X en monocristal para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  se seleccionó un cristal de dimensiones 0.46 x 0.46 x 0.70 mm.

Las intensidades han sido medidas en un Difractómetro automático de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD-4, a la temperatura de 25 °C y utilizando un monocromador de cristal de grafito con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54169 \text{ \AA}$ ) y con un registrador que emplea la técnica  $\omega$ - $2\theta$  scan.

Los parámetros de la celda elemental fueron obtenidos (difieren de los del compuesto  $\text{Ni}_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [1]) sobre 25 reflexiones en el rango  $6 < \theta < 18^\circ$ , que después de refinamientos por mínimos cuadrados, y a la vista de los datos disponibles tanto de la masa molecular como de la densidad, indican la existencia de seis moléculas por celdilla unidad.

Fueron recogidas un total de 1904 reflexiones en el rango  $3.12 - 58.95^\circ$  siendo los factores de estructura:  $-16 \leq h \leq 19$ ;  $-19 \leq k \leq 17$ ;  $-16 \leq l \leq 21$ .

Del total de reflexiones medidas sólo fueron consideradas las pertenecientes a  $[I \geq 2\sigma(I)]$ , que fueron refinadas mediante factores de corrección de Lorentz y de polarización.

Todos los datos cristalográficos y de refinamiento son recogidos en la Tabla 2.

El grupo espacial R-3c, fue asignado sin ambigüedad sobre la base de extinciones sistemáticas.

La estructura fue resuelta, por métodos directos SIR92 [3] y refinada, posteriormente, por mínimos cuadrados de matriz completa usando el SHELXL-97 [4].

Se hicieron correcciones de absorción utilizando el programa NEWCORR [5], donde se obtuvieron los máximos y los mínimos factores de transmisión  $T_{\min} = 0.748$ ,  $T_{\max} = 0.803$ .

Todos los átomos no-hidrógenos fueron refinados anisotrópicamente.

El refinamiento converge a  $R1 = 0.0547$  y  $wR2 = 0.1334$ , donde el esquema de pesado fue  $w = 1 / [ \sigma^2 (F_0^2) + (0.0792 P)^2 ]$  y de donde  $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$ .

El valor de la densidad media  $(\Delta/\sigma)_{\text{meam}} = 0.089$ , así como los valores de las densidades residuales máxima y mínima son:  $\Delta\rho_{\max} = 1.18$  ( los picos de máxima densidad a menos de 1.07 Å de la posición del átomo de O(1) y a 1.79 Å del átomo de Te ) y  $\Delta\rho_{\min} = -0.92 \text{ eÅ}^{-3}$ .

Los programas usados para distancias de enlaces, ángulos de enlace y de torsión, planos y ángulos diedros fueron calculados con el programa PARST95 [6] y el SHELXL-97 [4], mientras que los dibujos gráficos fueron obtenidos usando el programa ORTEP II [7].

### **Difracción de rayos-X en polvo**

Para el estudio de la difracción de rayos-X en polvo para el compuesto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  se utilizó un Difractómetro de rayos-X de polvo INEL.

Los datos de difracción fueron obtenidos usando la geometría Debye-Sherrer con detector sensible a la posición de 120°, con analizador multicanal. Tubo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ ) con monocromador primario de grafito y portador

de muestra capilar. El tiempo de exposición fue definido para la cuenta mínima y la reflexión más alta, siendo éste de unas once horas.

Todos los datos cristalográficos y de refinamiento son recogidos en la Tabla 2.

Los parámetros de celda unidad fueron obtenidos (difieren de los del compuesto  $\text{Co}_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [2]) usando el programa TREOR [8] y refinados con el programa FULLPROF [9] el cual realiza el análisis de Rietveld de datos de difracción de muestras policristalinas, conociendo la información estructural.

Esto pudo hacerse pues se observó que el compuesto de cobalto era isoestructural con el compuesto de níquel pues presentan el mismo difractograma de polvo en las mismas condiciones.

Los átomos de oxígeno fueron refinados sobre condiciones de factores de temperatura isotrópicos.

Los resultados del refinamiento se basan en la indicación del acuerdo entre los valores calculados y observados en las expresiones tradicionales del método de Rietveld:

$$R_{wp} = 4.06, \text{ de donde: } R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{oi})^2}{\sum w_i y_i^2} \right\}^{1/2}$$

$$R_B = 7.44, \text{ de donde: } R_B = 100 \left\{ \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} \right\}$$

$$S = 2.15, \text{ de donde: } S = \text{Bonanza de Ajuste} = R_{wp} / R_{exp}$$

$$\text{donde: } R_{exp} = \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_{obs} (2\theta_i)^2} \right]^{1/2}$$

siendo:

N = al número de puntos del patrón,

P = a los parámetros que se afinan

C = a las restricciones impuestas.

$d_{DW} = 1.9$ , de donde:  $d_{DW}$  = factor de pesada estadística Durbin-Watson

**TABLA 2**

Datos cristalográficos para los compuestos de níquel  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  y cobalto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

	níquel	cobalto
Fórmula empírica	$\text{Ni}_3\text{Mo}_6\text{O}_{42}\text{H}_{36}\text{Te}$	$\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{O}_{42}\text{H}_{36}\text{Te}$
M	1587.67	1588.39
Sistema cristalino	trigonal	trigonal
Color	verde	rosado
Grupo espacial	R-3c	R-3c
Dimensiones celda unidad	$a = 17.906(5) \text{ \AA}$	$17.902(4) \text{ \AA}$
	$b = 17.906(5) \text{ \AA}$	$17.902(4) \text{ \AA}$
	$c = 19.458(5) \text{ \AA}$	$19.686(3) \text{ \AA}$
Volumen	$5403(3) \text{ \AA}^3$	$5448(2) \text{ \AA}^3$
Z	6	6
Densidad (calculada)	$2.86 \text{ Mg/m}^3$	$2.80 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$25.66 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	4344	4326
Reflecciones recogidas	1904	645
Datos / restringidos / parámetros	798 / 0 / 74	314 / 0 / 41
Bonanza de ajuste sobre $F^2$	1.394	
Final R índices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0547$	
R índices (todos los datos)	$R1 = 0.1417$	

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

### **Descripción de las estructuras**

Todos los datos de difracción de rayos-X en monocristal para el compuesto de níquel así como los datos de difracción en polvo para el compuesto de cobalto se recogen en el Apéndice IV.

En la Tabla 3, se muestran las coordenadas atómicas así como los parámetros térmicos equivalentes isotrópicos tanto para el compuesto de níquel  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  como para el de cobalto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ .

La estructura molecular para ambos compuestos se presenta en la Figura 1.

Mientras, en la Figura 3 se presenta el final del Rietveld para el compuesto de cobalto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ . Respecto a ella, y debido a factores de fluorescencia del Co, se observa que para valores de ángulos intermedios es más absorbida, lo que explica que la forma del fondo sea tal como aparece en la Figura 3.

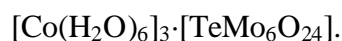
Tal como se observa en la Figura 2, las estructuras tanto para el compuesto de níquel como para el de cobalto se basan en unidades catiónicas:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ó  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , y que de forma análoga a los compuestos orgánicos descritos en los Capítulos I y III de esta memoria, los átomos de Te y de Mo están formados por un paquete de octaedros vacantes distorsionados, tal como se mostró en el Capítulo I, pág. 12, Figura 4.

Análogamente a los compuestos orgánicos, (Capítulos I y III), la simetría del anión  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , es aproximadamente  $D_{3d}$ , donde las desviaciones de los átomos: Te, Mo, Mo(A), Mo(B), Mo(C), Mo(D) y Mo(E) (Figura 4), desde el mejor plano obtenido por mínimos cuadrados se muestran en la Tabla 4.

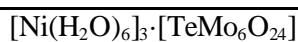
Sin embargo, las distancias de enlace Mo-O en el anión  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  son afectadas por el catión orgánico [10,11] ( Capítulos I y III, respectivamente ).

**TABLA 3**

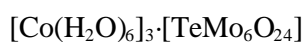
Coordenadas y parámetros térmicos equivalentes isotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10$ ) para los compuestos de níquel  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  y cobalto



B(eq) es definida como un tercio de la traza del tensor ortogonal  $B_{ij}$ .



Átomos	x/a	y/b	z/c	B (eq)
Te	0.0	0.0	0.5	20(1)
Mo	0.1677(1)	-0.0276(1)	0.5033(1)	23(1)
O(1)	0.1054(5)	0.0426(5)	0.5509(5)	23(4)
O(2)	0.0779(5)	-0.1285(4)	0.5482(5)	26(4)
O(3)	0.2396(5)	0.0060(5)	0.5682(4)	31(4)
O(4)	0.2011(5)	-0.0779(4)	0.4443(5)	34(5)
Ni	0.0	-0.1739(2)	0.75	28(1)
O(5)	0.0543(10)	-0.0644(8)	0.8119(8)	57(6)
O(6)	-0.1149(9)	-0.2230(7)	0.8125(8)	59(7)
O(7)	0.0651(9)	-0.2201(7)	0.8059(8)	57(6)



Átomos	x/a	y/b	z/c	B (eq)
Te	0.0	0.0	0.5	25(4)
Mo	0.1702(4)	-0.0268(4)	0.5022(5)	37(1)
O(1)	0.103(2)	0.044(3)	0.557(2)	28(4)
O(2)	0.084(3)	-0.134(3)	0.542(3)	28(4)
O(3)	0.235(3)	0.003(3)	0.567(3)	28(4)
O(4)	0.210(3)	-0.085(3)	0.455(3)	28(4)
Co	0.0	-0.1750(11)	0.75	35(4)
O(5)	0.052(3)	-0.055(3)	0.809(2)	28(4)
O(6)	-0.105(3)	-0.218(3)	0.805(3)	28(4)
O(7)	0.053(3)	-0.235(3)	0.810(3)	28(4)



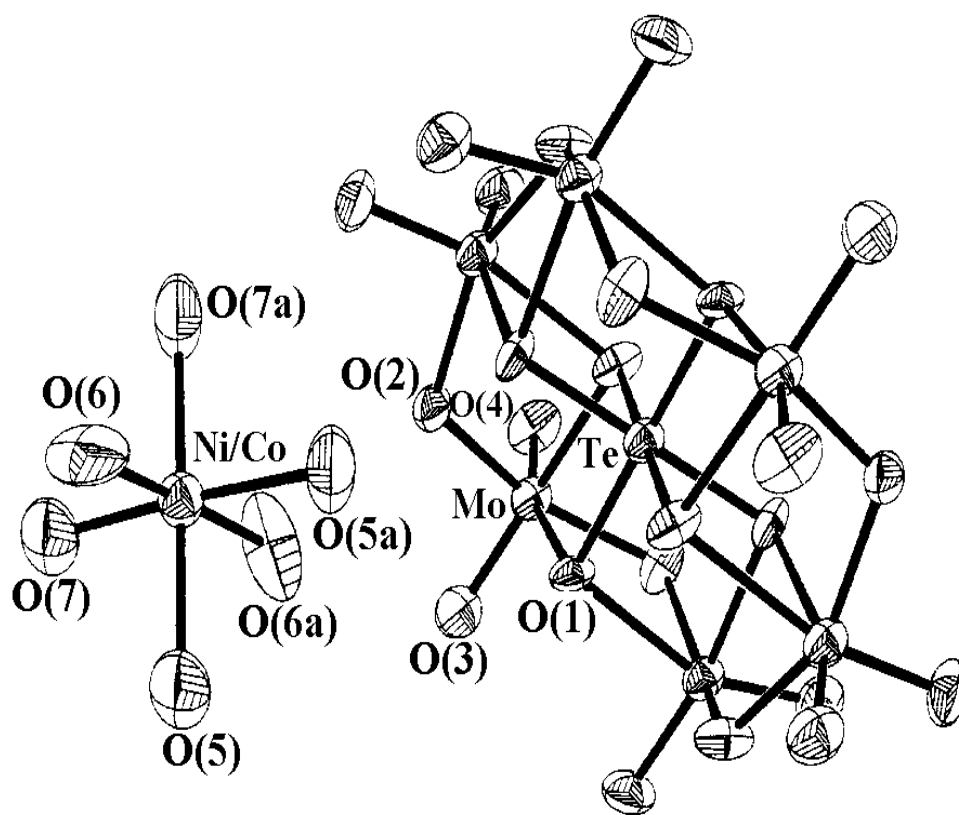


FIGURA 2

*Estructura molecular para los compuestos:*

*níquel*       $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

*cobalto*      $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

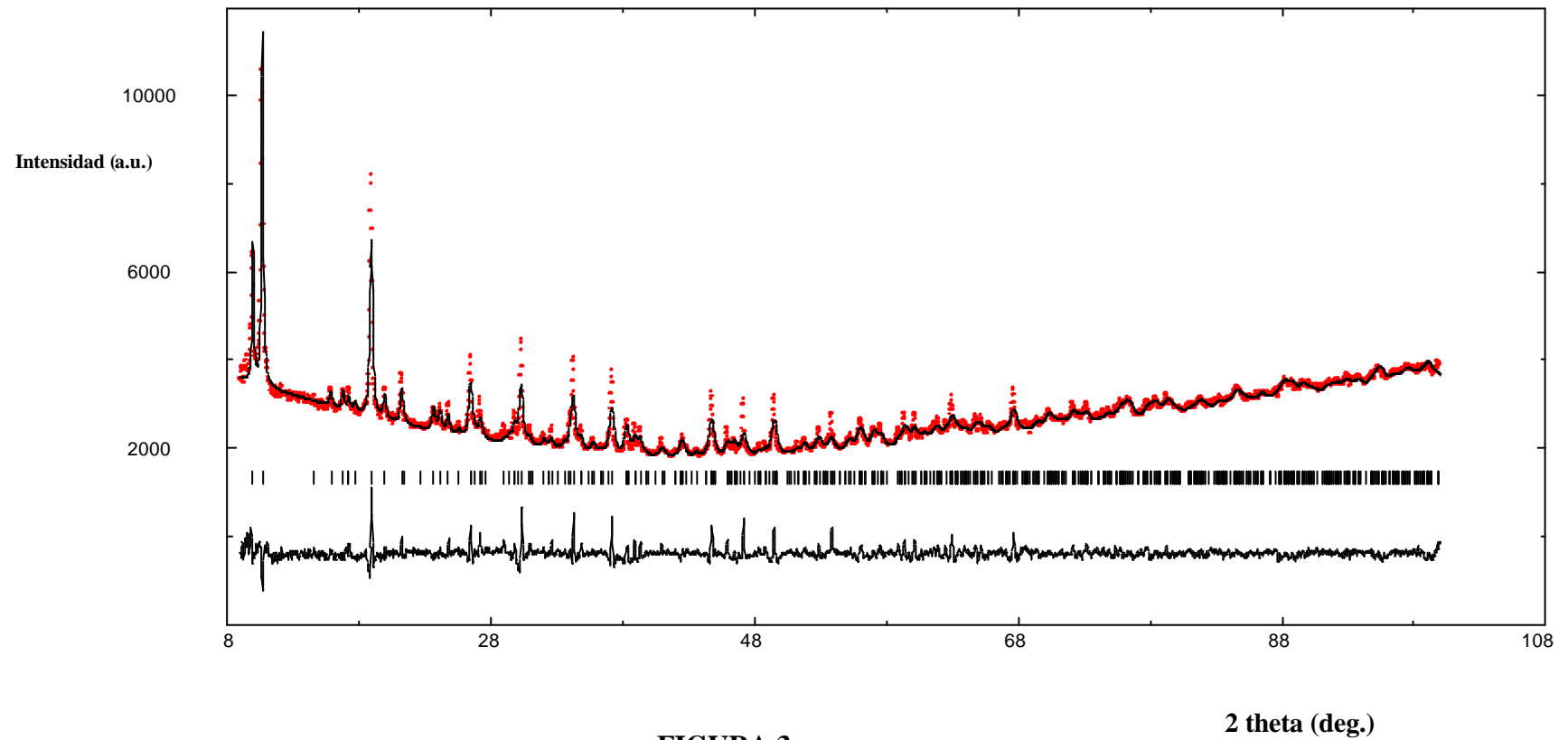


FIGURA 3

*Rietveld final para el compuesto de cobalto*

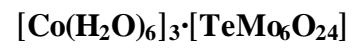


TABLA 4

Valores de las desviaciones del plano con las desviaciones estándar

Átomos	Níquel	Cobalto
Te	0.0000(1)	0.0000(1)
Mo	0.0639(1)	0.0435(0)
Mo (A)	-0.0640(1)	-0.0435(0)
Mo (B)	-0.0640(1)	-0.0435(0)
Mo (C)	-0.0640(1)	0.0435(0)
Mo (D)	0.0640(1)	0.0435(0)
Mo (E)	0.0640(1)	-0.0435(0)

Para ambos compuestos, las unidades catiónicas  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ó  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , están unidas por enlaces de hidrógeno a las unidades aniónicas  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  tal como se puede observar en la Figura 4 así como en la Tabla 5.

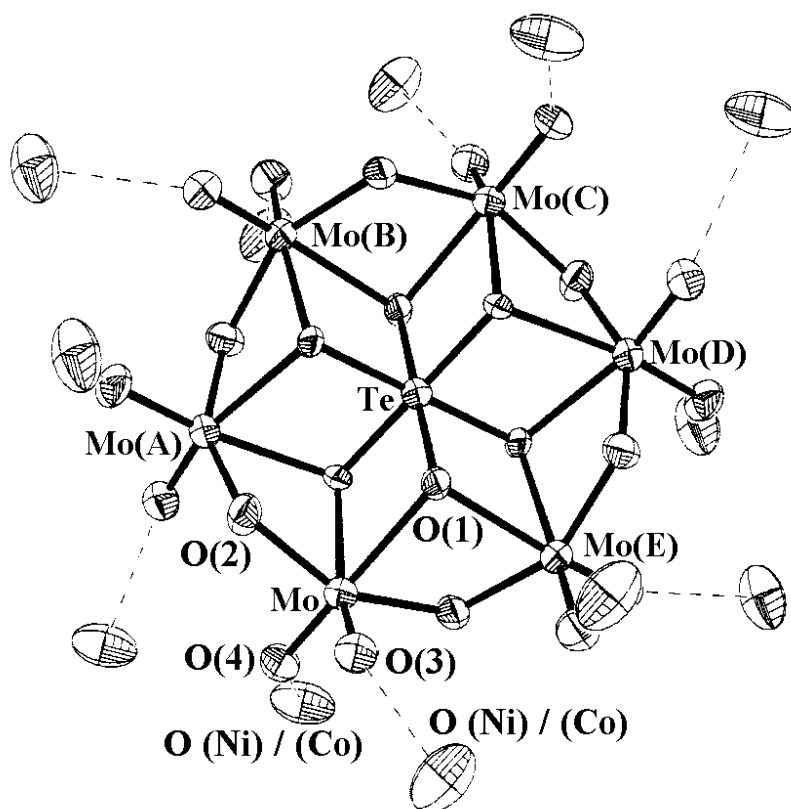


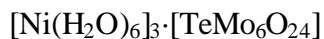
FIGURA 4

*Estructura molecular del anión*

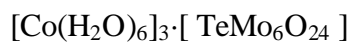


TABLA 5

Interacciones por enlaces de hidrógeno entre unidades catiónicas  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ó  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y las unidades aniónicas  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$



O(1)··O(5)	+x-y,-y,-z+1/2+1	2.69(2)
O(2)··O(6)	-x+2,-x+y+1,-z+1/2+1	2.75(2)
O(3)··O(7)	-x+y+2/3+2,+y+1/3,+z-1/6	2.68(1)
O(4)··O(6)	-x+y+1/3+2,-x+2/3,+z-1/3	2.90(2)
O(4)··O(7)	-y+1,-x+1,+z-1/2	2.71(2)



O(1)··O(5)	+x-y,-y,-z+1/2+1	2.64(5)
O(2)··O(6)	-x,-x+y,-z+1/2+1	3.04(8)
O(3)··O(7)	-x+y+2/3+2,+y+1/3,+z-1/6	2.73(6)
O(4)··O(6)	-x+y+1/3+2,-x-1/3,+z-1/3	2.68(9)
O(4)··O(7)	-y,-x,+z-1/2	2.90(7)

Usando las ecuaciones descritas en la pág. 14, Capítulo I, hemos calculado las distorsiones  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  y  $\Delta \alpha$  para los octaedros  $\text{TeO}_6$  y  $\text{MoO}_6$ . Análogamente, al igual que en los Capítulos I y III, hemos calculado las fuerzas de enlaces  $s$ , de las interacciones Mo-O y Te-O para los octaedros  $\text{MoO}_6$  y  $\text{TeO}_6$  usando las ecuaciones [13-17]:  $s = (d/1.882)^{-6.0}$  para el caso del molibdeno. Para el caso de las interacciones Te-O, Ni-O y Co-O las ecuaciones [13]:  $s = (d/1.911)^{-7.0}$ ,  $s = (d/1.680)^{-5.4}$  y  $s = (d/1.727)^{-5.6}$ , respectivamente.

De igual forma, para el caso de las interacciones Mo-O, hemos calculado las fuerzas de enlaces  $s'$  usando la ecuación [12,18]:  $\log s' = (d_1 - d) / B$  de donde  $d_1 = 1.9144 \text{ \AA}$  y  $B = 0.953$ . Por último, y teniendo los valores de  $s'$  se han calculado los valores de las cargas unidad c.u. para los átomos de oxígenos en el octaedro  $\text{MoO}_6$  usando la ecuación [12, 19]:  $c.u = s' - 2$ .

En la Tabla 6, se muestran los valores de  $\Delta l$ ,  $\Delta e$  y  $\Delta \alpha$  para los octaedros  $\text{TeO}_6$  y  $\text{MoO}_6$  en los compuestos de níquel y cobalto, respectivamente,

**TABLA 6**

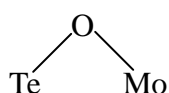
Valores de la distorsión ( $\times 10^4$ ) de los octaedros  $\text{MoO}_6$  y  $\text{TeO}_6$  para los compuestos  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$				$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$			
Atomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$	Atomos	$\Delta l$	$\Delta e$	$\Delta \alpha$
Te	0	0	0	Te	0	0	0
Mo	129.9	5.0	170.8	Mo	211.9	34.7	84.0
Ni	0.6	3.0	9.0	Co	21.4	2.3	11.6

Se observa en la Tabla 6, que los valores de la distorsión para el catión  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  son menores, respecto a los valores de  $\Delta l$  y  $\Delta\alpha$ , lo que implica que es menos distorsionado que el catión  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , indicando que el compuesto de níquel  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  es más estable que el compuesto de cobalto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ . Este orden de estabilidad está de acuerdo con la serie de estabilidad de Irving-Williams [20]. Además, experimentalmente, por descomposición térmica se cumple que: el compuesto de cobalto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  pierde moléculas de agua entre 58 – 114 °C mientras que el compuesto de níquel las pierde en el intervalo 73 – 120 °C [21], este hecho será ampliamente discutido en el Capítulo V de esta memoria.

Respecto a las distorsiones de los octaedros de  $\text{MoO}_6$ , se observa (Tabla 6), que los octaedros correspondientes al compuesto de níquel son menos distorsionados, respecto, a  $\Delta l$  y  $\Delta\epsilon$ . En relación con los octaedros de  $\text{TeO}_6$  para ambos compuestos la distorsión es nula.

Al igual que ocurría en los compuestos con cationes orgánicos [10,11] (Capítulos I y III) y tal como se observa en la Tabla 7, los valores más bajos de fuerzas de enlace ( $s$ ,  $s'$ ) en las interacciones Mo-O corresponden a los enlaces de tipo puente:



implicando que tengan los valores más altos de la carga unidad (c.u.), lo que hace que desde un punto de vista de las propiedades protón-aceptor, esos átomos de oxígeno tenderán a formar enlaces de hidrógeno fuertes.

TABLA 7

Distancias de enlaces ( $d / \text{\AA}$ ), fuerzas de enlaces ( $s$  and  $s'$ ) para Mo-O, (s) para Te-O, Ni-O y Co-O y valores de c.u. para los átomos de oxígeno en el octaedro  $\text{MoO}_6$  para los compuestos  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

Distancias de enlaces	$d/\text{\AA}$	s	$s'$	c.u.	Distancias de enlaces	$d/\text{\AA}$	s
-----------------------	----------------	---	------	------	-----------------------	----------------	---

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

Mo-O(1)	2.255	0.338	0.439	-1.561	Te-O(1)	1.920	0.968
Mo-O(2)	1.926	0.870	0.973	-1.027	$\Sigma s$		5.806
Mo-O(3)	1.685	1.941	1.742	-0.258	Ni-O(5)	2.082	0.314
Mo-O(4)	1.739	1.607	1.528	-0.472	Ni-O(6)	2.052	0.339
Mo-O(1i)	2.255	0.338	0.439	-1.561	Ni-O(7)	2.047	0.344
Mo-O(2ii)	1.926	0.870	0.973	-1.027	$\Sigma s$		1.994
$\Sigma s, \Sigma s'$		5.964	6.094				

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

Mo-O(1)	2.397	0.234	0.312	-1.688	Te-O(1)	1.959	0.841
Mo-O(2)	1.931	0.857	0.962	-1.039	$\Sigma s$		5.046
Mo-O(3)	1.620	2.458	2.037	-----	Co-O(5)	2.193	0.262
Mo-O(4)	1.787	1.364	1.361	-0.640	Co-O(6)	1.961	0.491
Mo-O(1i)	2.397	0.234	0.312	-1.688	Co-O(7)	2.120	0.317
Mo-O(2ii)	1.931	0.857	0.962	-1.039	$\Sigma s$		2.140
$\Sigma s, \Sigma s'$		6.004	5.946				

i = x+1, -x+y+1, -z+1; ii = x-y, x-1, -z+1



### **Espectros Infrarrojos:**

Los espectros infrarrojos fueron realizados en el rango  $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR 1760 XTIR dispersando las muestras en KBr.

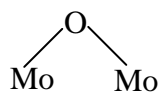
En la Figura 4 se puede observar la perfecta coincidencia entre los espectros de IR del compuesto de níquel con el compuesto de cobalto.

Al igual que en los Capítulos anteriores las bandas entre los  $905 - 954 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las frecuencias de vibración  $\nu$  tanto simétrica ( $\nu_s$ ) como asimétrica ( $\nu_{as}$ ) para los grupos *cis*  $\text{MoO}_2$ , respectivamente, y que son activas en el IR ( $A_{2u}$  y  $2E_u$ ), siempre considerando la simetría idealizada  $D_{3d}$  que posee el anión  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ .

Las bandas  $622$  y  $692 \text{ cm}^{-1}$  podrían ser asignadas a las frecuencias de vibración  $\nu_s(\text{TeO}_6)$  y  $\nu_{as}(\text{TeO}_6)$  y que se corresponden con los modos vibracionales:  $A_{2u} + E_u$  [11,12,22].

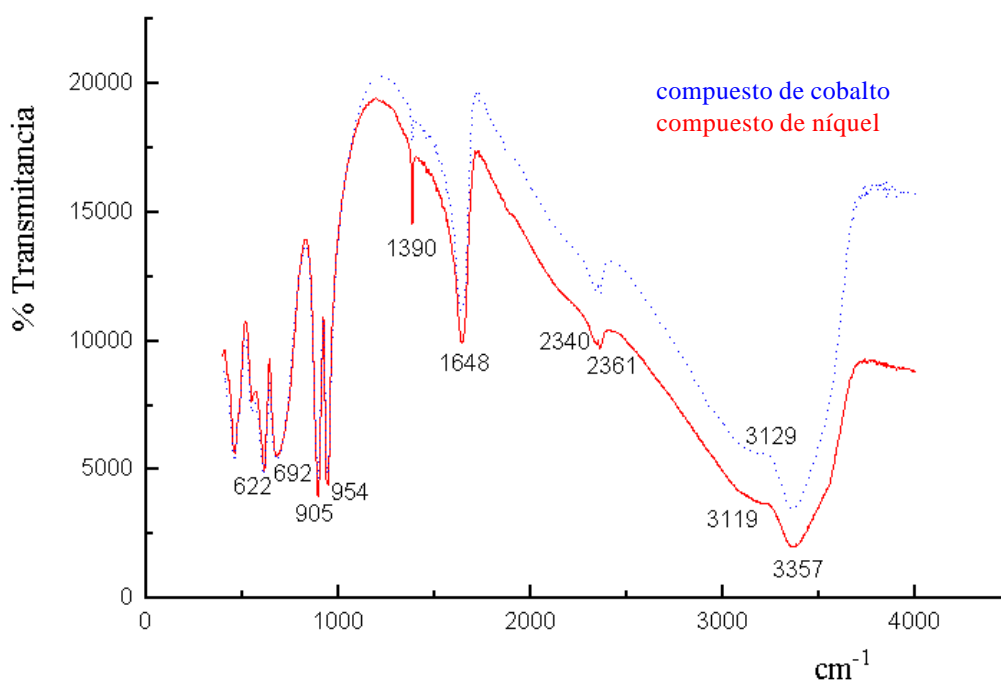
La banda a  $622 \text{ cm}^{-1}$ , es una banda nueva (respecto a los cationes orgánicos [10,11]: Capítulos I y III), que podría corresponder a la frecuencia de agitación ( $\rho_w$ ) de las moléculas de agua en la unidad catiónica  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ó  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , considerando una simetría idealizada  $O_h$  [22].

Sin embargo, en los compuestos:  $\text{Ni}_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  [1] y  $\text{Co}_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [2] la banda a  $622 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la frecuencia  $\nu_s$  y  $\nu_{as}$  de los grupos:



La banda a  $1648\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las deformaciones vibracionales de los grupos OH de las moléculas de agua.

Finalmente, la banda a  $3357\text{ cm}^{-1}$  es asignada a las frecuencias de vibración simétrica y antisimétrica de los grupos OH de las moléculas de agua.



**FIGURA 4**

*Espectros de IR para los compuestos*

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

### **Espectros Electrónicos:**

Se realizaron tanto en sólido como en disolución.

Los espectros en sólido fueron realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 550S en el rango 190-900 nm y diluyendo la muestra en BaSO<sub>4</sub>. Así mismo, los espectros en disolución acuosa fueron realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-NIR en el rango 300-1300 nm.

El espectro UV, para los compuestos de níquel y de cobalto, en disolución acuosa, se muestran en las Figuras 5 y 6, respectivamente. Se observa la presencia de una banda a los 209 nm y con un valor de coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 4.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de níquel y  $\epsilon = 3.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto de cobalto. También, para ambos compuestos, aparece un hombro a 279 nm con un valor de coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y que se corresponde con una transferencia de carga  $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Mo})$  [24].

Todos los valores de longitudes de onda ( $\lambda$ ), coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) así como las transiciones electrónicas para los espectros ultravioleta-visible para los compuestos de níquel y de cobalto se resumen en la Tabla 8.

**Tabla 8**

Valores de longitudes de onda  $\lambda$  (nm), de coeficiente de extinción molar  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y transiciones electrónicas en la región Ultravioleta-Visible en medio acuoso

Compuesto	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	Transición
Níquel	209	$4.9 \times 10^8$	279	$1.2 \times 10^8$	$\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Mo})$
Cobalto	209	$3.8 \times 10^8$	279	$1.2 \times 10^8$	$\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Mo})$

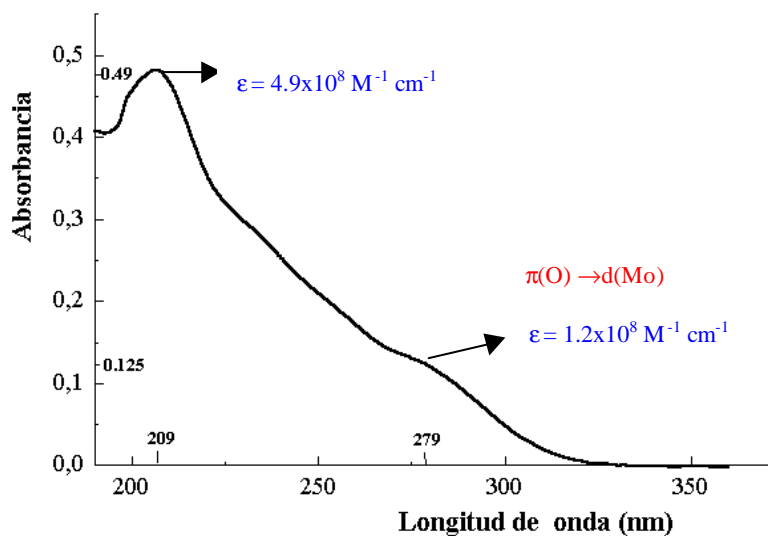


FIGURA 5

*Espectro UV en disolución acuosa para el compuesto de níquel*

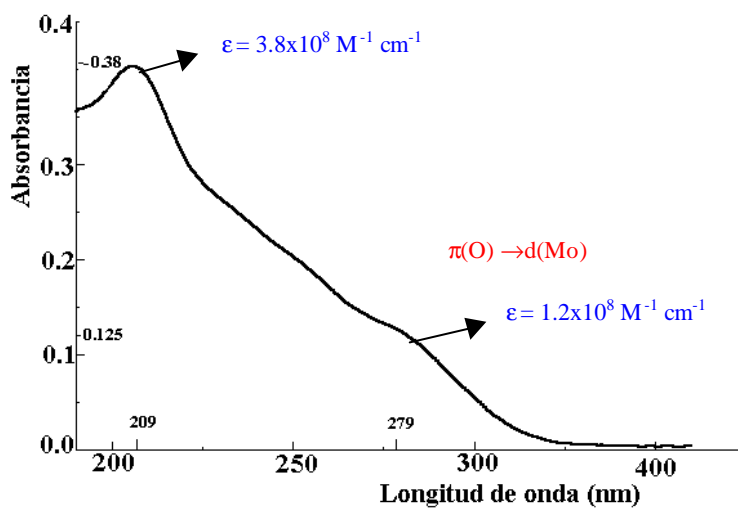
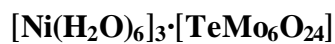
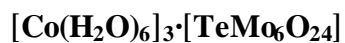


FIGURA 6

*Espectro UV en disolución acuosa para el compuesto de cobalto*



El espectro en el visible en disolución acuosa, para el compuesto de níquel, presenta una banda a 393 nm con un valor de coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 2.3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y un doblete a 660 y 725 nm con coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 0.8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y  $\epsilon = 0.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, y tal como se muestra en la Figura 7. Estas bandas corresponden a las transiciones del campo de ligando de complejos octaédricos  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , siendo asignadas a las transiciones  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  y  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ , respectivamente.

El estado  ${}^1\text{E}_g$  está tan próximo al estado  ${}^3\text{T}_{1g}$  que tienen lugar mezclas extensivas dando lugar a la observación de un doblete en el cual la transición de espín prohibida le resta intensidad a la transición permitida de espín [25].

En fase sólida, utilizando  $\text{BaSO}_4$  como diluyente, se obtienen dos bandas una a 650 nm y otra a 715 nm tal como se muestra en la Figura 8. Se puede observar que hay pequeños desplazamientos con respecto al espectro en disolución, lo que indicaría que el catión  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  *mantiene prácticamente la misma estructura en fase sólida como en disolución.*

Respecto al espectro visible, en disolución acuosa, para el compuesto de cobalto, presenta las bandas a 475 ( $\epsilon = 17.3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 510 ( $\epsilon = 22.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 605 nm ( $\epsilon = 1.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) que son atribuidas a las transiciones electrónicas del complejo octaédrico  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  para las bandas a 475 y 510 nm, mientras que la transición electrónica  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  para la banda a 605 nm tal como se observa en la Figura 9a es un pequeño hombro. En la Figura 9b se puede apreciar mucho mejor esa banda. En fase sólida las bandas son observadas a 470 y 517 nm, Figura 10.

La doble estructura de las bandas a 475 y 510 nm es debida a la mezcla de las transiciones prohibidas de spín a estados dobletes principalmente observadas de  $^2G$  y la  $^2H$  [26].

Análogamente con el compuesto de níquel, en el compuesto de cobalto prácticamente no existe diferencias entre los espectros en disolución y en fase sólida, tal como se muestra en las Figuras 9a y 10, respectivamente, lo que supone que mantiene prácticamente la misma estructura en fase sólida como en disolución.

Todos los valores de longitudes de onda ( $\lambda$ ), coeficientes de extinciones molares ( $\epsilon$ ) así como las transiciones electrónicas para los espectros visibles para los compuestos de níquel y de cobalto se resumen en la Tabla 9.

**TABLA 9**

Valores de longitudes de onda  $\lambda$  (nm), de los coeficientes de extinciones molares  $\epsilon$  ( $M^{-1} cm^{-1}$ ) y transiciones electrónicas en la región del Visible en medio acuoso

Compuesto	$\lambda$	$\epsilon$	Transición del catión $[M(H_2O)_6]^{2+}$
Níquel	393	2.3	$^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{1g}$ (P)
	660	0.8	$^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$
	725	0.9	$^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{1g}$ (F)
	1120	0.5	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$
Cobalto	475	17.3	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (P)
	510	22.7	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (P)
	605	1.7	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ (P)



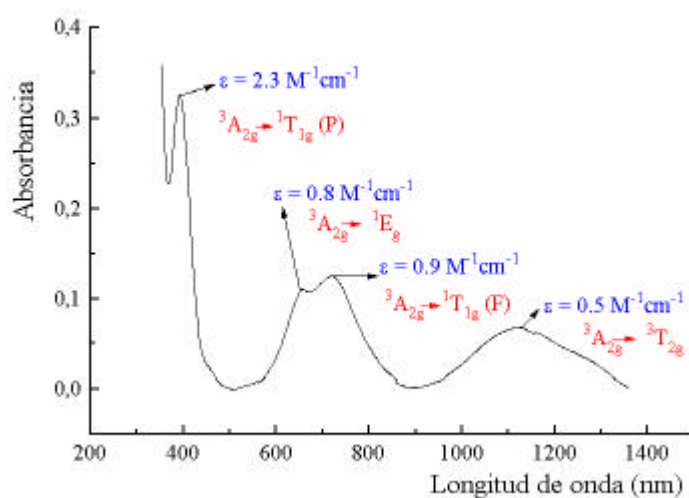


FIGURA 7

*Espectro visible en disolución acuosa para el compuesto de níquel*

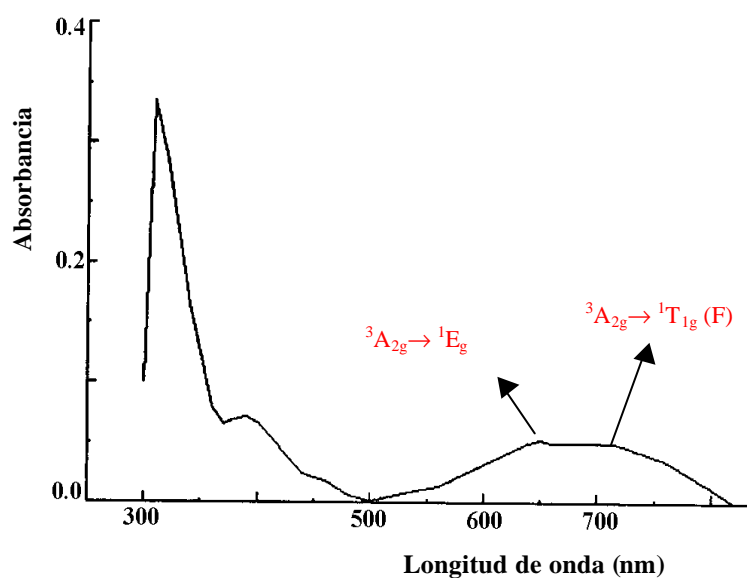
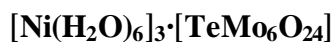
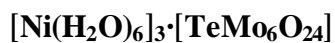


FIGURA 8

*Espectro fase sólida para el compuesto de níquel*



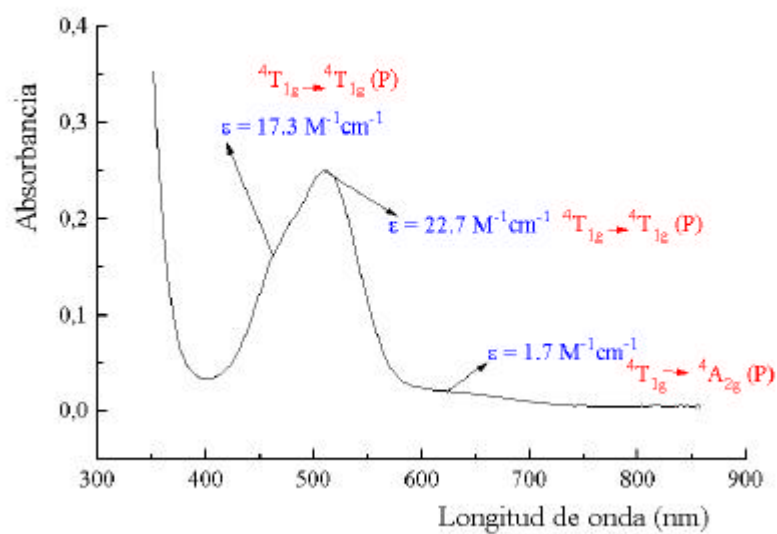


FIGURA 9a

*Espectro visible en disolución acuosa para el compuesto de cobalto*

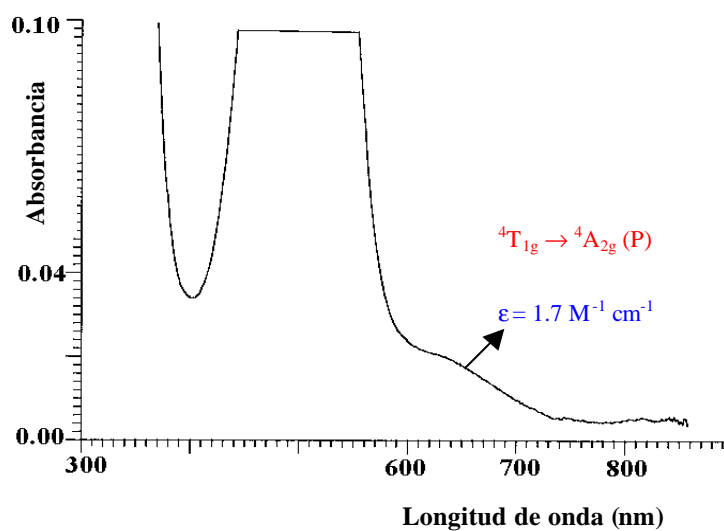
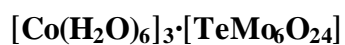
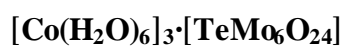


FIGURA 9b

*Espectro visible en disolución acuosa para el compuesto de cobalto*





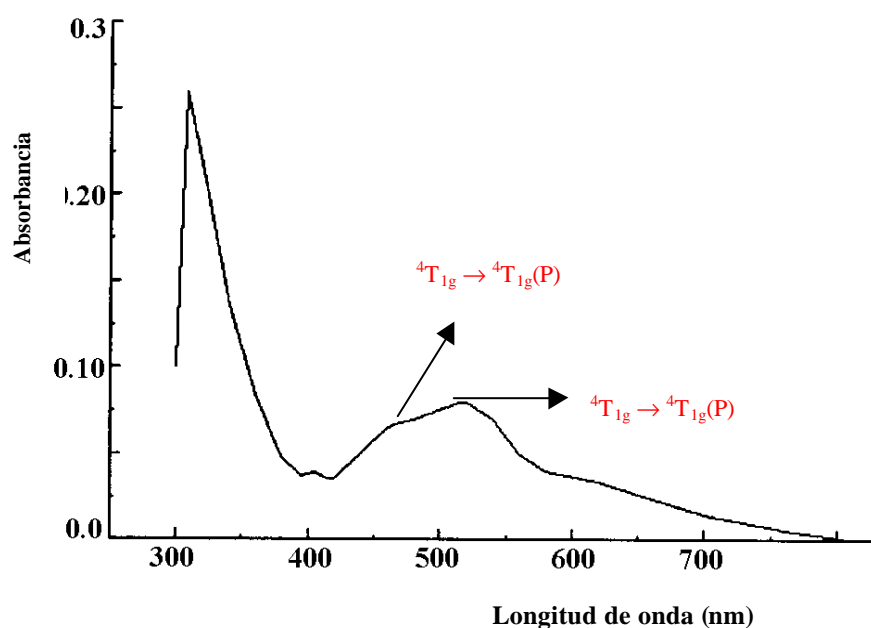
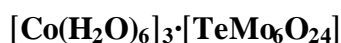


FIGURA 10

*Espectro fase sólida para el compuesto de cobalto*



Para el compuesto de níquel, hemos calculado los valores de  $\Delta_o$  ( $\Delta_o = 8928 \text{ cm}^{-1}$ ) y B ( $B = 830 \text{ cm}^{-1}$ ), usando las ecuaciones [26]:

$$8928 \text{ cm}^{-1} (1120 \text{ nm}) = {}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F}) = \Delta_o$$

$$13793 \text{ cm}^{-1} (725 \text{ nm}) = {}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F}) = 1.8 \Delta_o - x$$

$$25445 \text{ cm}^{-1} (393 \text{ nm}) = {}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P}) = 1.2 \Delta_o + x + 15 B$$

así como el diagrama de niveles de energías para un complejo octaédrico de  $\text{Ni}^{\text{II}} (d^8)$  [26], tal como se observa en la Figura 11.

Los valores de  $\Delta_o$  y B encontrados para el hexaquo complejo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [27] son:  $\Delta_o = 8600 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 930 \text{ cm}^{-1}$ .

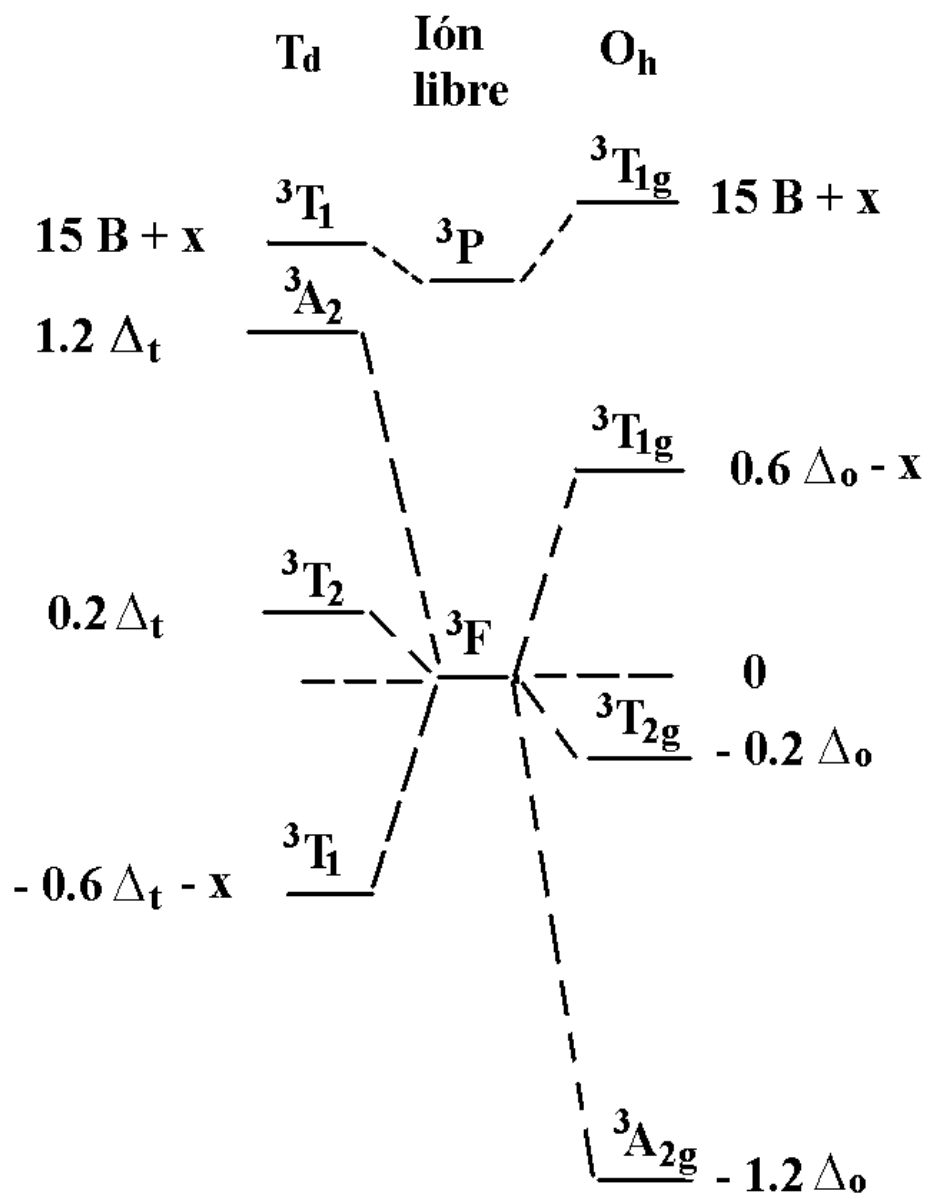


FIGURA 11

diagrama de niveles de energías para un complejo octaédrico de

$Ni(II) (d^8)$

Para el compuesto de cobalto no hemos podido calcular los valores de  $\Delta_0$  ni de  $B$ , pues no hemos podido detectar la banda que debe salir en torno a los 900-920 nm [25].

### **Medidas Magnéticas:**

Las medidas magnéticas fueron obtenidas usando un SQUID MPS-5S, en el rango de temperatura 1.7-300 K. Pd y Hg [Co(SCN)<sub>4</sub>] fueron usados para el calibrado.

En las Figuras 12 y 13, se muestran la dependencia de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para los compuestos de níquel y de cobalto, respectivamente.

Ambos compuestos, cumplen la ley de Curie-Weiss para el rango de temperatura de medida (1.7 – 300 K) como se observa en las Figuras 12 y 13, (insertadas). El valor de  $\chi T$  vs.  $T$ , permanece constante y sólo se observan pequeñas desviaciones en el compuesto de cobalto.

El momento magnético efectivo obtenido para el molibdotelurato de níquel es 3.10 MB, ligeramente más alto que el esperado para la sola contribución de spin del Níquel (II) con  $S = 1$ . Esta pequeña diferencia puede ser explicada teniendo en cuenta que el Ni (II) está coordinado por seis moléculas de agua y el término fundamental del campo cristalino para el Ni(II) es  $^3A_{2g}$  en una simetría idealizada  $O_h$  (Figura 11), lo que justifica el valor experimental del momento magnético.

Para el compuesto de cobalto el momento magnético es 4.57 MB. Este valor está de acuerdo con el término fundamental del campo cristalino  ${}^4T_{1g}$  asociado al Co(II) en una simetría idealizada  $O_h$  para la cual la contribución orbital debería ser considerada.

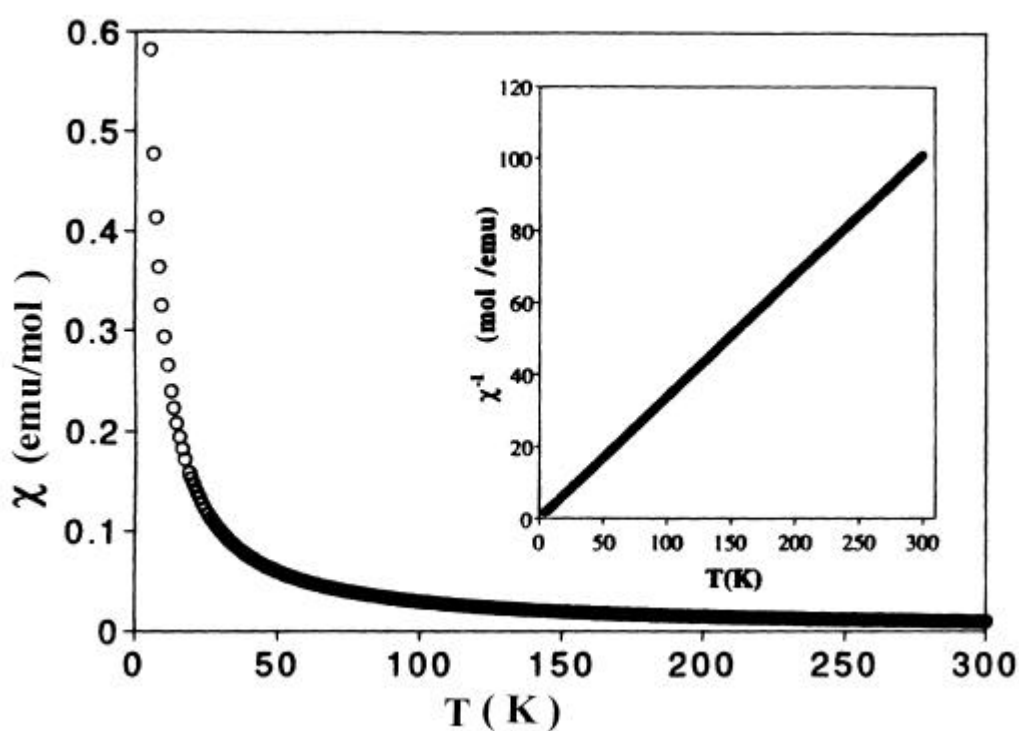


FIGURA 12

*Dependencia de la susceptibilidad magnética molar  $\chi$  con la temperatura.  
El cuadro interno representa la dependencia  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  para el compuesto  
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$*

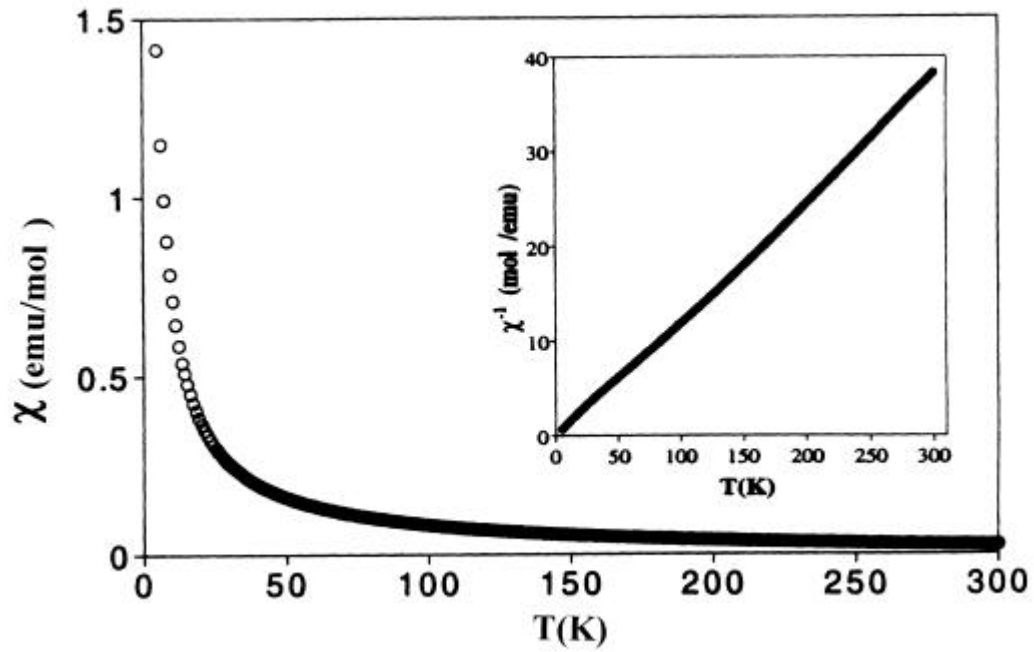


FIGURA 13

*Dependencia de la susceptibilidad magnética molar  $\chi$  con la temperatura.  
El cuadro interno representa la dependencia  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  para el compuesto  
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$*

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] J. Sloczynski and B. Sliwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, **438**, 295.
- [2] R. Grabowski, A. Gumula and J. Sloczynski, *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41**, 1027.
- [3] A. Altamore, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla and G. Camalli. SIR92. Program for the Resolution of Structures by Direct Methods, 1974
- [4] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [5] J. González-Platas and C. Ruíz-Pérez, NEWCORR. Program for Empirical Absorption Correction, University of La Laguna, Spain, 1997.
- [6] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 659.
- [7] C. K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory of Tennessee, Tennessee, USA, 1976.
- [8] P. E. Werner, L. Erikson and M. Westdahl, TREOR, A Semi-exhaustive Trial and Error Powder Indexing Program For All Symmetries. *J. Appl. Cryst.*, 1985, **18**, 367.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, Program FULLPROF ( version 3.1-Jul 96, LLB-JRC ). Rietveld, Profile Matching and Integrated Intensity Refinement of X-ray and/or Neutron Data ( PC-version ) 1996.
- [10] P. A. Lorenzo-Luis, P. Martín-Zarza, A. Sánchez, C. Ruíz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans and P. Gili, *Inorg. Chim. Acta*, 1998.

- [11] P. Gili, P. A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, S. Domínguez, A. Sánchez, J. M. Arrieta, E. Rodríguez Castellón, J. Jiménez-Jiménez, C. Ruíz-Pérez, M. Hernández-Molina and X. Solans, Enviado a publicación, 1998.
- [12] P. Martín-Zarza, J.M. Arrieta, M. C. Muñoz-Roca and P. Gili, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1551.
- [13] I. D. Brown and K. K. Wu, *Acta Cryst.*, 1976, **B32**, 1957.
- [14] E. M. McCarron, J. F. III, Whitney and D. B. Chase, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3275.
- [15] X. You, J. Chem, Z. Xu and J. Huang, *Acta Cryst.*, 1989, **45C**, 413.
- [16] B. Kamenar, M. Benavic and B. Marcovic, *Acta Cryst.*, 1988, **44C**, 1521.
- [17] R. E. McCarley, *Polyhedron*, 1986, **5**, 51.
- [18] B. Krebs, S. Stiller, K. H. Tytko and J. Mehmke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1991, **28**, 883.
- [19] I. D. Brown, *Chem. Soc., Rev.*, 1978, **7**, 359.
- [20] J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keite, *Principles of Structure and Reactivity*. (4<sup>th</sup> edition). Harper Collins College Publishers. 1993, p 454.
- [21] P. A. Lorenzo-Luis, E. Rodríguez Castellón, J. Jiménez Jiménez and P. Gili, *J. Therm. Anal. And Calor.*, 1998.
- [22] A.C. Dengel, G. P. William, I. M. Sahar and A.J.P. White, *Spectrochim. Acta*, 1993, **49**, 1583.
- [23] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (4<sup>th</sup> editon ), John Wiley and Sons, New York, 1986, p. 229.



- 
- [24] A. Botar, B. Botar, P. Gili, A. Müller, J. Meyer, H. Bögge and M. Schmidtman, *Z. Anorg. All. Chem.*, 1996, **622**, 1435.
- [25] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* ( 2<sup>nd</sup> edition ), Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 480, 507.
- [26] D. Sutton, *Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*, Editorial Reverté, S.A, Barcelona, 1975, p. 119, 120.
- [27] S. M. Hart, J. C. A. Boeyens and R. D. Hancock, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 982.

Damos en este Capítulo una introducción de las técnicas y métodos usados en el estudio termogravimétrico y calorimétrico.

### **Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos X**

La Espectroscopía Fotoeléctrica de rayos-X (XPS) es una técnica que data desde los años sesenta y que actualmente es ampliamente utilizada en distintos análisis químicos en superficie.

Este análisis de superficie, consiste en irradiar un sólido, a vacío, con una radiación X monoenergética suave y analizar la energía de los electrones emitidos.

El espectro que se obtiene representa el número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética. Cada elemento posee un único espectro, de tal forma que para una mezcla de elementos será aproximadamente la suma de los picos de los componentes individuales.

Este tipo de espectroscopía es la única técnica superficialmente sensitiva para un análisis químico, pues los electrones detectados se organizan sólo a partir de las capas atómicas superficiales. Es posible, por tanto, obtener datos cuantitativos a partir de las alturas de pico ó bien del área de éstos. La obtención del estado de oxidación del elemento es obtenido por la medida de la posición del pico así como de las separaciones entre éstos.

Los tipos de Rayos X generalmente usados son  $MgK\alpha$  (1253.6 eV) o  $AlK\alpha$  (1486.6 eV). El poder de penetración de estos fotones en el sólido correspondiente es del orden de 1-10  $\mu m$ , de tal forma que existirá una interacción con los átomos de la región superficial dando lugar a que por efecto fotoeléctrico se produzca una emisión de electrones.

La energía de los electrones emitidos vendrá dada por la ecuación:

$$K E = h \nu - B E - \phi_s$$

donde:

$h \nu =$  la energía del fotón

$B E =$  la energía de ligadura (*binding energy*) del orbital atómico, a partir del cual, se generan los electrones y por último  $\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de ligadura es un término muy importante y mediante la cual se puede discernir, durante la interpretación de los datos, si un elemento está en forma de una especie o bien está en forma de otra.

Por definición de energía de ligadura, podríamos decir que es la diferencia de energía entre el estado inicial y final después de que el fotoelectrón ha abandonado el átomo.

Dependiendo de cada átomo, es posible la existencia de varios estados finales de los iones por lo que existirán la misma variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos.

Cuando la energía de ligadura es cero se define el nivel de Fermi y por debajo de este nivel se corresponderá con la energía de ligadura del electrón (que será realmente la energía relativa del ion remanente después de haberse producido la emisión del electrón).

**Conclusión:**

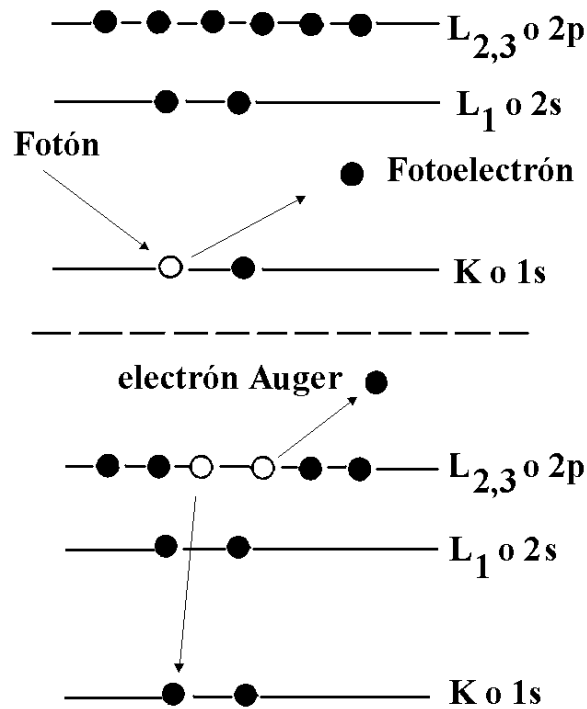
1. cada elemento posee un único espectro
2. la energía de ligadura es característica para cada elemento.

El análisis por XPS, es útil para identificar así como determinar la concentración de los elementos en la superficie de la muestra. Además, dado que existen variaciones en las energías de ligadura hace que existan diferencias de potencial químico (se refiere al estado de oxidación) y de la polarizabilidad (está relacionado con el entorno del elemento y correspondiente al estado de oxidación: *si un elemento está rodeado de un elemento electronegativo sus electrones estarán más retenidos, presentando una BE mayor y viceversa*).

En definitiva la técnica del XPS: “*da información sobre el estado de oxidación del elemento y de su entorno”.*

Hablábamos anteriormente del efecto fotoeléctrico que tiene lugar debido a los fotoelectrones emitidos, pues además también existen otros electrones emitidos llamados electrones Auger y que se originan debido a que existe una relajación de los iones excitados y que permanecen después de haberse producido la fotoemisión. Se estima que la emisión de estos electrones Auger tiene lugar en  $10^{-4}$  segundos una vez producido el efecto fotoeléctrico.

En la Figura 1 podemos observar ambos fenómenos.

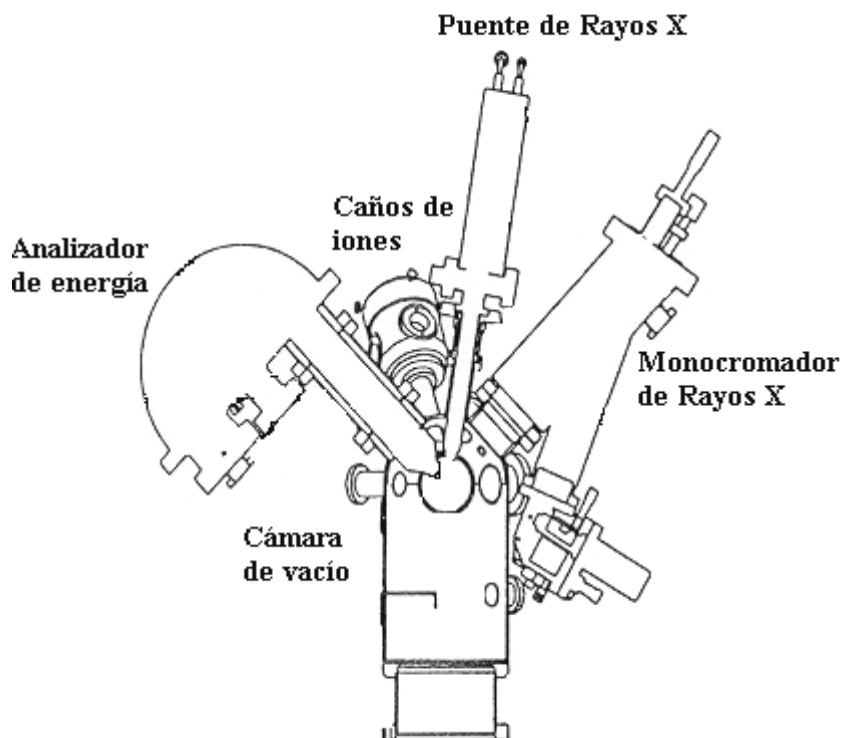


**FIGURA 1**

*efectos Fotoeléctrico y Auger*

Cuando los electrones abandonan la muestra, éstos son detectados mediante un espectrómetro conforme a su energía cinética.

En la Figura 2 podemos ver el esquema general de un analizador de XPS.

**FIGURA 2**

*esquema general de un analizador de XPS*

Los resultados que se dan en este trabajo, utilizando esta técnica, han tenido lugar con un espectrómetro Physical Electronics 5700 con fuente de rayos-X, con dos fuentes de excitación ( $MgK\alpha$ ,  $h\nu = 1253.6$  eV y  $AlK\alpha$ ,  $h\nu = 1486.6$  eV) y un analizador Electrónico 80-365B multicanal.

### **Termogravimetría-Calorimetría: Definiciones: TG, DSC: Aparatos.**

La definición generalmente aceptada de *análisis térmico* abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y / o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada [1].

Dentro de los múltiples métodos que existen [2], nuestro estudio se basa fundamentalmente en dos, que nos proporcionan información química sobre nuestros productos, siendo éstos:

1. *Termogravimetría: TG*
2. *Calorimetría de barrido diferencial: DSC*

Veamos una serie de consideraciones generales sobre cada uno de ellos.

#### *Termogravimetría: TG*

En un análisis termogravimétrico, continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la masa y que normalmente es de forma lineal con el tiempo.

La representación de la masa en función del tiempo se denomina *termograma o curva de descomposición térmica* [3].

En general, la temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Así, en los aparatos actuales las temperaturas

registradas se miden generalmente con un pequeño *termopar* localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra, con lo que se puede afirmar que las temperaturas registradas *son las temperaturas reales de la muestra en cada momento*.

Con los actuales aparatos se consiguen termogramas reproducibles con  $\pm 2$  °C, en todo el intervalo de operación.

**Definiciones importantes:**

**1.- Análisis térmico diferencial:** DTA. Se registran las diferencias de temperaturas entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón son sometidos a un programa de temperatura. En general, el programa de temperatura, implica el calentamiento de la muestra  $T_m$  aumentando linealmente con el tiempo. Se controla la diferencia de temperatura  $\Delta T$  existente entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia  $T_r$ .

Representando,  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_r - T_m$ ) frente a la temperatura se obtiene el llamado *termograma diferencial*.

**2.- Calorimetría de barrido diferencial:** DSC. Se registran las diferencias de energías, es por tanto, un método calorimétrico. Por tanto se representa la diferencia de energía frente a la temperatura. Las respuestas endotérmicas se suelen representar en la dirección positiva respecto a la línea base y corresponden con el incremento de calor de transferencia de la muestra, comparada con la referencia. Las respuestas exotérmicas se registran, en la dirección negativa respecto a la línea base.

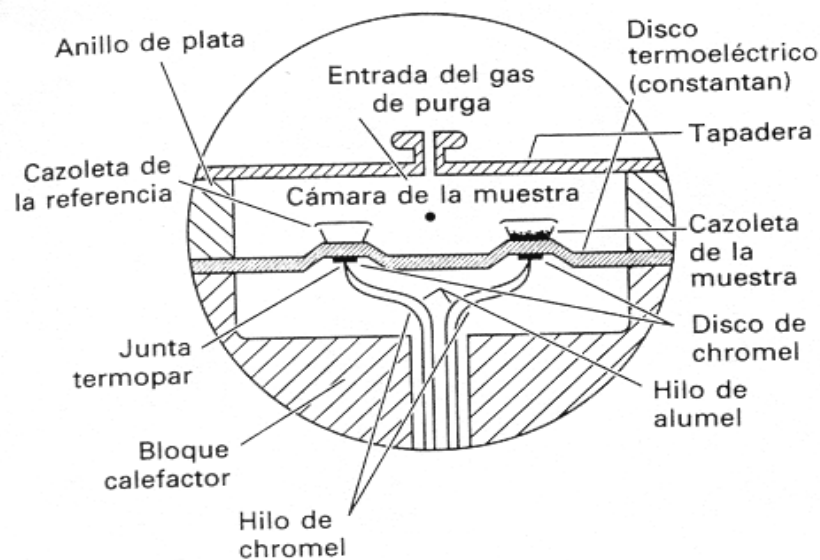


En cualquier caso el área de la curva será proporcional al cambio energético sufrido por la muestra.

Dentro de los métodos para la obtención de datos por *calorimetría de barrido diferencial (DSC)* existen fundamentalmente de dos tipos:

**a)- DSC de flujo de calor:** se miden diferencias de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta o se disminuye linealmente. Tal como puede verse en la Figura 3.

**b)- DSC de potencia compensada:** la muestra y la referencia son calentados por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas aumentan o disminuyen linealmente.



**FIGURA 3**

*DSC de flujo de calor*

**Aparatos:**

Los aparatos actuales, constan de:

1. Una balanza analítica sensible
2. Un horno
3. Un sistema de gas que proporciona la atmósfera inerte ó a veces reactiva
4. Un microprocesador para el control del aparato así como para la adquisición de datos.

De manera opcional, un sistema de válvula automática, capaz de cambiar un gas por otro.

Los compuestos que se estudian en esta memoria, utilizando esta técnica fueron sometidos a estudios termogravimétricos (TG) y calorimétricos (DSC) realizados en *régimen no-isotermo* a una velocidad de calentamiento igual a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e *isotermo*, en atmósfera de nitrógeno (N-50) a velocidad de flujo de  $70\text{ cm}^3/\text{min}$ , en una termobalanza Netzsch STA 409 EP. Las medidas de DSC es *por flujo de calor* (Figura 3).

El aparato fue calibrado con cinco sustancias patrón:  $\text{KNO}_3$ , In,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{BaCO}_3$  y en cápsula abierta.

Tanto para la muestra como la referencia se usaron cápsulas de alúmina.

### **Aspectos Teóricos:**

El estudio comprende tanto el régimen *no-isotermo* como el *isotermo*.

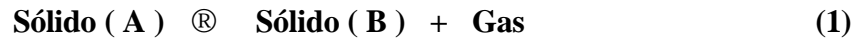
En ambos casos, el *grado de avance*,  $\alpha$ , de una reacción, se obtiene a partir de la pérdida de *masa relativa* de la muestra. Los resultados experimentales para ambos métodos, se expresan convenientemente en forma de curvas, en las cuales se representa la pérdida de *masa relativa* de la muestra frente a la temperatura, *para el no-isotermo*, ó frente al tiempo, *para el caso isotermo*. La interpretación de las mismas, es diferente así como los modelos matemáticos empleados. Por ello nuestro estudio abarca ambos métodos.

#### **(A) Régimen No-Isotermo:**

Consiste en someter a la muestra a un calentamiento progresivo en régimen lineal de aumento de la temperatura, registrándose de forma automática y para cada instante, la pérdida de masa en función de la temperatura: ver Figuras 4-11, págs. 19-23.

El estudio cinético de los procesos químicos que suceden en las descomposiciones de sólidos es complejo.

La limitación de este tipo de estudios, radica en que sólo es posible la obtención de buenos resultados en aquellos procesos en los que interviene una única sustancia sólida y como máximo, un único producto de reacción y que sea sólido así como generación de una sustancia gaseosa, tal como se observa en la reacción (1):



Las reacciones que presuponen un cambio de fase pueden ser extraordinariamente complicadas.

Además, teniendo en cuenta, que a las dificultades propias del estudio cinético de las ecuaciones homogéneas, hay que sumarle las propias complicaciones que derivan de la aparición de una nueva fase y de la presencia de una reacción de interfase.

Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas TG se deducen a partir de tratamientos elaborados por Satava [4] para las situaciones en régimen *no-isotermo*. Según su teoría, *una curva termogravimétrica correspondiente a un proceso que procede con un incremento constante de temperatura, se puede describir matemáticamente mediante la ecuación:*

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = B$$

donde:

$$\alpha_m = \text{grado de avance} = \frac{m_i - m_{T_S}}{m_i - m_f} \Leftrightarrow \begin{cases} m_i = \text{masa inicial (mg)} \\ m_f = \text{masa final} \\ m_{T_S} = \text{masa pico 1ª derivada DTG} \end{cases}$$

$m$  indica el valor de  $\alpha$  para la  $T_S$  en la curva DTG

$g(\alpha)$  es una función de control de la velocidad de reacción

$p(x)$  es una función dependiente de la energía de activación del proceso

Las funciones  $g(\alpha)$  y  $p(x)$ , son aproximadamente lineales con la inversa de la temperatura.

Sin embargo,  $B$  es un parámetro independiente de la temperatura.

Representando  $\log g(\alpha)$  vs a  $1/T$  se obtiene que el mecanismo más probable corresponde con una representación lineal.

Las ecuaciones cinéticas usadas para el tratamiento de las curvas termogravimétricas son:

- las nueve *funciones mecanísticas* de Satava [4]:

**Grupo de las de Difusión:**

1.- Difusión unidimensional:

$$g(\alpha) = \alpha^2$$

2.- Difusión tridimensional: simetría cilíndrica:

$$g(\alpha) = \alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$$

3.- Difusión tridimensional: simetría esférica ó ecuación de Jander:

$$g(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$$

4.- Difusión tridimensional: simetría esférica ó ecuación Ginstling-Brounshtein:

$$g(\alpha) = (1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$$

5.- Reacción en el límite de la fase: simetría cilíndrica:

$$g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/2}$$

6.- Reacción en el límite de la fase: simetría esférica:

$$g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3}$$

Grupos de las de Nucleación:

1 - Nucleación al azar: un núcleo por cada partícula:

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$$

2.- Nucleación al azar: ecuación de Avrami-Erofeev I:

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$$

3.- Nucleación al azar: ecuación de Avrami-Erofeev II:

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$$

Dentro de este grupo de *las funciones mecánicas* está también la ecuación de Johnson-Gallagher [5]

$$g(\mathbf{a}) = \frac{1}{1-\mathbf{a}}$$

- *funciones no-mecánicas de orden n  $\neq$  1* (son ecuaciones generales y las utilizadas en esta memoria, pues existen para el caso particular en el que el orden es n=1):

1.- Modelo de Horowitz-Metzger (HM) [6]. Se basa en la ecuación:

$$\ln \left[ \frac{1-X^{1-n}}{1-n} \right] = \frac{E_a \Theta}{RT_s^2} - \frac{E_a}{RT_s} + \ln \frac{ZRT_s^2}{\Phi E_a}$$

2.- Modelo de Coats-Redfern (CR) [7]. Se basa en la ecuación:

$$\ln \frac{(1 - X^{1-n})}{(1-n)T^2} = \ln \left\{ \frac{ZR}{\Phi E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right\} - \frac{E_a}{RT}$$

3.- Modelo de MacCallum-Tanner (MT) [8] Se basa en la ecuación:

$$\log \left[ \frac{1 - X^{1-n}}{1-n} \right] = \log \left( \frac{ZR}{\Phi E_a} \right) - 0.485 E_a^{0.435} - \frac{(0.449 + 0.217 E_a) 10^3}{T}$$

donde:

X es la fracción remanente =  $1 - \alpha$

$\Phi$  = velocidad de calentamiento

$\Theta = T - T_s \Leftrightarrow T_s$  = temperatura del pico correspondiente a

la derivada de la curva termogravimétrica

DTG

$E_a$  es la energía de activación en  $\text{kJmol}^{-1}$

Z es el factor pre-exponencial en  $\text{s}^{-1}$

n es el orden de la reacción

$R = \text{cte} = 8.31441 \text{ (J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$

T es la temperatura en K

El orden de la reacción se calcula empleando la llamada ecuación de Gyulai-Greenhow [9]:

$$1 - \alpha = X_m = 1.062 n^{1/n}$$

siendo:  $m$  el valor correspondiente a  $X = 1 - \alpha$ , para la temperatura  $T_S$  en la curva DTG ó el cambio de pendiente en la curva DTG.

En el Apéndice V, se encuentran recogidos los valores de  $n$  y de  $\alpha$ .

También existe otra función dentro de las *no-mecánísticas* pero que no depende del orden de la reacción  $n$  (solo de la masa de la muestra inicial, de la masa relativa en cada instante de tiempo y de la relación de los pesos moleculares inicial y final de la etapa) y que es el modelo de Abou-Shaabab-Simonelli [10]:

$$\log \frac{-d(W_{obs}^t)/dT}{(W_{obs}^t) - (W_{obs}^0)/r} = \log \frac{Z}{\Phi} - \frac{E_a}{2.303RT}$$

donde:

$W_{obs}^t$  es la masa en cada instante de tiempo (mg)

$W_{obs}^0$  es la masa inicial (mg)

$r$  es la relación de masas moleculares inicial/ final de etapa

$R = \text{cte} = 8.31441 \text{ (J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$

$T$  es la temperatura en K

Otra vía para obtener el *mecanismo de reacción*, y que no utiliza las funciones mecánísticas de Satava [4], vistas anteriormente, es la propuesta por A. Escuer, J.



Ribas, y *colaboradores* [11,12] en las que distinguen entre reacciones de orden  $n=1$  (que serían del tipo de las de Difusión) y las de orden  $n = 1, 2$  y  $3$  (que serían del tipo de las de Nucleación).

Sin embargo, nosotros hemos empleado las mecánicas de Satava [4] en las que no se tienen en cuenta si es de orden  $n = 1$  o  $n \neq 1$ , pues el orden de reacción, se obtiene de la ecuación de Gyulai-Greenhow [9], pág. 15.

### (B) Régimen Isotermo:

Consiste en someter la muestra a una temperatura definida durante un tiempo en el que se garantice la pérdida de masa, registrándose de forma automática y para cada instante, la pérdida de masa en función del tiempo, Figuras 29– 31, págs. 62-64.

Las ecuaciones matemáticas usadas en este método son las siguientes:

1.- Ecuación de Abou-Shaabab-Simonelli [13], siempre que cumpla la ecuación general (1), pág. 11:

$$\log \left[ W_{obs}^t - \left( \frac{W_{obs}^0}{r} \right) \right] = -\frac{kt}{2.303} + \log \left[ \left( \frac{W_{obs}^0}{r} \right) (r-1) \right]$$

donde:

$W_{obs}^t$  = masa en cada instante de tiempo (mg)

$W_{obs}^0$  = masa inicial (mg)

$k$  = constante de velocidad ( $\text{mol min}^{-1}$ )

$r$  = relación de masas moleculares inicial/ final de etapa

Representando  $\log [W_{obs}^t - (W_{obs}^0/r)]$  vs.  $t$  obtenemos  $k$  para cada isoterma

## 2.- Ecuación de Arrhenius

$$\ln k = - E_a / RT + \ln Z$$

donde:

$k$  = constante de velocidad ( $\text{mol min}^{-1}$ )

$E_a$  = energía de activación ( $\text{J mol}^{-1}$ )

$R$  = cte =  $8.31441 \text{ (J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$

$T$  = temperatura de la isoterma en K

$Z$  = factor pre-exponencial ( $\text{seg}^{-1}$ )

Representando  $\ln k$  vs.  $1/T$  obtendremos el valor de la  $E_a$

## 3.- Ecuación de Eyring [12,14]:

$$\ln \left( \frac{kh}{k_b T} \right) = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

donde:

$k$  = constante de velocidad ( $\text{mol min}^{-1}$ )

$h$  = cte de Planck  $6.626176 \times 10^{-34} \text{ (J seg)}$

$k_B$  = cte de Boltzmann  $1.38062 \times 10^{-23} \text{ (JK}^{-1}\text{)}$

$T$  = temperatura (K)

$\Delta S^\ddagger$  = entropía de activación ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$\Delta H^\ddagger$  = entalpía de activación ( $\text{kJmol}^{-1}$ )

Representando  $\ln(kh/k_b T)$  vs.  $1/T$  obtendremos  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$

4.- Ecuación fundamental de la Termodinámica:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

siendo:

$\Delta G_T^\ddagger$  = energía libre de activación ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) para la T media de todas las isothermas.

Para el cálculo de la Ea existe otra alternativa y es usar la Ecuación de J.Ribas y colaboradores [12]:

$$\ln \Delta t = E_a / RT + \text{cte}$$

donde:  $\Delta t = t_{\alpha = 0.8} - t_{\alpha = 0.2}$

Representando  $\ln \Delta t$  vs.  $1/T$  obtendremos la  $E_a$ . El valor de la  $E_a$  obtenido de la pendiente de la representación  $\ln \Delta t$  vs.  $1/T$  es independiente de la función  $g(\alpha)$  [12].

## Proceso Experimental

### Régimen No-Isotermo:

Se hicieron medidas de TG a la velocidad de 5 °C/min en corriente de nitrógeno a velocidad de flujo de 70 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y en el rango de 22 ≤ T ≤ 650 °C, tal como se puede observar en las Figuras 4-11.

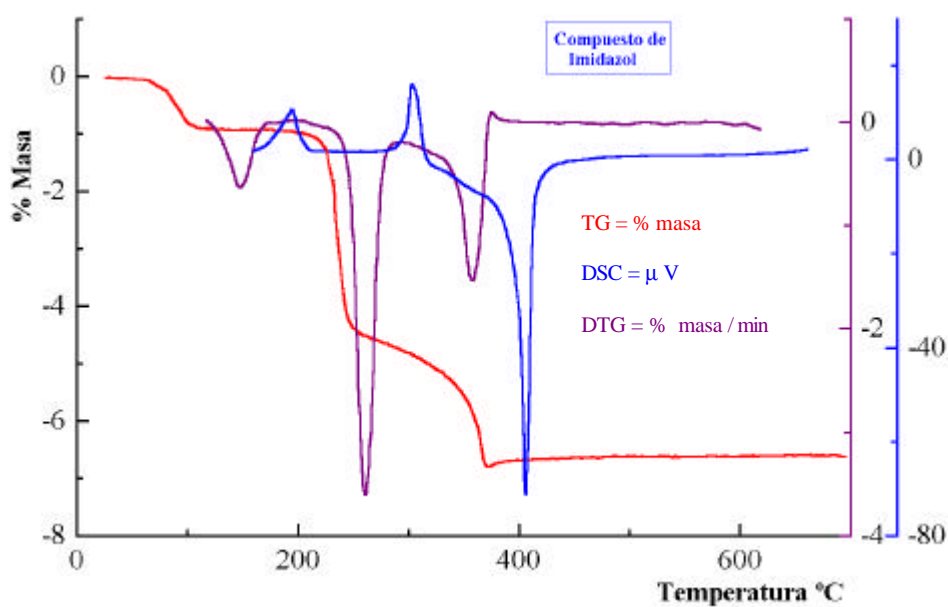


FIGURA 4



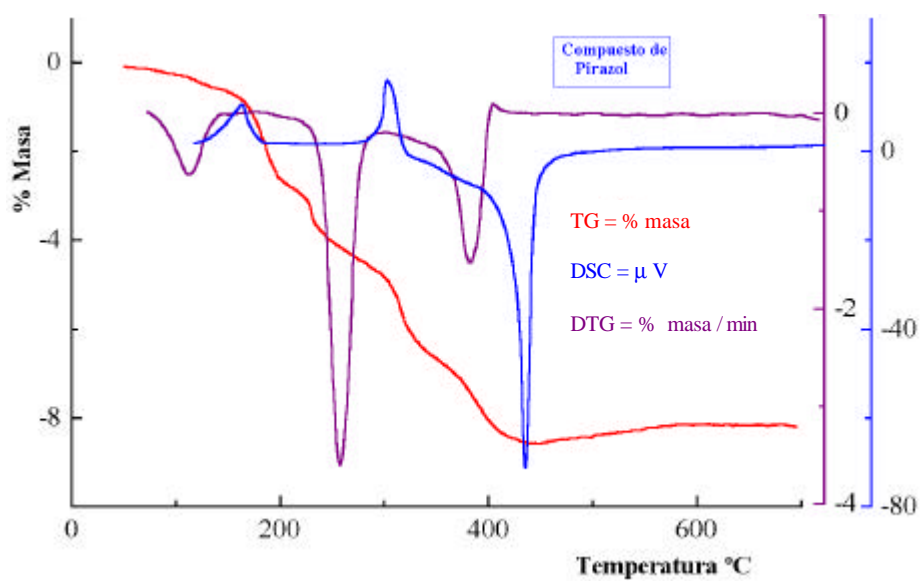


FIGURA 5

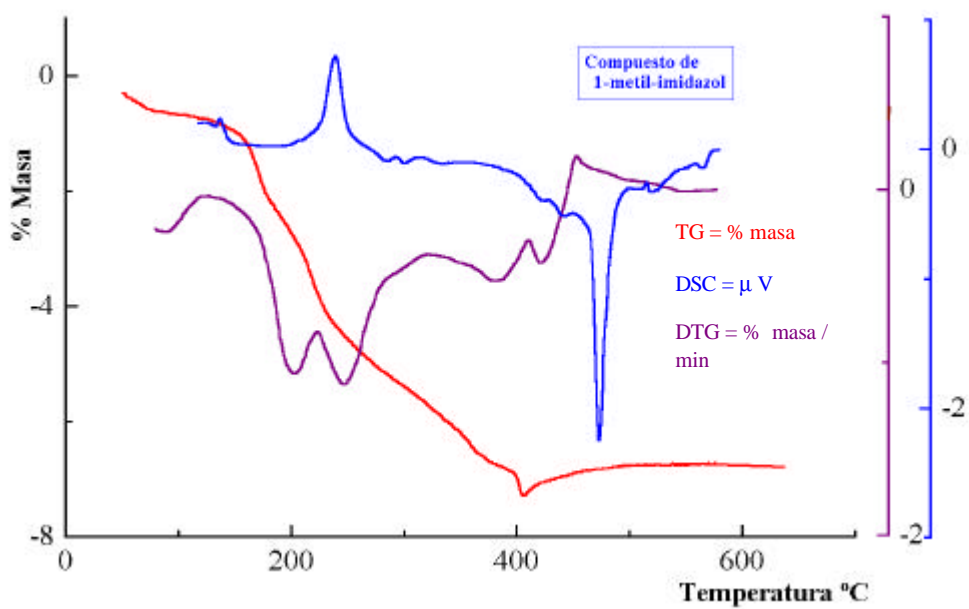


FIGURA 6



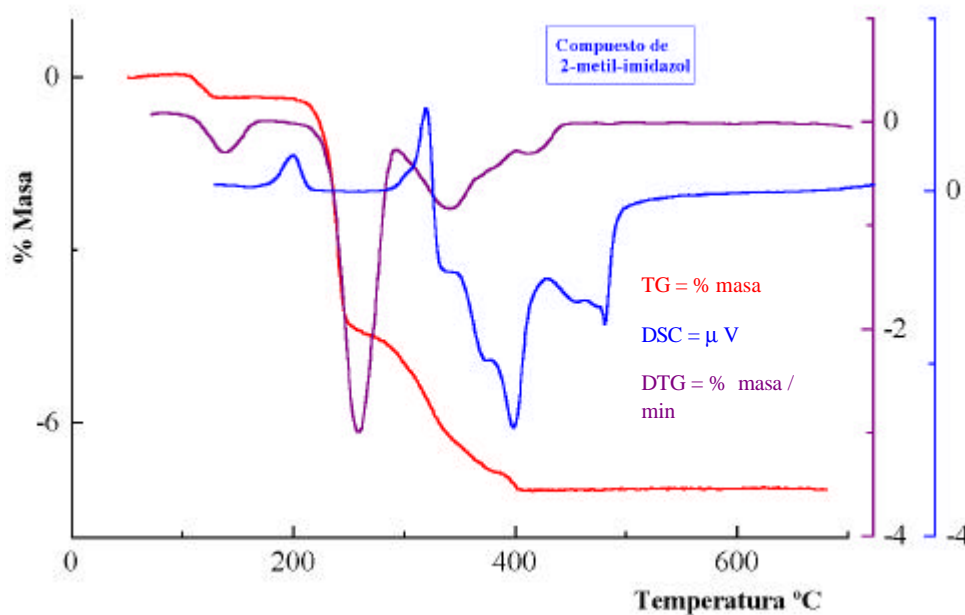


FIGURA 7

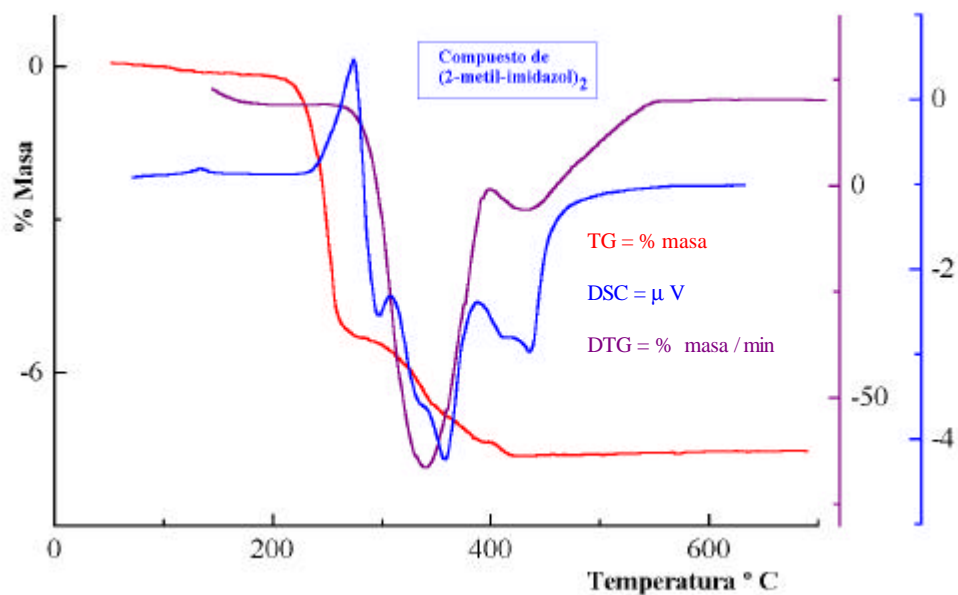
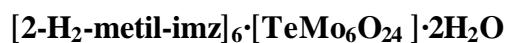
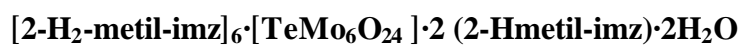


FIGURA 8



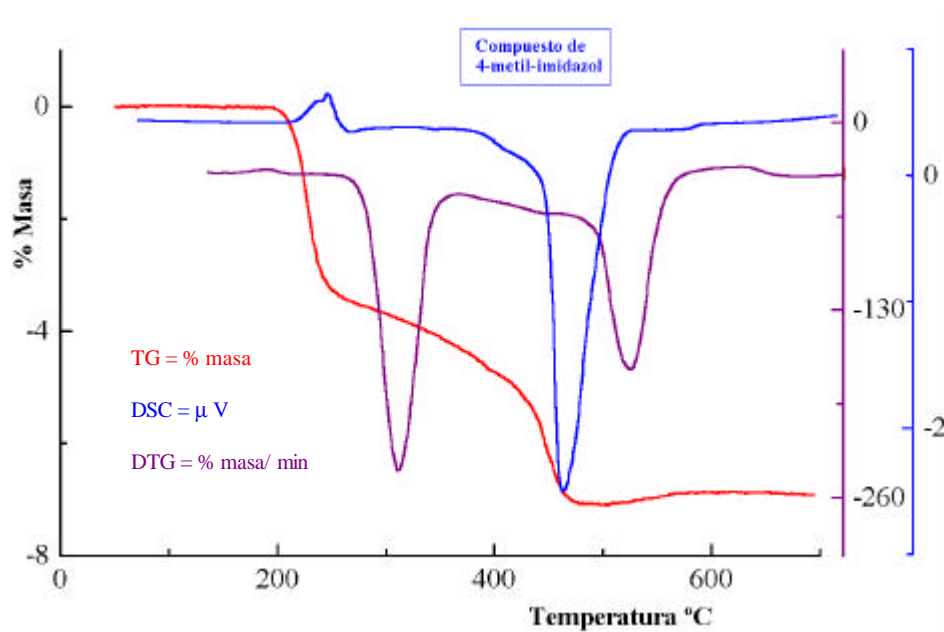


FIGURA 9

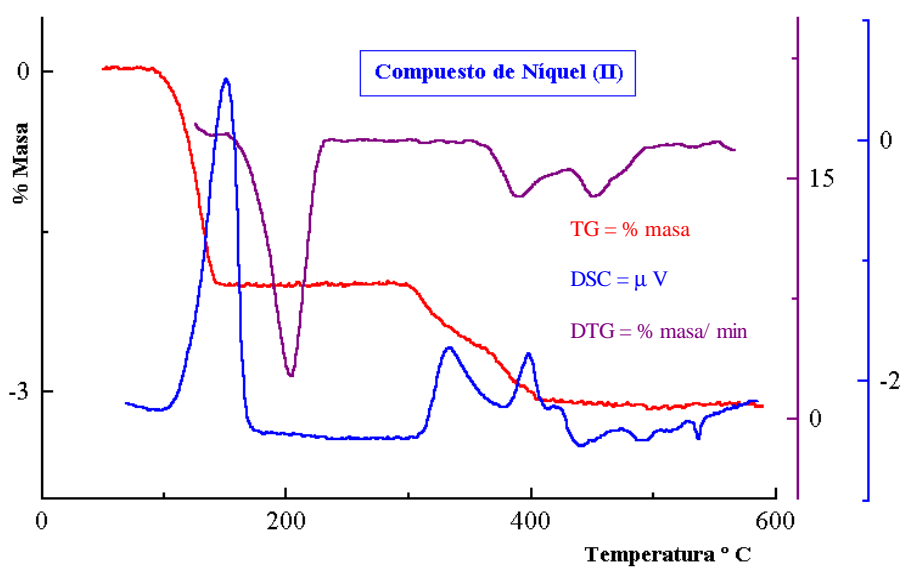
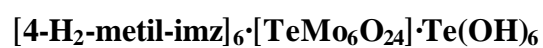
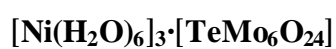


FIGURA 10



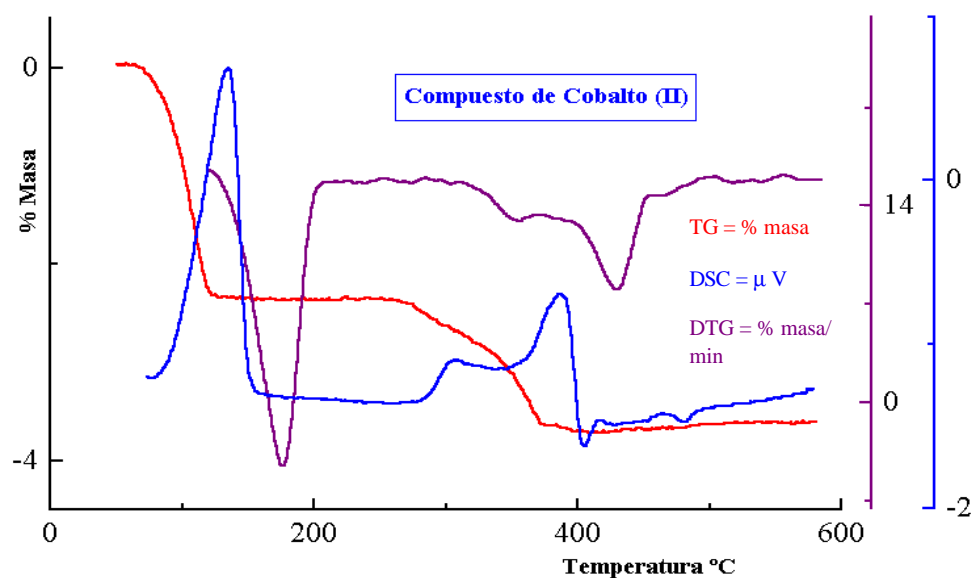
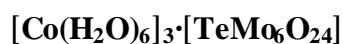


FIGURA 11



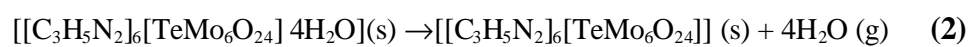
### Estudio de las Curvas Termogravimétricas: Resultados

#### (A) compuestos orgánicos:

**Imidazol:**  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  [15]: Figura 4, pág. 19

% Teórico 4.6 %, Experimental 4.4 %

Pérdida de las cuatro moléculas de agua entre los 63.5 – 142.6 °C, de acuerdo con la reacción de descomposición y en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 137 \text{ kJmol}^{-1}$ .





**Pirazol**:  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [15]: Figura 5, pág. 20

Existe un solapamiento de etapas con lo que no es fácil determinar qué reacción de descomposición tiene lugar y por lo tanto no es posible determinar los porcentajes de pérdidas de masa teóricos y experimentales.

**1-metil-imidazol**:  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [16]: Figura 6, pág. 20

Análogamente como en el caso del compuesto de pirazol, existe un solapamiento de etapas con lo que no es fácil determinar qué reacción de descomposición tiene lugar y por lo tanto no es posible determinar los porcentajes de pérdidas de masa teóricos y experimentales.

**2-metil-imidazol**:  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16] Figura 7, pág. 21

% Teórico 2.2 %, Experimental 2.1 %,

Pérdida de las dos moléculas de agua entre los 89.5 – 107.6 °C, de acuerdo con la reacción de descomposición y en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 72.5 \text{ k J mol}^{-1}$ .

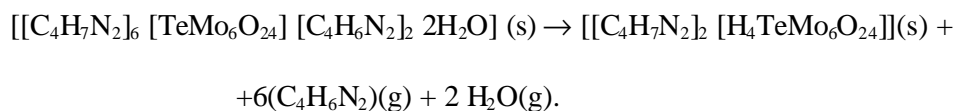


**2-metil-imidazol**:  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] [2\text{-H-metil-imz}]_2 2\text{H}_2\text{O}$

[16] Figura 8, pág. 21

% Teórico 29.9 %, Experimental 29 %

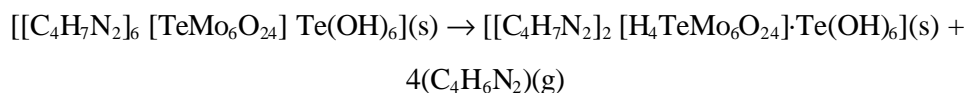
Pérdida simultánea de las dos moléculas de agua y de seis moléculas 2-metilimidazoles entre los 180 – 298 °C, de acuerdo con la reacción de descomposición y en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 885 \text{ k J mol}^{-1}$ .



4-metil-imidazol: [4-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub> [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>] Te(OH)<sub>6</sub> [16] Figura 9, pág. 22

% Teórico 18.3 %, Experimental 17.1 %

Pérdida simultánea de las cuatro moléculas de 4-metil-imidazolium entre los 196 – 285°C, de acuerdo con la reacción de descomposición y en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 336 \text{ k J mol}^{-1}$ .



Han sido descritos [17] heteropolianiones representados por la fórmula general  $[\text{H}_n\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{(6-n)-}$ , tales como  $[\text{H}_4\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{2-}$ , por lo que los métodos térmicos son otro camino de preparación de estos compuestos.

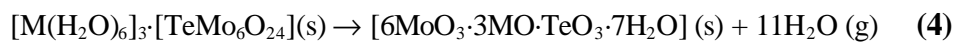
### (B) compuestos inorgánicos:

Níquel (II) y Cobalto (II):  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ , M = Ni(II), Co(II)

% Teórico 12.5 %, Obtenido 12.3 %

[18,19] Figuras 10 y 11, págs. 22 y 23, respectivamente,.

Reacción de descomposición en un proceso endotérmico:  $\Delta H = 800 \text{ k J mol}^{-1}$  para el níquel (II) y  $\Delta H = 833 \text{ k J mol}^{-1}$  para el compuesto de cobalto (II)



El compuesto de níquel, las once moléculas de agua, las pierde entre los 73-120 °C, mientras, el compuesto de cobalto las pierde en el intervalo 58-114 °C, lo que indica que el compuesto de cobalto es más inestable que el de níquel, lo cual está de acuerdo con el grado de distorsión del octaedro hexaaquocobalto (II)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  que era mayor que para el caso del hexaaquoníquel (II)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  [18], tal y como se vio en el Capítulo IV pág. 17.

Posteriormente, la segunda y tercera etapas, son de forma solapadas:

% Teórico 9.0 %, Experimental 8.5 %

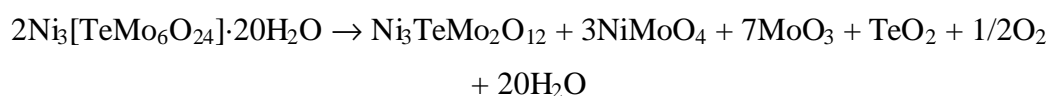


Esta segunda y tercera etapas solapadas de descomposición térmica para ambos compuestos, corresponden a la pérdida de las siete moléculas de agua, entre los 287 y 400 °C para el compuesto de níquel y entre 258 y 398 °C para el compuesto de cobalto de acuerdo con la ecuación de descomposición (5).

En estos compuestos las siete moléculas de agua están más fuertemente enlazadas que las otras once. Esas once moléculas están enlazadas solamente a los cationes  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  como aguas de coordinación, mientras las otras siete restantes están enlazadas no solo a las unidades catiónicas  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  sino a las

unidades aniónicas  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  [18], tal como se vio en el Capítulo IV págs. 13-15.

Para el compuesto descrito en la bibliografía [20]  $\text{Ni}_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  las moléculas de agua son perdidas en solo dos etapas: once moléculas a los 120 °C y las nueve restantes a los 270 °C, según la reacción global de descomposición:



### **Conclusión:**

(1) sólo los compuestos de: imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15], 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16], níquel(II) y cobalto(II)  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$  [19], cumplen los dos requisitos para un estudio en régimen dinámico:

- tener una etapa definida
- cumplir la ecuación general (1), pág.11:

(2) por tanto, a partir de aquí, nos quedaremos con estos compuestos.

Para facilitar el estudio de los compuestos residuales así como el estudio cinético seguiremos los pasos englobados en el Cuadro I:

Caracterización de los compuestos residuales para los compuestos:

**orgánicos:**

imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **Reacción (2) página 23**

2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **Reacción (3) página 24**

**inorgánicos:**

níquel (II) y cobalto (II):  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  **Reacciones (4) y (5) Página 26**



Caracterización de los compuestos residuales en el rango de temperaturas  $400 \leq T \leq 650 \text{ }^\circ\text{C}$  para los compuestos:

**orgánicos:**

imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**inorgánicos:**

níquel (II) y cobalto (II):  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$



Obtención de los parámetros cinéticos  $E_a$  y factores pre-exponenciales  $Z$  para las pérdidas de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en los compuestos:

**orgánicos:**

imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**inorgánico:**

cobalto (II):  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

**CUADRO I**

Teniendo en cuenta el Cuadro I, veamos cada parte:

**Parte primera**

**Caracterización de los compuestos residuales para los compuestos:**

**orgánicos:**

imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Reacción (2) pág. 23

2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Reacción (3) pág. 24

**inorgánicos:**

níquel (II) y cobalto (II):  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  Reacciones (4) y (5) pág. 26

Los compuestos sólidos residuales, obtenidos:  $[[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]](\text{s})$  [15] reacción (2), pág. 23 para el compuesto de imidazol,  $[[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]](\text{s})$  [16] reacción (3), pág. 24 para el 2-metil-imidazol y  $[6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MO} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{s})$  [19] reacción (4), pág. 26 para los compuestos de níquel (II) y cobalto (II), fueron caracterizados por análisis elemental, recogiendo los valores teóricos y experimentales para el C, H y N en la Tabla 1.

De estos análisis, se puede observar que la desaparición de las moléculas de agua en los casos de los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15], y del 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16], es total, mientras, para los casos de los compuestos de níquel (II) y cobalto (II)  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [19], se observa una disminución en la cantidad de

moléculas de agua de acuerdo con la reacción de descomposición (4), pág. 26, posteriormente, existen dos etapas solapadas en las que se pierden el resto de moléculas de agua (once), según la reacción (5), pág. 26.

La desaparición de las moléculas de agua en los cuatro compuestos anteriores, es comprobado, además, por espectroscopía infrarroja donde se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los grupos OH que aparecen entorno a los:  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  [20-22] que corresponden a las tensiones de vibración O-H y a las de deformación de los grupos O-H que están entorno a los  $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ , para los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15], y del 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16].

Para los compuestos de níquel (II) y cobalto (II), los espectros de IR muestran una disminución pronunciada de la intensidad de las bandas en las regiones citadas anteriormente, para las tensiones de vibración y de deformación, respectivamente, de los grupos O-H [21,22]. Esto, se puede observar en las Figuras 12, 13 y 14, págs. 32, 33 y 34, donde se muestran los espectros de IR de los compuestos iniciales y deshidratados (imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15] y 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16]) así como de los parcialmente deshidratados ( $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [18,19], M = Ni(II), Co(II)), respectivamente, (en el Capítulo IV, página 20 se vio que los IR para ambos compuestos eran perfectamente superponibles).

**TABLA 1**

Valores Teóricos y Experimentales para los compuestos residuales en la primera etapa de descomposición (reacciones (2), (3) y (4), respectivamente) para los compuestos de: imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

Compuestos	% Teóricos			% Experimental		
	%H	%C	%N	%H	%C	%N
$[[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]]$ (s) Reacción (2) pág. 23	2.00	14.38	11.19	1.97	14.15	11.04
$[[\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]]$ (s) Reacción (3) pág. 24	2.67	18.16	10.59	2.58	17.98	10.35
$[6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{CoO} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ (s) Reacción (4) pág. 26	1.01	-----	-----	0.98	-----	-----



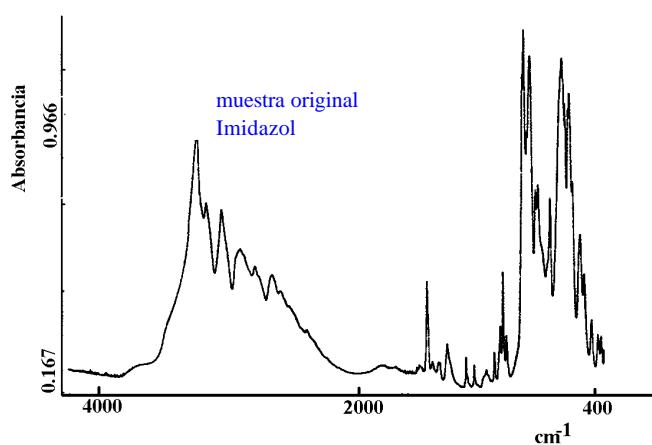


FIGURA 12-a

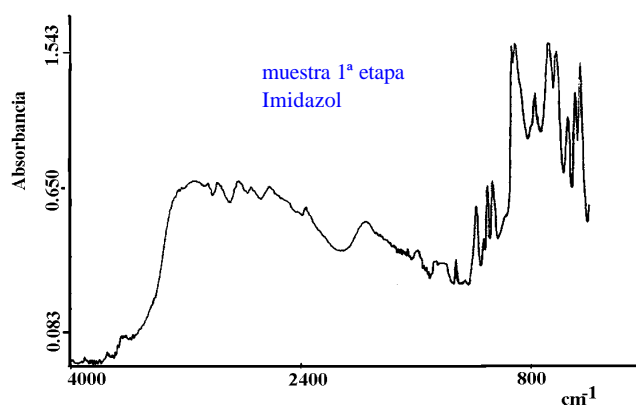


FIGURA 12-b

*Infrarrojos para el compuesto de imidazol*



*Figura 12-a Infrarrojo de la muestra inicial*

*Figura 12-b Infrarrojo muestra deshidratada*

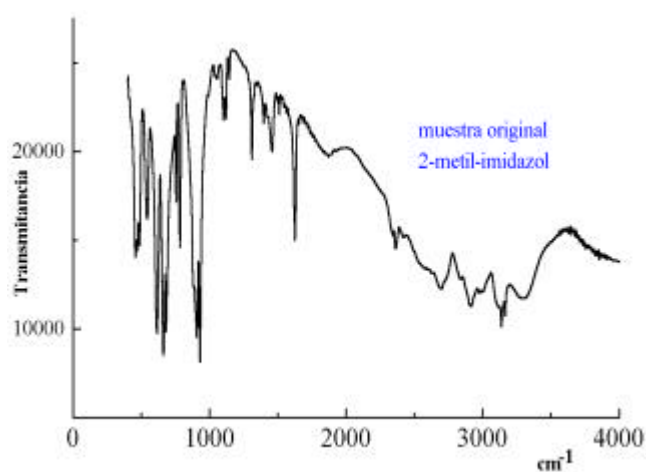


FIGURA 13-a

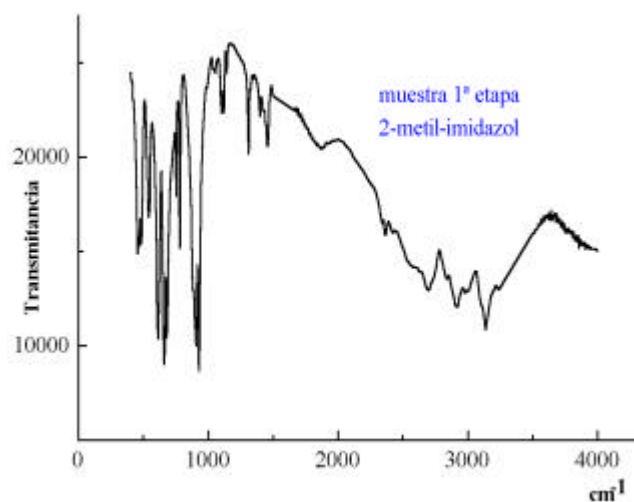
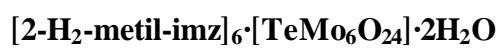


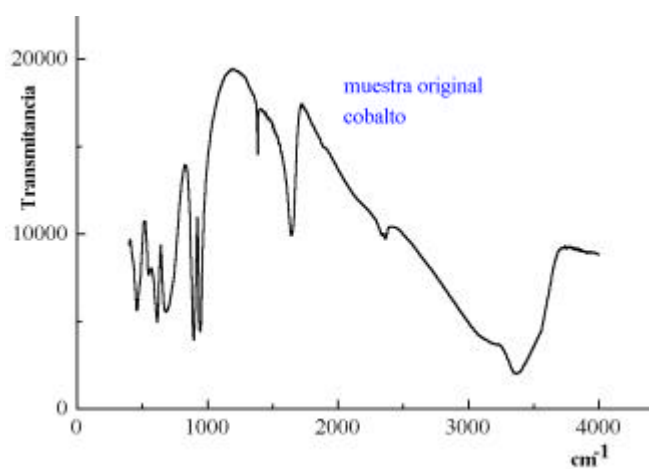
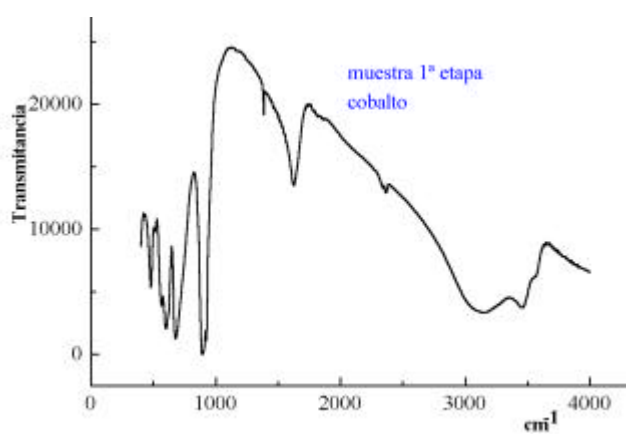
FIGURA 13-b

*Infrarrojos para el compuesto de 2-metil-imidazol*

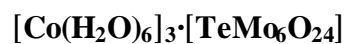


*Figura 13-a Infrarrojo de la muestra inicial*

*Figura 13-b Infrarrojo muestra deshidratada*

**FIGURA 14-a****FIGURA 14-b**

*Infrarrojos para el compuesto de cobalto (II)*



*Figura 14-a Infrarrojo de la muestra inicial*

*Figura 14-b Infrarrojo muestra parcialmente deshidratada*

Siguiendo el Cuadro I, expuesto en la *página 28*:

**Parte segunda**

**Caracterización de los compuestos residuales en el rango de temperaturas  
400 ≤ T ≤ 650 °C para los compuestos:**

**orgánicos:**

imidazol  $[H_2imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 4 H_2O$

2-metil-imidazol  $[2-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 2H_2O$

**inorgánicos:**

níquel (II) y cobalto (II):  $[M(H_2O)_6]_3 \cdot [TeMo_6O_{24}]$

**(A) compuestos orgánicos:** imidazol  $[H_2imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$  y el 2-metil-imidazol  $[2-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 2H_2O$

La etapa en torno a  $400 \leq T < 650$  °C, se originan compuestos de color negro, debido a la existencia de parte de materia orgánica que aún queda. Estos compuestos residuales fueron caracterizados por:

**1)-análisis elemental de H, C y N:** los resultados mostraron la existencia de materia orgánica.

**2)-espectroscopía infrarroja:** del análisis de los infrarrojos, se puede observar que existen las tensiones de vibración de los grupos: Mo-O y Te-O a: 940, 788, 650, 520, 375  $cm^{-1}$  [22,23] así como las tensiones de vibración N-H en torno a los

2800-2000  $\text{cm}^{-1}$  [23]. Esto puede verse en las Figuras 15 y 16, pág. 37 y 38, respectivamente, donde se muestran los IR para el compuesto de imidazol inicial  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15] y compuesto residual negro así como del 2-metil-imidazol inicial  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16] y del compuesto residual negro, respectivamente.

3) XPS. Los espectros detallados se han realizado con una fuente de excitación de rayos-X con ánodos de  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ) y  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ).

Los valores de las energías de ligadura (BE) (precisión  $\pm 0.1 \text{ eV}$ ) se determinaron con respecto a la posición del pico C1s a 284.8 eV. La precisión residual en la cámara de análisis se mantuvo siempre por debajo de  $10^{-9}$  Torr durante la toma de datos. Cada región espectral de los fotoelectrones de interés se registró durante un tiempo necesario para obtener un buen cociente señal / ruido.

En el espectro se detectan líneas características de C, O, Mo y Te.

La línea del N1s a 398 eV, si existe, está solapada con las líneas que corresponden con las energías de ligadura (BE) de Mo3p (412 y 394 eV). Se intentó trabajar con la señal Auger a 1107 eV, pero no se detectó ninguna señal a esa energía.

Se intentó trabajar con un ánodo de  $\text{MgK}\alpha$  donde la señal Auger del N aparece a 874 eV, pero tampoco se apreció ninguna señal.

La asignación de los estados de oxidación tanto para el Mo como para el Te se hicieron en base a los valores de las energías de ligadura (BE) tomadas de los valores experimentales y teóricos [24], tal como se observa en la Tabla 2, pág. 39.

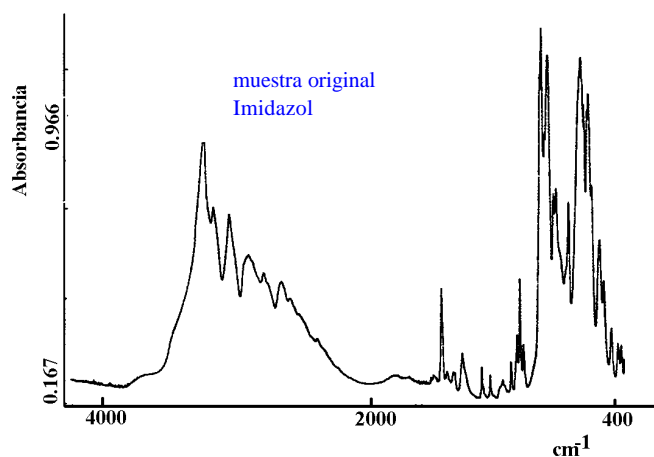


FIGURA 15-a

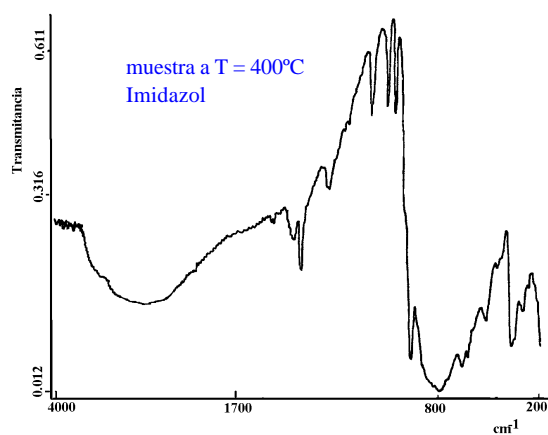


FIGURA 15-b

*Infrarrojos para el compuesto de imidazol*



*Figura 15-a Infrarrojo de la muestra inicial*

*Figura 15-b Infrarrojo muestra a T = 400 °C*

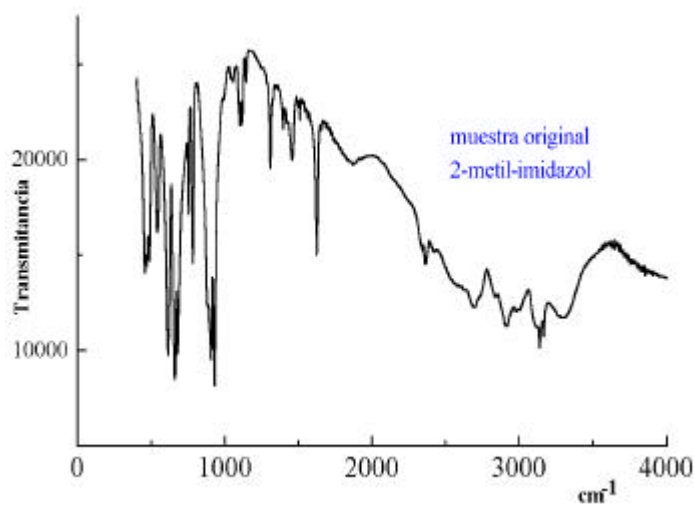


FIGURA 16-a

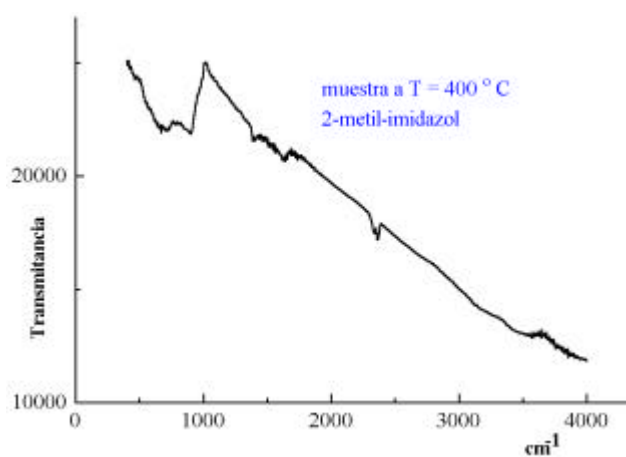
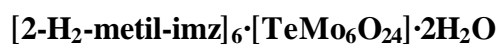


FIGURA 16-b

*Infrarrojos para el compuesto de 2-metil-imidazol*



*Figura 16-a Infrarrojo de la muestra inicial*

*Figura 16-b Infrarrojo muestra a T = 400 °C*

En las Figuras 17-19, págs. 41 y 42, se muestran los espectros de XPS para el Mo en los estados de oxidación VI-IV, para el O<sup>2-</sup> así como para el Te (VI), respectivamente.

**TABLA 2**

Valores de las energías de ligadura (BE) Experimentales y Teóricos, para los compuestos de imidazol [H<sub>2</sub>imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·4H<sub>2</sub>O y 2-metil-imidazol [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Elementos	Energía de Ligadura (BE) eV ( Experimental ) 400 ≤ T ( ° C ) ≤ 650	Energía de Ligadura (BE) eV ( Teórica [24] )
Mo <sub>3d5/2</sub>	232.7 Figura 17	MoO <sub>3</sub> 232.6 – 233.4
		MoO <sub>4</sub> (NH) <sub>4</sub> 231.9 – 232.5
O <sub>1s</sub>	530.6 Figura 18	MoO <sub>3</sub> 530.4
Mo <sub>3d5/2</sub>	230.7 Figura 17	MoO <sub>2</sub> 229 – 232.1
Te <sub>3d5/2</sub>	576.5 Figura 19	TeO <sub>3</sub> 576 – 576.6
		TeO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 576.8

En la Tabla 8, aparece un solo valor de energía de ligadura (BE) experimental, debido a que tanto para el compuesto de imidazol [H<sub>2</sub>imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·4H<sub>2</sub>O [15], como para el 2-metil-imidazol [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O [16], los valores de dichas energías son muy próximas por lo que hemos puesto los valores sólo del compuesto de imidazol [H<sub>2</sub>imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·4 H<sub>2</sub>O [15], por motivos de claridad pues las Figuras 17-19, son prácticamente iguales para ambos

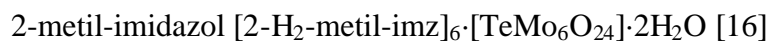
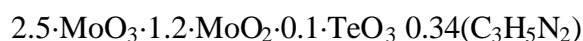


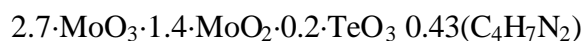
compuestos salvo pequeños desplazamientos en los valores de la energía de ligadura BE. De la Figura 17, se puede observar que en el Mo existe en dos estados de oxidación dada la *asimetría* del pico, por lo que fue necesario deconvolucionar el espectro para calcular la proporción de cada uno de ellos (por la relación de áreas) en la superficie. En la Figura 19, correspondiente al Te sólo aparece un pico perfectamente simétrico correspondiente a un estado de oxidación de seis.

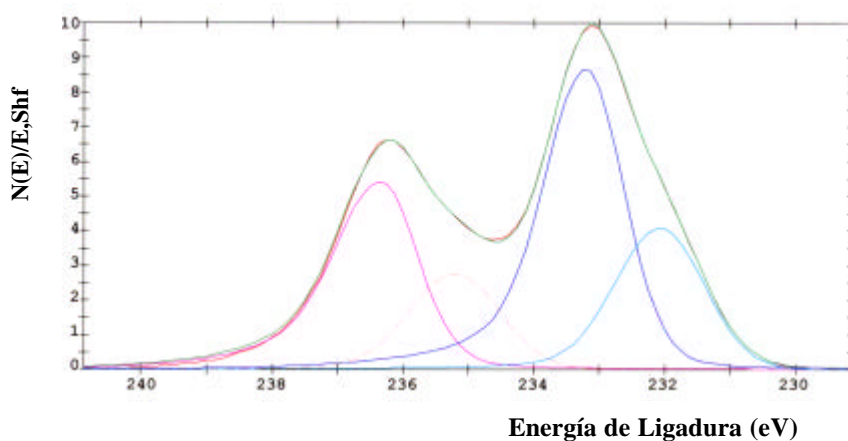
A la vista de la Tabla 2, se puede observar que los valores de energía de ligadura para el caso del Mo (VI) y Mo (IV) se ajustan bien para un MoO<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub>, respectivamente. Mientras, para el Te (VI) se ajusta bien a un TeO<sub>3</sub>.

Con los resultados de los análisis elementales, espectros de infrarrojos y de los XPS, podemos dar las siguientes fórmulas empíricas para los compuestos residuales de imidazol y de 2-metil-imidazol:

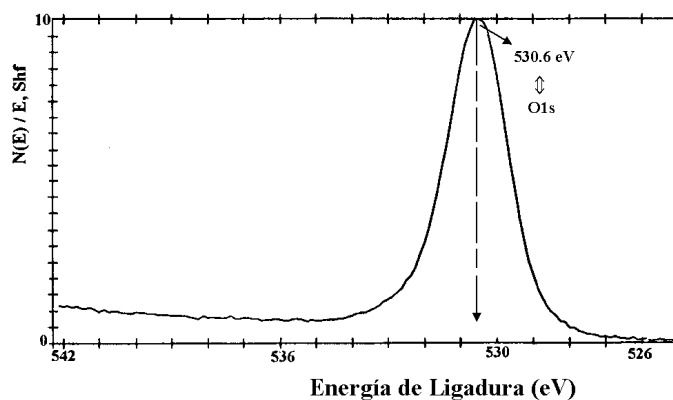


$$\beta$$


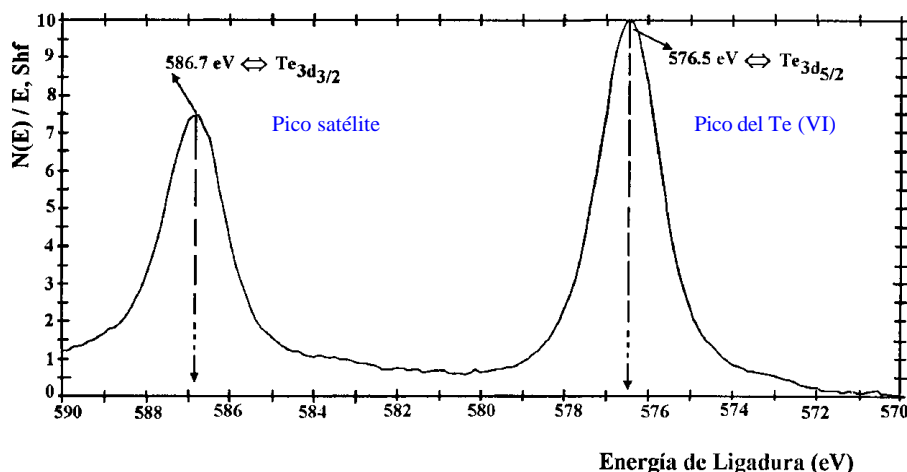
$$\beta$$


**FIGURA 17**

*Deconvolución del espectro de XPS para el Mo(VI) y Mo(IV)  
con fuente de excitación ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )*

**FIGURA 18**

*Espectro de XPS para el  $\text{O}^{2-}$   
con fuente de excitación ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )*



**FIGURA 19**

*Espectro de XPS para el Te(VI)*

*con fuente de excitación ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV)*

### **Etapas T $\leq$ 650 °C**

La etapa en torno a  $T \leq 650$  °C, se originan compuestos de color amarillo, debido a la existencia de óxidos de molibdeno ( $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ ) y de telurio ( $\text{TeO}_3$ ) y a la inexistencia ya de materia orgánica. Análogamente como en la etapa anterior estos compuestos residuales fueron caracterizados por:

1)- *análisis elemental de H, C y N*: en los que no se observó la presencia de materia orgánica.

2)- *espectroscopía infrarroja*: del análisis de los infrarrojos para los compuestos residuales amarillos, se puede observar que ya no existen las tensiones de vibración de los grupos N-H en torno a los  $2800\text{-}2000$   $\text{cm}^{-1}$  [23], lo que indica que de acuerdo con los análisis elementales se confirma la desaparición

de la materia orgánica algo que también queda contrastado con el cambio de color de negro a amarillo.

También se pueden observar las bandas características para las tensiones de vibración Mo-O y Te-O, las 997, 860, 571, 374  $\text{cm}^{-1}$  [23]. Esto puede verse en las Figuras 20 y 21, donde se muestran los IR para los compuestos de imidazol original  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15] y residual amarillo, respectivamente, y del 2-metil-imidazol original  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16] y del compuesto residual amarillo, respectivamente.

3) XPS: los análisis de XPS para estos compuestos residuales amarillos, dan prácticamente los mismos resultados que en el caso de los compuestos residuales negros salvo indicar que se observa un aumento en la cantidad de Mo(VI) mientras que disminuye la cantidad de Mo(IV).

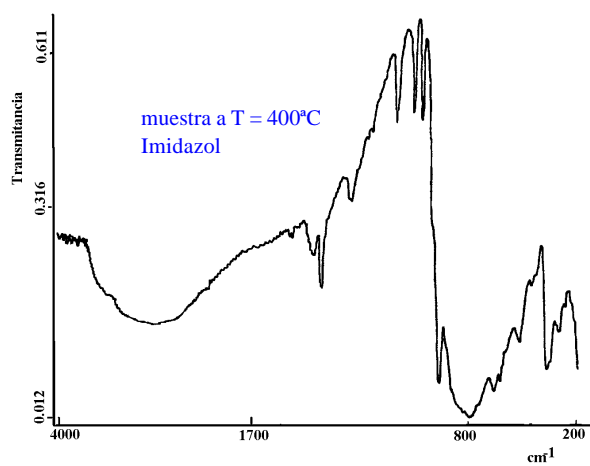


FIGURA 20-a

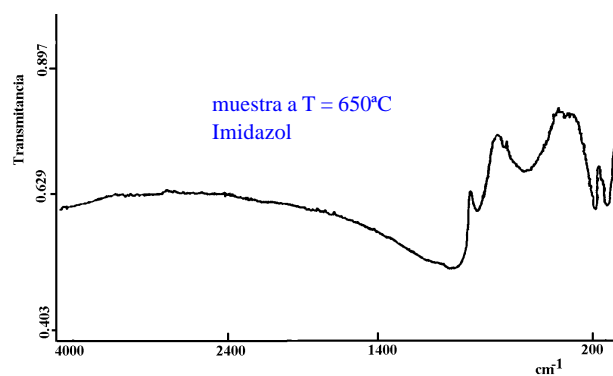


FIGURA 20-b

*Infrarrojos para el compuesto de imidazol*



*Figura 20-a Infrarrojo muestra a T = 400 °C*

*Figura 20-b Infrarrojo muestra a T = 650 °C*

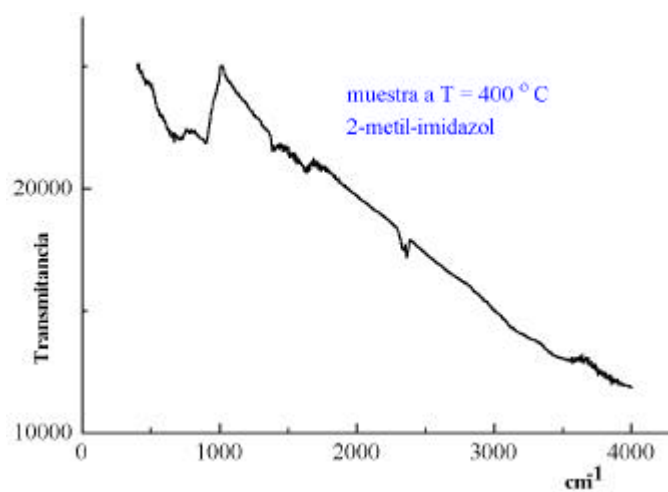


FIGURA 21-a

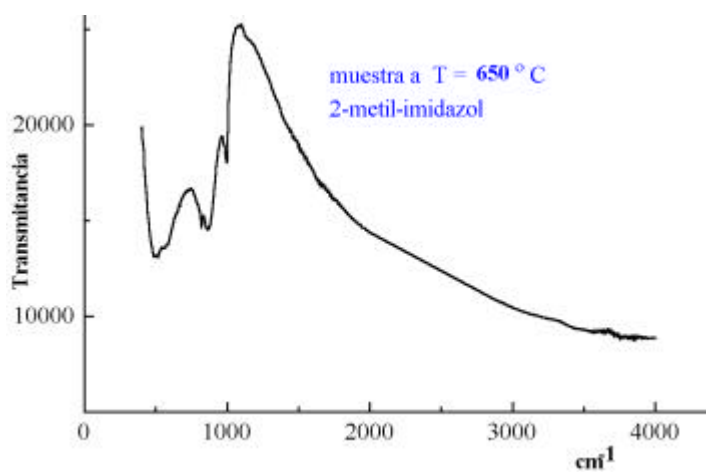
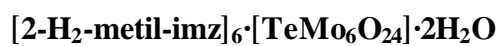


FIGURA 21-b

*Infrarrojos para el compuesto de 2-metil-imidazol*



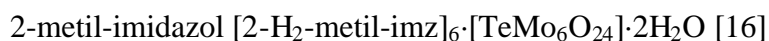
*Figura 21-a Infrarrojo muestra a T = 400 °C*

*Figura 21-b Infrarrojo muestra a T = 650 °C*

Con los resultados de los análisis elementales, espectros de infrarrojos y de los XPS, podemos dar las siguientes fórmulas empíricas para los compuestos residuales de imidazol y de 2-metil-imidazol:



β



β



Para ambos compuestos residuales, tanto el de color negro ( $400 \leq T \leq 650^\circ\text{C}$ ) como el de color amarillo ( $T \leq 650^\circ\text{C}$ ), los valores teóricos y experimentales para los óxidos de  $\text{MoO}_3$  como para el  $\text{MoO}_2$ , difieren un poco probablemente por la formación de óxidos del tipo general:  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  [25].

Para el resto de compuestos orgánicos: pirazol  $[\text{H}_2\text{pyz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [15], 1-metil-imidazol  $[1\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [16], 2-metil-(imidazol)<sub>2</sub>  $[2\text{-H}_2\text{-methyl-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2 (2\text{-Hmetil-imz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16], y 4-metil-imidazol  $[4\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$  [16], se cumple lo anterior, salvo pequeñas oscilaciones en los valores de las energías de ligadura.

No obstante, de forma resumida podemos decir que las energías de ligadura todos ellos están en el rango:

Molibdeno (VI):  $232.6 \leq BE \text{ (eV)} \leq 233.2$

Oxígeno (2<sup>-</sup>):  $530.4 \leq BE \text{ (eV)} \leq 531.2$

Molibdeno (IV):  $230.7 \leq BE \text{ (eV)} \leq 232.1$

Teluro (VI):  $576.4 \leq BE \text{ (eV)} \leq 576.9$

Los valores de las energías de ligadura para: (Mo(VI), Mo(IV), Te(VI) y O<sup>2-</sup>, se encuentran recogidas con sus espectros correspondientes, en el Apéndice V.

**(B) compuestos inorgánicos:** níquel (II) y cobalto (II) [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]

#### Etapa 400 £ T < 650 °C

En el caso de los compuestos de níquel (II) y cobalto (II), los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojos (Figura 22-b) muestran la desaparición total de las moléculas de agua (reacción de descomposición (5), pág. 26). En ella, se siguen observando las bandas características de tensión Mo-O, Te-O así como las correspondientes a las tensiones de vibración Ni-O ó Co-O (Capítulo IV, pág. 20).



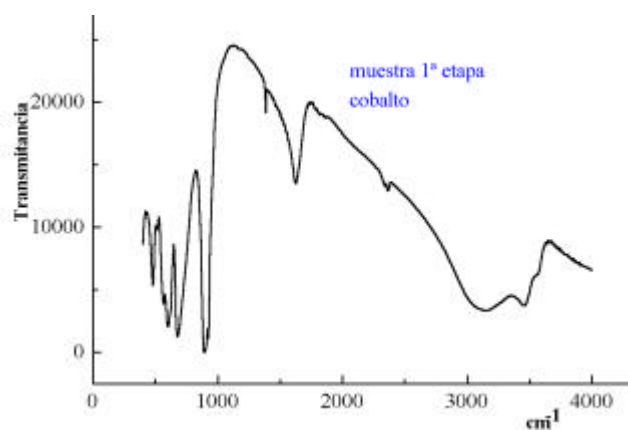


FIGURA 22-a

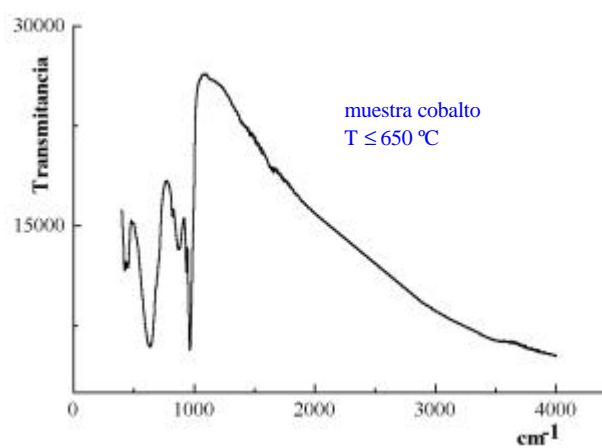
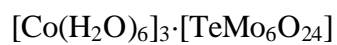


FIGURA 22-b

*Infrarrojos para el compuesto cobalto (II)*



*Figura 22-a Infrarrojo muestra a  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$*

*Figura 22-b Infrarrojo muestra a  $T \leq 650 \text{ }^\circ\text{C}$*

Los resultados obtenidos por XPS, muestran, respecto a los compuestos orgánicos mencionados anteriormente, que:

**a)**- sólo existe el molibdeno en un único estado de oxidación siendo éste de seis (Mo(VI)).

**b)**- el telurio está como Te(VI), análogamente, como en los compuestos orgánicos.

**c)**- el níquel y el cobalto están en estados de oxidación de dos: Ni(II), Co(II).

**d)**- a diferencia de los compuestos orgánicos, los valores en las energías de ligadura (BE) y de los datos de la bibliografía [24], muestran que no es posible discernir en cuanto a si el Mo(VI) está como MoO<sub>3</sub> ó MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, lo mismo ocurre con el Te(VI) que puede estar como TeO<sub>3</sub> ó TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

En la Tabla 3, se muestran los valores de energía de ligadura experimentales y teóricas [24], con las distintas posibilidades de formación de los compuestos.

- a) compuesto de níquel: [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>] [19]: MoO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub>, TeO<sub>3</sub>, NiTeO<sub>4</sub> y NiO.
- b) compuesto de cobalto: [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>] [19]: MoO<sub>3</sub>, CoMoO<sub>4</sub>, TeO<sub>3</sub> and CoTeO<sub>4</sub>.

TABLA 3

Resultados de los estados de oxidación por XPS y valores de energías de ligadura (BE) en eV experimentales y teóricas para los compuestos de níquel (II)

[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>] y cobalto (II) [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]

Elementos	Energía de Ligadura (BE) eV ( Experimental ) 400 ≤ T ( ° C ) ≤ 650	Energía de Ligadura (BE) eV ( Teórica [24])
-----------	--	--

[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]

Mo <sub>3d5/2</sub>	232.5	Figura 23	MoO <sub>3</sub>	232.6
O <sub>1s</sub>	530.6		CoMoO <sub>4</sub>	232.4
Te <sub>3d5/2</sub>	576.5		MoO <sub>3</sub>	530.4
Ni <sub>2p3/2</sub>	855.9	Figura 24	CuMoO <sub>4</sub>	530.6
			TeO <sub>3</sub>	576.6
			Na <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	576.8
			NiO	854.3
			Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	857.3
			Ni(OH) <sub>2</sub>	855.6

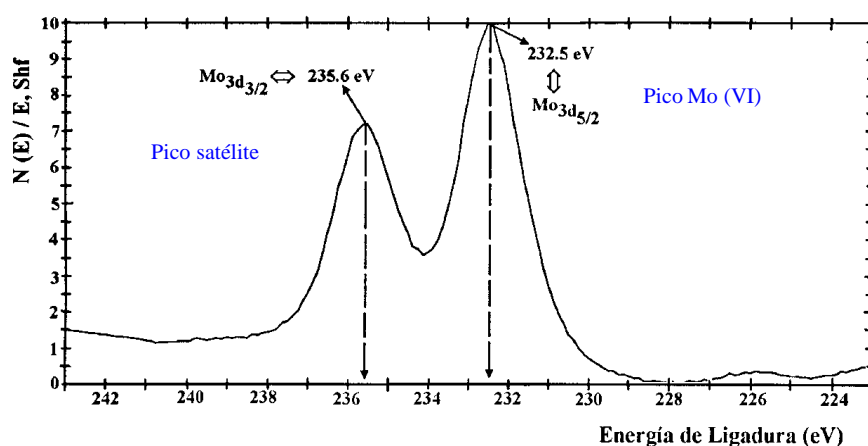
[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]

Mo <sub>3d5/2</sub>	232.8		MoO <sub>3</sub>	232.6
O <sub>1s</sub>	530.9		CoMoO <sub>4</sub>	232.4
Te <sub>3d5/2</sub>	576.6		MoO <sub>3</sub>	530.4
Co <sub>2p3/2</sub>	781.1	Figura 25	CuMoO <sub>4</sub>	530.6
			TeO <sub>3</sub>	576.6
			Na <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	576.8
			CoO	780.4
			Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	779.9
			CoMoO <sub>4</sub>	780.9

Las Figuras para el  $O_{1s}$  ( $O^{2-}$ ), así como para el  $Te_{3d_{5/2}}$  ( $Te(VI)$ ), no se han puesto porque en definitiva son muy semejantes a la de los compuestos orgánicos expuestas en las págs. 41, 42, respectivamente.

Las que si se presentan a continuación, son las correspondientes a un Mo (VI) Figura 23, en la que se observa que no existe el hombro (Mo (IV)), como si existía en la Figura 17, pág. 41, en el caso de los compuestos orgánicos.

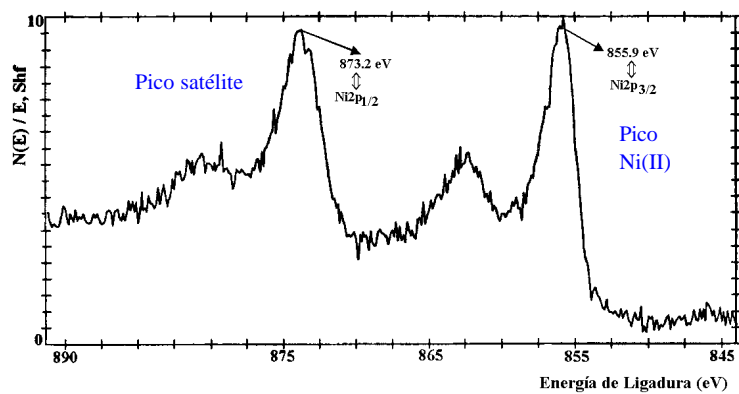
Además, se muestran las Figuras 24 y 25, correspondientes para el caso de níquel (II) y cobalto (II), respectivamente.



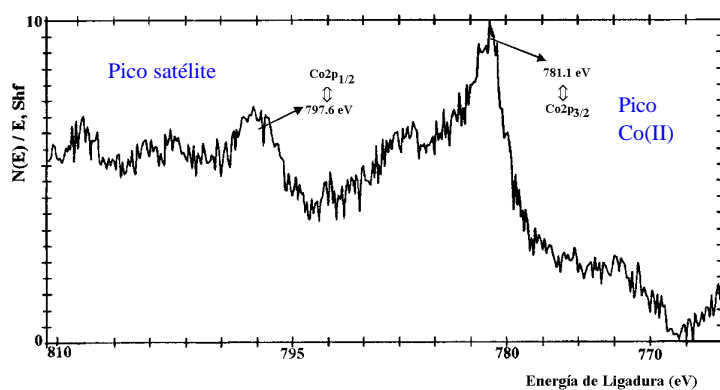
**FIGURA 23**

*Espectro de XPS para el Mo(VI) con fuente de excitación*

*ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV)*

**FIGURA 24**

*Espectro de XPS para el Ni(II) con fuente de excitación  
ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )*

**FIGURA 25**

*Espectro de XPS para el Co(II) con fuente de excitación  
ánodo de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )*

**Siguiendo el Cuadro I, expuesto en la *página 28*:**

***Parte tercera***

**Obtención de los parámetros cinéticos:  $E_a$  y factores pre-exponenciales Z para las pérdidas de las moléculas de  $H_2O$  en los compuestos:**

**orgánicos:**

imidazol  $[H_2imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$

2-metil-imidazol  $[2-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 2H_2O$

**inorgánico:**

cobalto (II):  $[Co(H_2O)_3]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}]$

**Régimen No-Isotermo**

Las ecuaciones matemáticas para el *régimen no-isotermo*, expuestas en las pág. 12-16, fueron aplicadas a los compuestos de:

imidazol  $[H_2imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$  [16], 2-metil-imidazol  $[2-H_2-metil-imz]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}] \cdot 2H_2O$  [17] y cobalto (II)  $[Co(H_2O)_3]_6 \cdot [TeMo_6O_{24}]$  [19], pues es en ellos donde se cumplen las siguientes condiciones:

- existe una etapa bien definida: Figuras 4, 7 y 11, págs. 19, 21 y 23, respectivamente.

- generan un sólido y agua en estado vapor, siguiendo la ecuación general (1), pág. 11 (reacciones de descomposición (2), (3) y (4) págs. 23, 24 y 26, respectivamente).

Estas condiciones permitieron realizarles medidas de TG a varias velocidades, tal como se muestra en las Figuras 26-28, págs. 55 y 56, para el compuesto de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15], 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16] y cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [19], respectivamente.

En el caso del compuesto de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15], fue posible hacer cuatro TG a las velocidades: 2, 5, 8 y 11 °C/min, sin embargo, para el compuesto de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16] y el de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [19], se hicieron tres TG a las velocidades: 5, 8 y 11° C/min, y 2, 5 y 8 °C/min, respectivamente.

La explicación de este hecho, es debido a que en el caso del compuesto de 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16], como la pérdida de masa es de sólo un 2.2 % teórico y un 2.1 % experimental, los datos del TG a velocidad de calentamiento  $v = 2 \text{ °C / min}$ , no eran buenos debido a que el perfil del TG era muy plano. Para el caso del compuesto de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [19], los datos respecto al TG a  $v = 11 \text{ °C/min}$ , no se pudieron procesar debido a que es ya una velocidad muy alta, hecho que fue comprobado midiendo la temperatura de la primera derivada  $T_S$  en la curva TG, dando un valor de 86 °C (a velocidad  $v = 8 \text{ °C/min}$ , la temperatura de la primera derivada  $T_S$  es 88 °C) lo que es contradictorio con el hecho de que *a mayor*

velocidad de calentamiento, el perfil de la curva TG es más desplazado implicando que las temperaturas iniciales, finales y de la primera derivada sean mayores, tal como se observa en las Tablas 4-6, pág. 57.

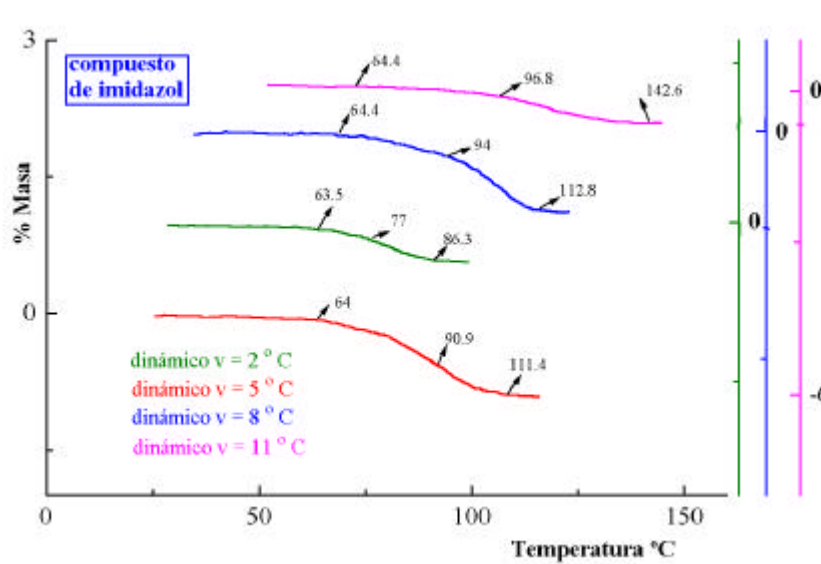


FIGURA 26

Curvas de TG a distintas velocidades para el compuesto de imidazol





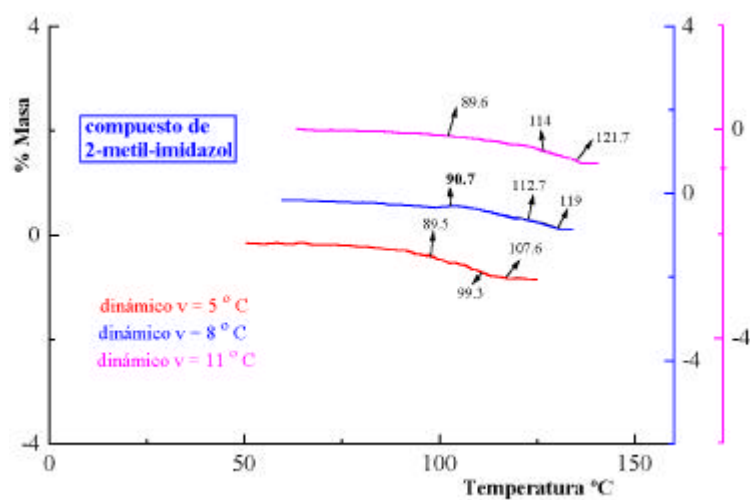


FIGURA 27

*Curvas de TG a distintas velocidades para el compuesto de 2-metil-imidazol*

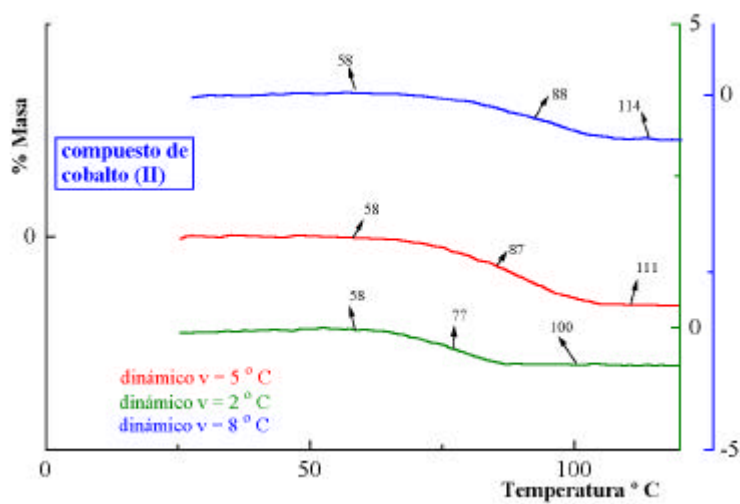
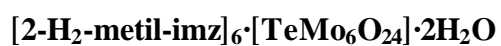
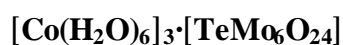


FIGURA 28

*Curvas de TG a distintas velocidades para el compuesto de cobalto (II)*



En las Tablas 4-6, se muestran los datos de las temperaturas iniciales y finales de la etapa de pérdida del agua así como las temperaturas  $T_s$  obtenidas de las curvas DTG ó bien del cambio de pendiente de la curva TG.

**TABLA 4:** imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2° C / min			5° C / min		
$T_i$	$T_f$	$T_s$	$T_i$	$T_f$	$T_s$
63.5	86.3	77.0	64.0	111	90.9

8° C / min			11° C / min		
$T_i$	$T_f$	$T_s$	$T_i$	$T_f$	$T_s$
64.4	113	94	64.4	143	96.8

**TABLA 5:** 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5 C / min			8° C / min			11° C / min		
$T_i$	$T_f$	$T_s$	$T_i$	$T_f$	$T_s$	$T_i$	$T_f$	$T_s$
89.5	107.6	99.3	90.7	119	112.7	89.6	121.7	114

**TABLA 6:** cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

2° C / min			5° C / min			8° C / min		
$T_i$	$T_f$	$T_s$	$T_i$	$T_f$	$T_s$	$T_i$	$T_f$	$T_s$
58	100	77	58	111	87	58	114	88

De los valores de pérdidas de masa en función de la temperatura, para los TG obtenidos a varias temperaturas, se procesan con el programa CINEDAT [26],

elaborado para este estudio, y que consta de las ecuaciones *mecanísticas*: Satava [4] (pág. 12-13), y Johnson-Callager (JC) [5] (pág. 13) así como de las *no-mecanísticas*: Horowitz-Metzger (HM) [6], Coats-Redfern (CR) [7], MacCallum-Tanner (MT) [8] (págs. 13-14, respectivamente) y Abou-Shaabab-Simonelli (ASS) [10], (pág. 15).

Los datos necesarios son:

- un fichero de datos, compuesto de temperaturas vs a las pérdidas de masas relativas
- peso molecular del compuesto inicial  $M_i$  y final  $M_f$
- temperatura inicial  $T_i$  y final  $T_f$  de la etapa de descomposición
- temperatura del pico en la primera derivada  $T_S$  en la curva DTG ó bien el cambio de pendiente en la curva TG
- valor del orden de la reacción  $n$  obtenido por la ecuación de Gyulai-Greenhow [9] (pág. 15) (los datos tabulados se recogen en el Apéndice V).

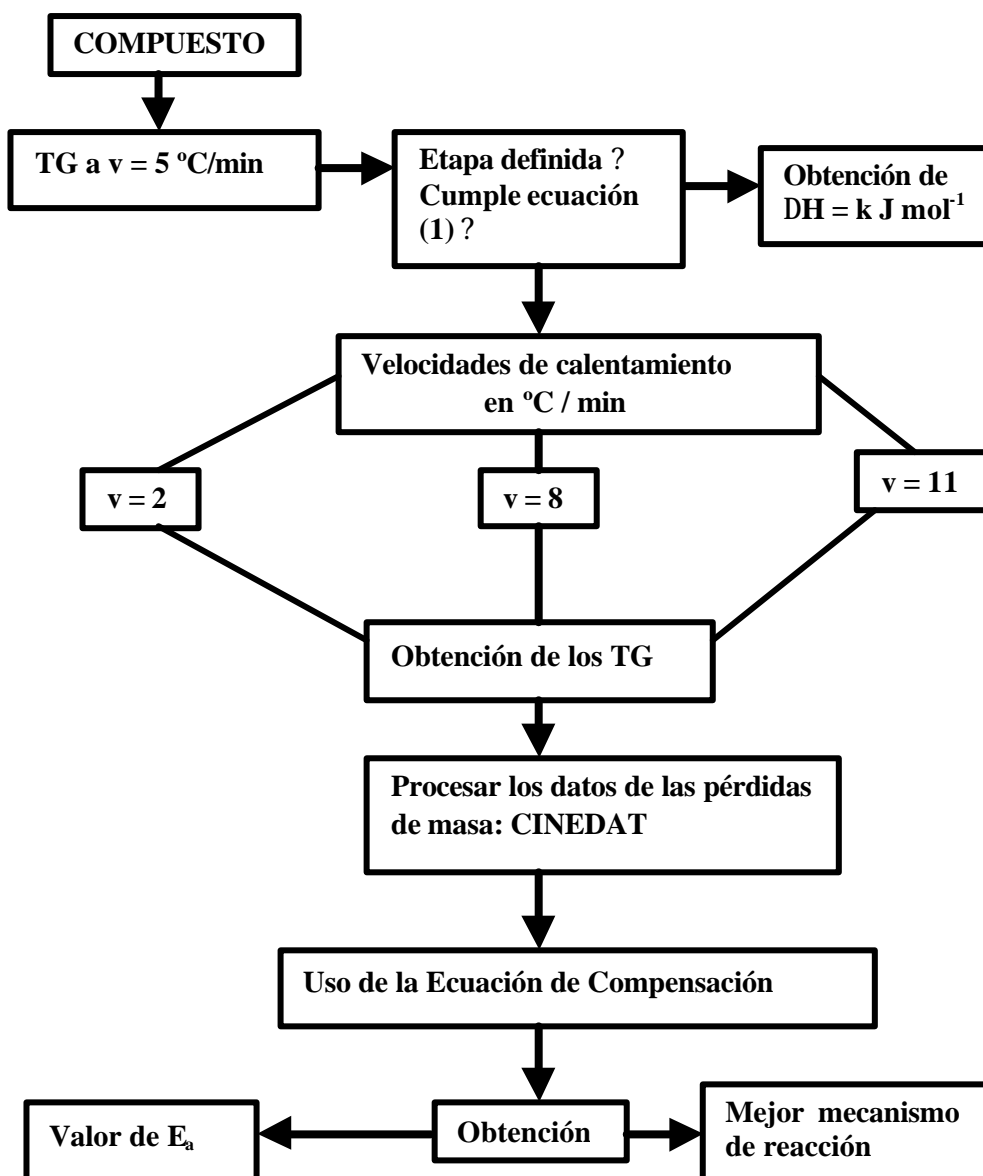
Todos los datos se encuentran recogidos en el Apéndice V.

Como consecuencia de que se pueden dar varias representaciones lineales de  $\log(\alpha)$  frente a la inversa de la temperatura  $1/T$  ( $\log(\alpha)$  vs  $1/T$ ), (pág. 12), con *coeficiente de correlación*  $R$  alto, se plantea la duda de que ecuación sería la más apropiada, pues habría que discriminar entre las posibles. La forma de hacerlo es aplicando *ecuación de compensación* [27]:  $\log Z = a E_a + b$ . De la representación

de los valores de  $E_a$  y de  $Z$  utilizando la *ecuación de compensación* [27] se obtiene el valor de la *energía de activación*  $E_a$ , *el factor pre-exponencial*  $Z$  y *el mecanismo de reacción más probable*.

Todos los parámetros cinéticos se encuentran recogidos en las págs. 66-69.

En resumen, podemos ver en el Cuadro II, los pasos a seguir en un estudio de descomposición térmica en régimen no-isotermo.



## CUADRO II

*pasos a seguir en un estudio de descomposición térmica en régimen no-*

*isotermo  $\hat{U}$  se cumpla la ecuación general:*



## Régimen Isotermo

Se hicieron medidas de TG a las distintas temperaturas en corriente de nitrógeno a velocidad de flujo de  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  tal como se puede observar en las Figuras 29 – 31, págs. 62-64.

De los valores de pérdidas de masa en función del tiempo, para los TG obtenidos a varias temperaturas, y con el fin de aplicar las ecuaciones isotermas de: Abou-Shaab-Simonelli (ASS) [13] , Arrhenius (págs. 16 y 17, respectivamente) y Ribas y colaboradores [12] (pág. 18).

Los datos necesarios son:

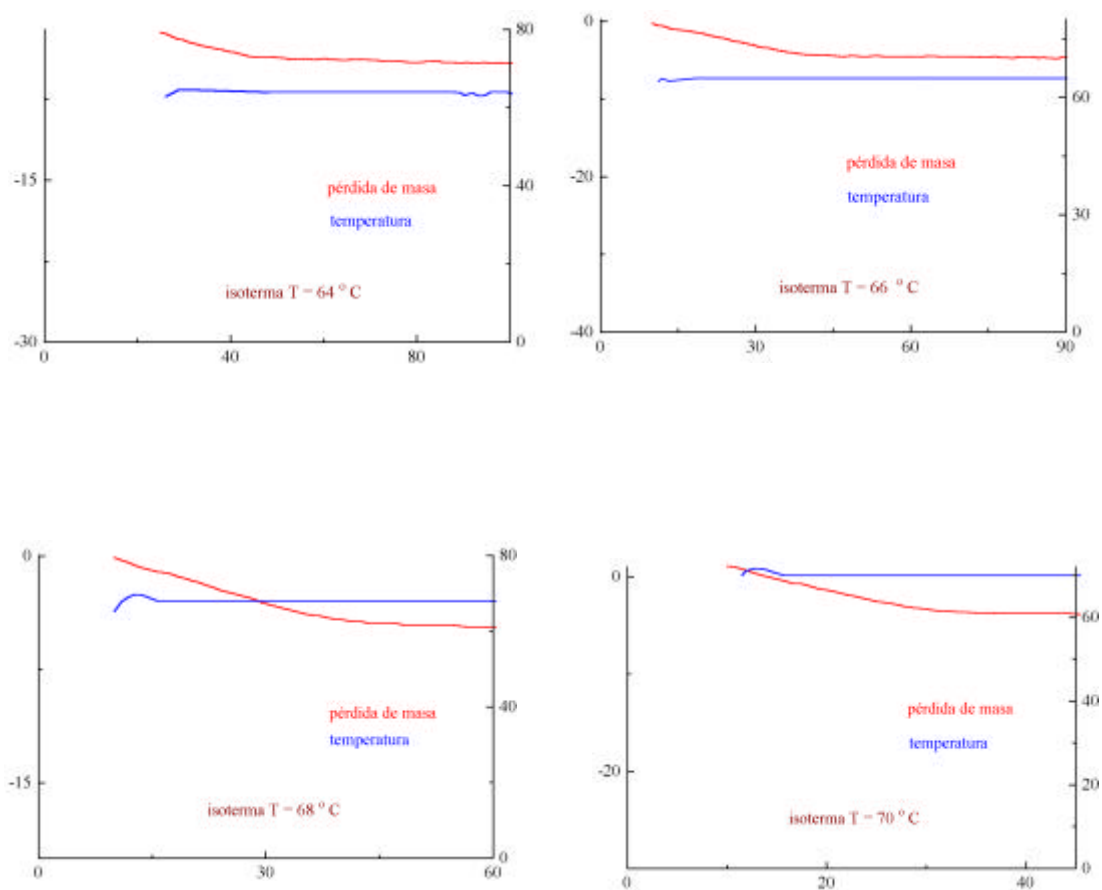
- un fichero de datos, compuesto de: pérdidas de masa relativas vs al tiempo:  $-dm/dt$  vs.  $t$
- peso molecular del compuesto inicial  $M_i$  y final  $M_f$

Todos estos datos se recogen en el Apéndice V.

De esta forma, se obtienen los valores de las constantes de velocidad  $k$ , para cada isoterma, posteriormente, con esos valores de  $k$  obtenemos el valor de la energía de activación  $E_a$  así como el valor del factor pre-exponencial  $Z$ .

Los parámetros cinéticos obtenidos se encuentran recogidos en las págs. 67-69.

En resumen, podemos ver en el Cuadro III (pág. 65), los pasos a seguir en un estudio de descomposición térmica en régimen isotermo.



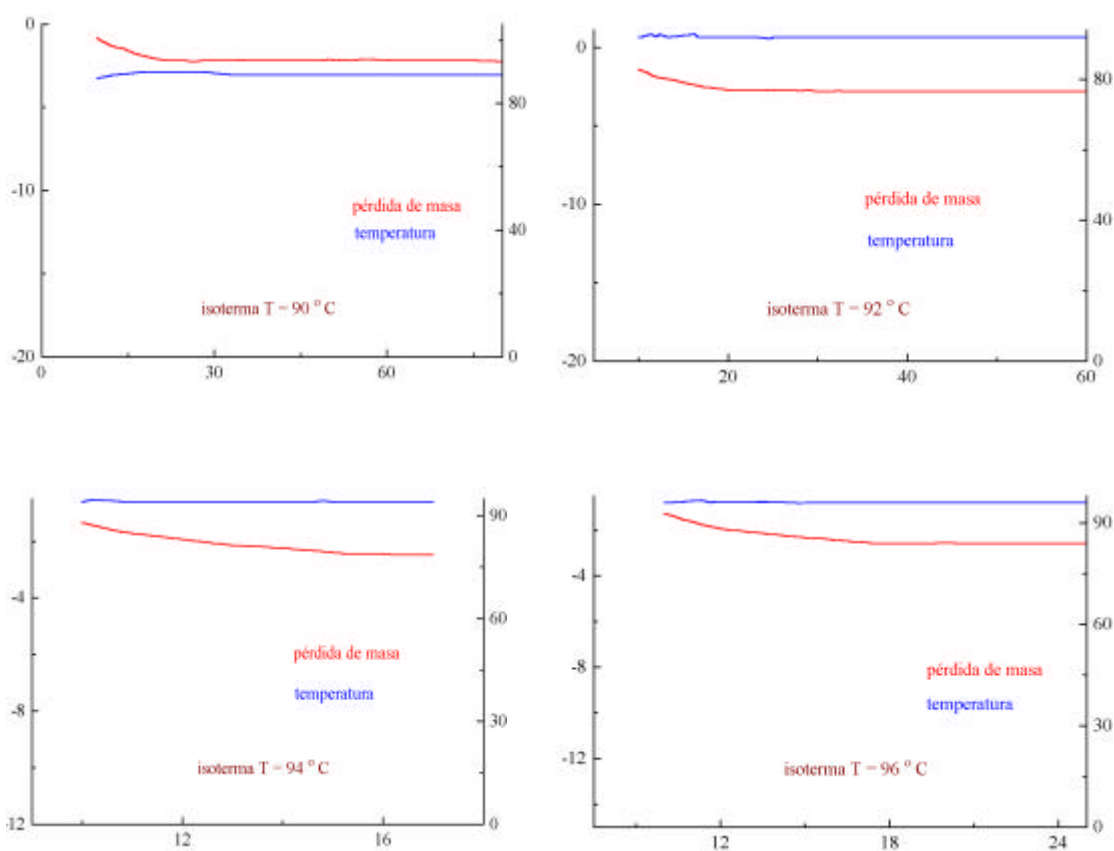
línea ⇔ masa (mg) vs. tiempo (min)

línea ⇔ temperatura (°C) vs. tiempo (min)

**FIGURA 29**

*Isotermas a distintas temperaturas para el compuesto de imidazol*



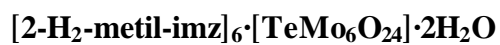


línea ⇔ masa (mg) vs. tiempo (min)

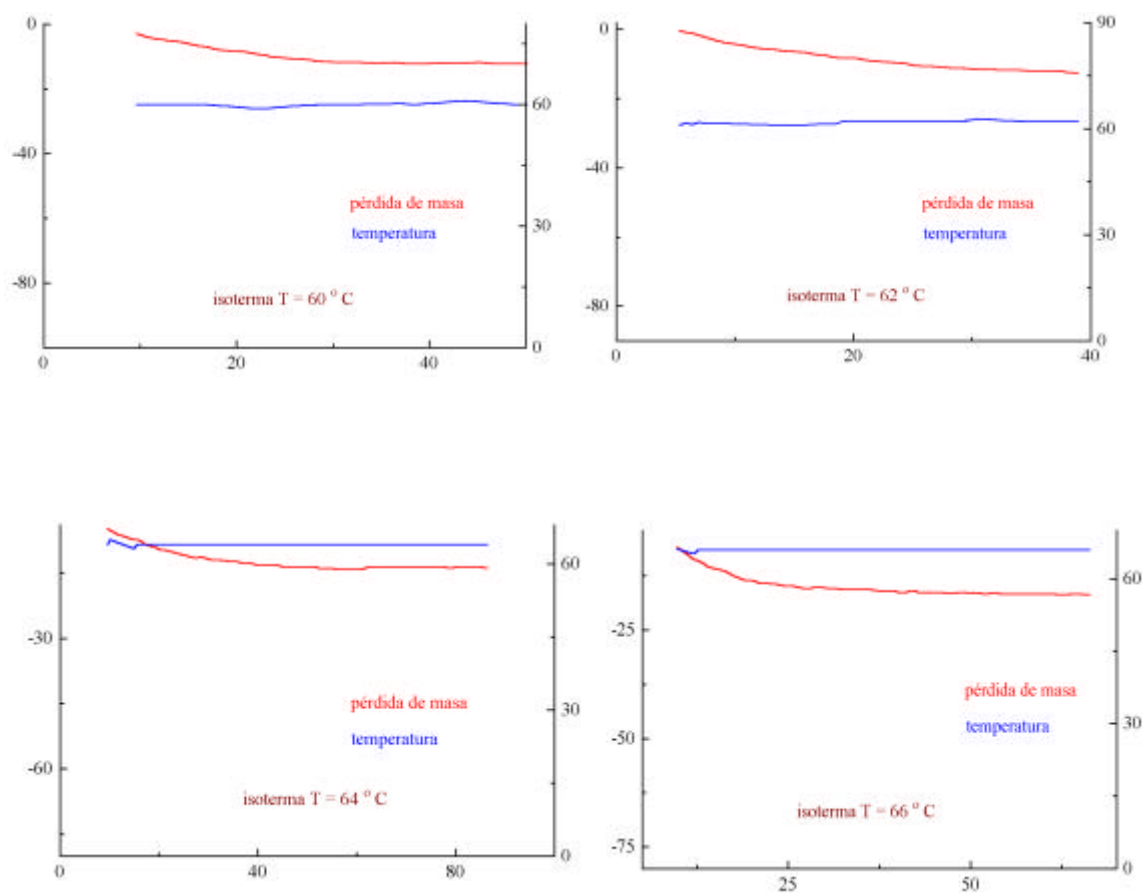
línea ⇔ temperatura (°C) vs. tiempo (min)

**FIGURA 30**

*Isotermas a distintas temperaturas para el compuesto de 2-metil-imidazol*





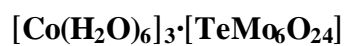


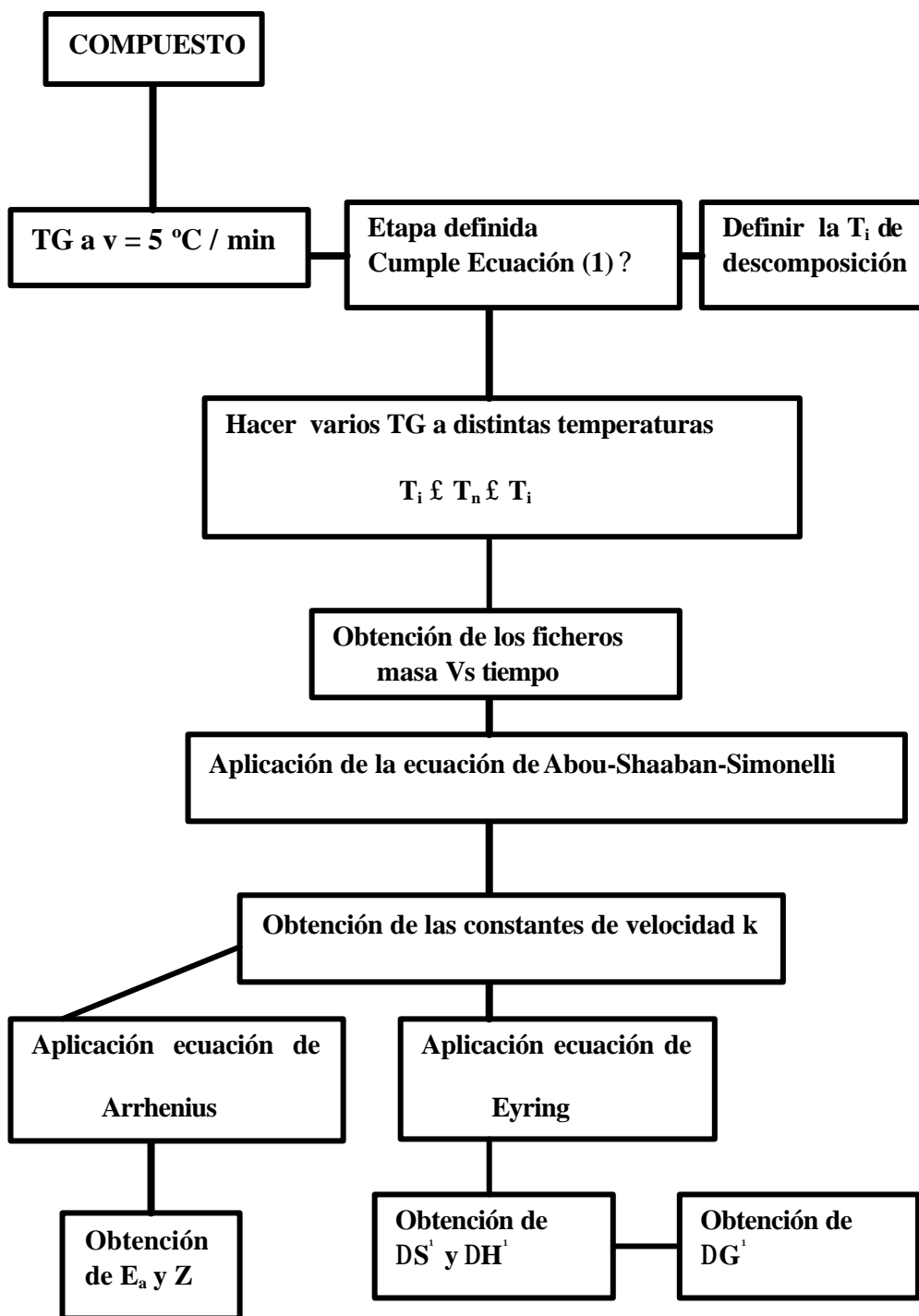
línea ⇔ masa (mg) vs. tiempo (min)

línea ⇔ temperatura (°C) vs. tiempo (min)

**FIGURA 31**

*Curvas de TG a distintas velocidades para el compuesto de cobalto (II)*





CUADRO III

*pasos a seguir en un estudio de descomposición térmica en régimen isoterma*

Imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15]

## Método No-Isotermo (Cuadro II)



	2°C / min    n = 0.61			5°C / min    n = 1.05		
	$E_a$	Z	R	$E_a$	Z	R
HM [6]	95.3	$4.9 \times 10^{11}$	0.999	101	$2.4 \times 10^{13}$	0.998
CR [7]	88.1	$4.1 \times 10^{10}$	0.999	92.7	$1.4 \times 10^{11}$	0.996
(NCP) [4]	116	$8.9 \times 10^{14}$	0.988	88.8	$3.6 \times 10^{10}$	0.997

	8 °C / min    n = 0.94			11 °C / min    n = 1.77		
	$E_a$	Z	R	$E_a$	Z	R
HM [7]	85.4	$1.3 \times 10^{11}$	0.999	98.7	$1.3 \times 10^{12}$	0.999
CR [8]	76.0	$6.0 \times 10^8$	0.998	88.4	$4.4 \times 10^{10}$	0.998
(NCP) [4]	76.6	$7.7 \times 10^8$	0.998	70.8	$8.1 \times 10^7$	0.999

$E_a$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$  y Z en  $\text{s}^{-1}$



Ecuación de Compensación [27]  $\log Z = aE + b$

	$a \times 10^4$	b	$T_m$ (K)	R
HM [6]	1.45	-2.24	359	0.995
CR [7]	1.44	-2.16	361	0.996
(NCP) [4]	1.56	-3.17	333	0.999

$a = 1/2.303 R T_m$  y  $R =$  constante de los gases

Horowitz-Metzger (HM) [6]: pág. 13

Coats-Redfern (CR) [8]: pág. 14

Nucleación al azar: un núcleo por cada partícula (NCP) [4] pág. 13

	2°C / min      n = 0.61			5°C / min      n = 1.05		
	E <sub>a</sub>	Z	R	E <sub>a</sub>	Z	R
HM [7]	95.3	4.9x10 <sup>11</sup>	0.999	101	2.4x10 <sup>13</sup>	0.998
CR [8]	88.1	4.1x10 <sup>10</sup>	0.999	92.7	1.4x10 <sup>11</sup>	0.996
(NCP) [4]	116	8.9x10 <sup>14</sup>	0.988	88.8	3.6x10 <sup>10</sup>	0.997

	8 °C / min      n = 0.94			11 °C / min      n = 1.77		
	E <sub>a</sub>	Z	R	E <sub>a</sub>	Z	R
HM [6]	85.4	1.3x10 <sup>11</sup>	0.999	98.7	1.3x10 <sup>12</sup>	0.999
CR [7]	76.0	6.0x10 <sup>8</sup>	0.998	88.4	4.4x10 <sup>10</sup>	0.998
(NCP) [4]	76.6	7.7x10 <sup>8</sup>	0.998	70.8	8.1x10 <sup>7</sup>	0.999

**Método Isotermo      Cuadro III**

Abou-Shaabab-Simolnelli (ASS) [13] y Arrhenius: págs. 16-17

E <sub>a</sub>	Z	R
79.6	3.2x10 <sup>13</sup>	0.9889

Mét.J. Ribas y colaboradores [12] Pág. 18

E <sub>a</sub>	R
93.3	0.946

2-metil-imidazol [2-H<sub>2</sub>-metil-imz]<sub>6</sub>·[TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]·2H<sub>2</sub>O [16]**Método No-Isotermos      Cuadro II**Ea en k Jmol<sup>-1</sup>,    Z en s<sup>-1</sup>

Ecuación	5 °C min <sup>-1</sup> n = 0.53			8 °C min <sup>-1</sup> n = 0.43			11 °C min <sup>-1</sup> n = 0.57		
	Ea	Z	R	Ea	Z	R	Ea	Z	R
H.M [6]	74.3	1.4x10 <sup>8</sup>	0.996	79.6	4.9x10 <sup>8</sup>	0.998	78.7	7.7x10 <sup>8</sup>	0.993
S E [4]	74.5	5.8x10 <sup>7</sup>	0.996	78.0	1.2x10 <sup>8</sup>	0.996	71.5	1.7x10 <sup>7</sup>	0.989

H.M: Horowitz-Metzger [6]: pág. 13

S E: Difusión tridimensional: simetría esférica ó ecuación Ginstling-Brounshtein [4]: pág. 12

**Métodos Isotermos      Cuadro III**Abou-Shaabab-Simonelli (ASS) [13] y Arrhenius  
págs. 16-17

Ea	Z	R
75.9	3.1x10 <sup>10</sup>	0.916

Mét. J. Ribas y colaboradores [12]  
pág. 18

Ea	R
76.8	0.982

Cobalto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [19]

Método No-Isotermos

Cuadro II

$E_a$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $Z$  en  $\text{s}^{-1}$



	2°C / min    n = 1.30			5°C / min    n = 1.72			8°C / min    n = 1.59		
	$E_a$	Z	R	$E_a$	Z	R	$E_a$	Z	R
H.M [6]	164.8	$2.0 \times 10^{22}$	0.992	166.6	$2.0 \times 10^{22}$	0.990	168.4	$5.2 \times 10^{22}$	0.988
D.U [4]	163.4	$4.0 \times 10^{21}$	0.940	167.1	$5.4 \times 10^{21}$	0.966	168.5	$1.6 \times 10^{22}$	0.900

H.M: Horowitz-Metzger [6]: pág. 13

D.U: Difusión unidimensional [4]: pág. 12

Métodos Isotermos

Cuadro III

Abou-Shaab-Simonelli (ASS) [13] y Arrhenius  
pág. 16-17

$E_a$	Z	R
167.4	$4.1 \times 10^9$	0.879

Mét. J. Ribas y colaboradores [12]  
pág. 18

$E_a$	R
163.8	0.980

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos, para los compuestos de imidazol, 2-metil-imidazol y cobalto (II), podemos llegar a la siguientes conclusiones:

1. Los parámetros cinéticos son muy difíciles de calcular solo por las curvas TG en procesos no-isotermos, dada la ignorancia de la verdadera expresión  $g(\alpha)$ . Es necesario comparar los resultados obtenidos por las medidas de TG tanto en régimen no-isotermo como en régimen isotermo, para las funciones  $g(\alpha)$ , en orden de calcular la verdadera energía de activación y poder conocer el mecanismo físico de los procesos del estado sólido. Por esta razón, hemos realizado no solo las curvas TG no-isotermas sino también las curvas TG isotermas a diferentes temperaturas.
2. Con el estudio calorimétrico obtenido de las curvas termogravimétricas podemos obtener los valores entálpicos para las pérdidas de las moléculas de agua. Así, los valores de  $\Delta H$  para los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = 137 \text{ kJmol}^{-1}$ ), 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = 72.5 \text{ kJmol}^{-1}$ ), son similares a otros compuestos donde las moléculas de agua son también enlazadas por puentes de hidrógeno [28], mientras, para el cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ , la entalpía  $\Delta H = 833 \text{ kJmol}^{-1}$  y para el níquel (II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $\Delta H = 800 \text{ kJmol}^{-1}$ , valores que son más altos, lo que corresponde a moléculas de agua enlazadas coordinativamente al catión [29].

3. De las Tablas mostradas en las págs. 66-69, los valores de las energías de activación  $E_a$ , obtenidos por métodos no-isotermos e isotermos, están en buena concordancia, lo que nos permite dar el valor de la  $E_a$ , y el mecanismo de reacción para las pérdidas de las moléculas de agua. Así:

- compuesto de imidazol:  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$E_a = 79.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

Mecanismo: Nucleación al azar: un núcleo por cada partícula.

- compuesto de 2-metil-imidazol:  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_a = 75.9 \text{ kJmol}^{-1}$$

Mecanismo: Difusión tridimensional: simetría esférica (Ec. Ginstling-Brounshtein)

- compuesto de cobalto (II):  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

$$E_a = 167.4 \text{ kJmol}^{-1}$$

Mecanismo: Difusión Unidimensional

Del conocimiento del valor de la energía de activación:

- para los compuestos orgánicos imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  y 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , los valores de la energía de activación, son similares. En ambos casos, no son altos, lo que indica que en las estructuras de los compuestos de imidazol



$[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 2-metil-imidazol  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se facilitan las pérdidas de las cuatro y dos moléculas de agua, respectivamente.

- para el compuesto inorgánico de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ , el valor de la energía de activación, es alta como corresponde a procesos de pérdida de moléculas de agua enlazadas coordinativamente al catión [29].

### **Finalmente:**

Aplicando la ecuación de Eyring [12,14] (pág. 17): para los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15], 2-metil-imidazol  $[\text{2-H}_2\text{-metil-imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16] y cobalto(II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  [19], hemos obtenemos los valores de las entalpías y entropías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ) así como los valores de energía libre de activación  $\Delta G^\ddagger$  tal como se observa en la Tabla 7.

TABLA 7

Resultados obtenidos por métodos isotermos para los compuestos de: imidazol

$[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-}$

$\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

COMPUESTO	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_T^\ddagger$
Imidazol	76.7	-42.2	91.1 (T = 340.15 K)
2-metil-imidazol	72.9	-53.9	92.6 (T = 366.15 K)
Cobalto (II)	89.2	-36.7	101.5 (T = 336.15 K)

$\Delta H^\ddagger$  en  $\text{kJmol}^{-1}$

$\Delta S^\ddagger$  en  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\ddagger$  en  $\text{kJmol}^{-1}$

De acuerdo con House [30], el efecto entrópico puede ser explicado por el tamaño relativo de los átomos y su volumen libre; cuando hay un espacio grande entre los átomos, la molécula de agua puede introducirse en una posición donde la distorsión que pueda causar sea pequeña o nula, lo que conlleva a que la entropía de activación  $\Delta S^\ddagger$  puede ser negativa tal como es en el caso de los compuestos de imidazol  $[\text{H}_2\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2-metil-imidazol  $[2\text{-H}_2\text{-metil-}$   $\text{imz}]_6 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  estudiados.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] R. C. Mackenzie, *Thermochim. Acta*, 1979, **28**, 1
- [2] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, San Diego: Academic Press, 1990, W.W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3<sup>a</sup>. Ed., New York: Wiley, 1986; M.E. Brown, *Thermal Analysis: Techniques and Applications*. New York: Chapman and Hall, 1988.
- [3] C. M. Earnest, *Anal. Chem.*, 1984, **1471A**, 56.
- [4] V. Satava, *Thermochim. Acta*, 1971, **2**, 423.
- [5] D. W. Johnson and P. K. Gallagher, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 1179.
- [6] H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 1464
- [7] A. W. Coats and P. J. Redfern, *Nature*, 1964, **201**, 68.
- [8] J.R. Mac Callum and J. Tanner, *Thermochim. Acta*, 1970, **6**, 1033
- [9] G. Gyulai and E. J. Greenhow, *Thermochim. Acta*, 1973, **6**, 254
- [10] R. R. A. Abou-Shaaban and A. P. Simonelli, *Thermochim. Acta*, 1978, **26**, 96.
- [11] A. Escuer, *Thermochim. Acta*, 1986, **104**, 309.
- [12] J. Ribas, A. Escuer, M. Serra and R. Vicente, *J. Chem. Educ.*, 1988, **65**, 85; J. Rivas, A. Escuer, M. Serra and R. Vicente, *Thermochim. Acta*, 1986, **102**, 125.
- [13] R. R. A. Abou-Shaaban and A. P. Simonelli, *Thermochim. Acta*, 1978, **26**, 97.
- [14]: R.G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metals Complexes*, 2nd edn VCH, Weinheim, Germany, 1991, p. 88.
- [15] P. A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, A. Sánchez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans and P. Gili, *Inorg. Chim. Acta*, 1998.

- [16] P. Gili, P. A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, S. Domínguez, J. Manuel Arrieta, E. Rodríguez Castellón, J. Jiménez Jiménez A. Sánchez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina and X. Solans, enviado 1998.
- [17] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron*, 1987, **6**, 213.
- [18] P.A. Lorenzo Luis, P. Martín-Zarza, R. Saez-Puche, E. Rodríguez Castellón, J. Jiménez-Jiménez, C. Catalina Ruiz, J. González Platas, X. Solans and P. Gili, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1997, **34**, 1259.
- [19] P. A. Lorenzo Luis, E. Rodríguez Castellón, J. Jiménez Jiménez and P. Gili, *J. Therm. Analysis*, en imprenta 1998
- [20] J. Sloczynski and B. Sliwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, **438**, 295
- [21] R. Grabowski, A. Gumula and J. Sloczynski, *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41**, 1027.
- [22] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley 4<sup>th</sup> Edition New York, 1986, p. 228
- [23] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complexes Molecules*, Chapman and Hall, London, (1975), 278, 290 y 318.
- [24] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of x-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division. ISBN: 0-9627026-2-5, 1992.
- [25] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 442.

- 
- [26] S. Dominguez and P. Gili, Program CINEDAT 1996. Departamento de Química Inorgánica.
- [27] P. D. Garn, *J. Therm. Anal.*, 1975, **7**, 475.
- [28] P. Gili, M. S. Palacios, M. G. Martín-Reyes, P. Martín-Zarza, C. Ruíz-Pérez, F. V. Rodríguez-Romero and F.V. Lahoz, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2171.
- [29] M. Hernandez-Padilla, S. Dominguez, P. Gili, A. Mederos and C. Ruiz-Perez, *Polyhedron*, 1992, **11**, 1965.
- [30] J. E. House, *Thermochim. Acta*, 1980, **38**, 59

## CONCLUSIONES

1).- Se han sintetizado por primera vez, cinco molibdoteluratos con las bases orgánicas: imidazol, pirazol, 1-metil-, 2-metil- y 4-metil-imidazol; dos nuevos molibdoteluratos  $[M(H_2O)_6]_3 \cdot [TeMo_6O_{24}]$ ,  $M = Ni(II), Co(II)$  y dos nuevos wolframoteluratos con las bases orgánicas: imidazol y 4-metil-imidazol.

- los compuestos con los cationes orgánicos, se han caracterizado por:
  - análisis elemental y EDAX
  - difracción de rayos-X en monocristal
  - XPS para el molibdotelurato de 1-metil-imidazol: detectándose la existencia del Mo (VI), el Te (VI) y la unidad  $Te(OH)_6$ .
  - espectroscopía infrarroja.
- los compuestos con cationes de metales de transición, se han caracterizado por:
  - análisis elemental y EDAX
  - por difracción de monocristal y en polvo (método de Rietveld): se confirmó que ambos compuestos eran isoestructurales.
  - por espectroscopía infrarroja.
  - espectroscopía electrónica, tanto en fase acuosa como en fase sólida, obteniéndose:
    - a).- las longitudes de onda de las transiciones electrónicas con los coeficientes de extinción molar en la región del Ultravioleta-Visible.

De ellos se observa que el catión hexaaquo  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ , mantiene prácticamente la misma estructura tanto en fase sólida como en disolución.

**b).**- para el compuesto de níquel, hemos calculado los valores de  $\Delta_0 = 8928 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 830 \text{ cm}^{-1}$ .

- medidas magnéticas:

**a).**- ambos compuestos, en el rango de temperatura 1.7-300 K, cumplen la ley de Curie-Weiss. El valor de  $\chi T$  vs. T, permanece constante salvo pequeñas desviaciones en el compuesto de cobalto.

**b).**- los momentos magnéticos efectivos para el compuesto de níquel es de 3.10 MB, mientras, para el compuesto de cobalto es de 4.57 MB.

**2).**- Hemos elegido las bases imidazol y pirazol, debido a su importancia en procesos biológicos, así como los derivados del imidazol: 1-metil-, 2-metil- y 4-metil-imidazol, con fines comparativos. Nuestra investigación, por tanto, puede contribuir a un mayor conocimiento de las interacciones base orgánica-anión, siendo estudiadas, por primera vez, en función del carácter protón-aceptor de los átomos de oxígeno de las unidades aniónicas  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  y  $[TeW_6O_{24}]^{6-}$  pues, en todos los compuestos, los cationes orgánicos son enlazados por puentes de hidrógeno, a los átomos de oxígeno del anión  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  y  $[TeW_6O_{24}]^{6-}$ . Estos enlaces de hidrógeno juegan un papel relevante en los procesos biológicos.

**3).**- Hemos realizado, por primera vez, un estudio comparativo de las distorsiones del octaedro central de todos los aniones de tipo Anderson-Evans, conocidos hasta



estos momentos. Así, mientras que para los aniones de fórmula general:  $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ , se observa la existencia de diferentes interacciones X-O, para los aniones de fórmula general:  $[\text{H}_6\text{YMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  la influencia de la configuración electrónica del átomo central Y, es observada.

4).- Se han sintetizado los nuevos compuestos teniendo en cuenta el diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{Te}(\text{OH})_6$ . Asimismo, hemos relacionado los datos de este diagrama de distribución de especies con los compuestos obtenidos por nosotros y otros descritos en la bibliografía.

5).- Se ha hecho, por primera vez, un estudio en disolución por RMN de  $^{95}\text{Mo}$ , de  $^{125}\text{Te}$  (de la unidad aniónica  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ ) y RMN del  $^1\text{H}$  y HETCOR: HMQC y HMBC (para el caso del molibdotelurato de 1-metil-imidazol) de las unidades catiónicas.

- de la RMN del  $^{95}\text{Mo}$  se observa: la existencia de una disposición octaédrica de los átomos de oxígeno alrededor del átomo de molibdeno. También, experimentos con variaciones de pH, confirman la existencia de procesos hidrolíticos en disolución acuosa.
- de la RMN del  $^{125}\text{Te}$  se observa: la identificación de los átomos Te en las unidades  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  y en las  $\text{Te}(\text{OH})_6$ . Además comprobar que en disolución al menos una de las entidades que contienen el átomo de Te no es totalmente estable en disolución.

- de las RMN del  $^1\text{H}$  se observa: la identificación de los cationes imidazolium, pirazolium, 2-metil- y 4-metil-imidazolium.
- del HETCOR se observa: la identificación del catión 1-metil-imidazolium.

6).- Por primera vez, se ha estudiado:

- comportamiento térmico: pudiendo establecerse un orden de estabilidad para los molibdoteluratos hidratados.
- un estudio calorimétrico para las pérdidas de las moléculas de agua dando los valores de los calores de reacción  $\Delta H$  para el molibdotelurato de imidazol ( $\Delta H = 137 \text{ kJmol}^{-1}$ ), molibdotelurato de 2-metil-imidazol ( $\Delta H = 72.5 \text{ kJmol}^{-1}$ ), hexaaquoniquelmolibdotelurato ( $\Delta H = 800 \text{ kJmol}^{-1}$ ) y para el hexaaquocobaltomolibdotelurato ( $\Delta H = 833 \text{ kJmol}^{-1}$ ).
- se han estudiado los compuestos residuales por XPS, dando una posible composición de éstos.
- hemos obtenido los valores de las energías de activación  $E_a$ , así como, el mecanismo de reacción para los compuestos que pierden las moléculas de agua tanto por régimen no-siotermo como isotermo. Así:

a) compuesto de imidazol

$$E_a = 79.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

Mecanismo: Nucleación al azar: un núcleo por cada partícula.

$$\Delta H^\ddagger = 76.7 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}, \Delta S^\ddagger = -42.2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)},$$

$$\Delta G_T^\ddagger = 91.1 \text{ (kJmol}^{-1}\text{ (T = 340.15 K))}$$

b) compuesto de 2-metil-imidazol

$$E_a = 75.9 \text{ kJmol}^{-1}$$

Mecanismo: Difusión tridimensional: simetría esférica (Ec.

Ginstling-Brounshtein

$$\Delta H^\ddagger = 72.9 \text{ (kJmol}^{-1}), \Delta S^\ddagger = -53.9 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}),$$

$$\Delta G_T^\ddagger = 92.6 \text{ (kJmol}^{-1} \text{ (T = 366.15 K))}$$

c) compuesto de cobalto (II):  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3 \cdot [\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$

$$E_a = 167.4 \text{ kJmol}^{-1}$$

Mecanismo: Difusión Unidimensional

$$\Delta H^\ddagger = 89.2 \text{ (kJmol}^{-1}), \Delta S^\ddagger = -36.7 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}),$$

$$\Delta G_T^\ddagger = 101.5 \text{ (kJmol}^{-1} \text{ (T = 336.15 K))}$$

Finalmente se relacionan parámetros cinéticos con las estructuras de los compuestos.