

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

Complejos dimeros de wolframio (V) con ditiocarbamatos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Esteban Alarcón Torres

Madrid, 2015

Esteban Alarcón Torres

TP
- 1982
126



* 5 3 0 9 8 5 8 8 3 8 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 041548 - 2

COMPLEJOS DIMEROS DE WOLFRAMIO (V) CON DITIOCARBAMATOS

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 126/82

© Esteban Alarcón Torres
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-16190-1982

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

COMPLEJOS DIMEROS DE WOLFRAMIO (V) CON DITIOCARBAMATOS

MEMORIA
QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
PRESENTA

ESTEBAN ALARCÓN TORRES

Madrid, 1981

DON ANTONIO DOADRIO LOPEZ, DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y ANALI-
TICA DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVER-
SIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

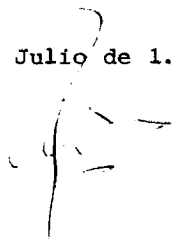
CERTIFICA:

QUE D. ESTEBAN ALARCON TORRES, ha realizado
en el Departamento de Química Inorgánica y -
Analítica de la Facultad de Farmacia de la -
Universidad Complutense de Madrid, bajo la di-
rección del Prof. Dr. D. Rafael Lozano Fernan-
dez, y con mi supervisión general el trabajo,
que para optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas, presenta con el título:

" COMPLEJOS DIMEROS DE WOLFRAMIO (V) CON
DITIOCARBAMATOS".

Y para que conste, firmo la presente certi-
ficación,

Madrid, Julio de 1.981



A mi madre y a mi mujer.

Deseo agradecer de manera especial al Prof. Dr. Don Antonio Doadrio López, su ayuda y el continuo interés que ha mostrado y que me ha permitido, bajo su dirección, llevar a cabo esta tesis doctoral.

Asimismo, mi agradecimiento al Prof. Dr. Don Enrique Gutiérrez Ríos por hacerse cargo de la ponencia de esta tesis doctoral.

Quiero también expresar mi gratitud al Prof. Dr. Don Rafael Lozano Fernández por sus acertadas sugerencias en la elección del tema y por los valiosos consejos y orientaciones que han hecho posible la realización de este trabajo.

Hago patente mi agradecimiento al Prof. Dr. Don Antonio Doadrio Villarejo, por la gran ayuda prestada, así como a los compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia, que tanto directa como indirectamente han intervenido en este trabajo, especialmente a Doña María Pilar Alonso y Doña C. Victoria Ragel.

PÁGINA

I N D I C E

PARTE GENERAL

INTRODUCCIÓN	2
PROPIEDADES MAGNÉTICAS	4
ESPECTROS INFRARROJOS	5
ESPECTROS ELECTRÓNICOS	9
DITIOCARBAMATOS DE WOLFRAMIO	13

PARTE EXPERIMENTAL

I. COMPLEJOS OBTENIDOS	15
1.1. OBTENCIONES GENERALES	16
II. TÉCNICAS EMPLEADAS	17
II.1. ANÁLISIS	17
A) WOLFRAMIO	17
B) NITRÓGENO, CARBONO, HIDRÓGENO Y AZUFRE	18
II.2. MOMENTOS MAGNÉTICOS	18
II.3. ESPECTROS INFRARROJOS	18
II.4. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	18
II.5. ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIA DE BARRIDO	19
III. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON DIETIL DITIOCARBAMATO	19
III.1. OBTENCIONES	20
III.2. ANÁLISIS	23
III.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	26

	<u>PÁGINA</u>
III.4. ESPECTROS INFRARROJOS	26
III.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	26
III.6. ANÁLISIS TÉRMICODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	38
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
IV. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) DON DIISOPROPIL DITIOCARBA- MATO	56
IV.1. OBTENCIONES	57
IV.2. ANÁLISIS	60
IV.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	62
IV.4. ESPECTROS INFRARROJOS	62
IV.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	62
IV.6. ANÁLISIS TÉRMICODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	80
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	80
V. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON DIISOBOTIL DITIOCARBA- MATO	92
V.1. OBTENCIONES	93
V.2. ANÁLISIS	96
V.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	98
V.4. ESPECTROS INFRARROJOS	98
V.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	98
V.6. ANÁLISIS TÉRMIDODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	112
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	112
VI. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON DICICLOHEXIL DITIOCAR- BAMATO	128
VI.1. OBTENCIONES	128

	<u>PÁGINA</u>
VI.2. ANÁLISIS	132
VI.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	132
VI.4. ESPECTROS INFRARROJOS	132
VI.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	146
VI.6. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	146
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
VII. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON PIPERIDIN DITIOCARBAMATO	163
VII.1. OBTENCIONES	163
VII.2. ANÁLISIS	167
VII.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	167
VII.4. ESPECTROS INFRARROJOS	174
VII.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	174
VII.6. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	174
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	192
VIII. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON MORFOLIN DITIOCARBAMATO	198
VIII.1. OBTENCIONES	198
VIII.2. ANÁLISIS	202
VIII.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	209
VIII.4. ESPECTROS INFRARROJOS	209
VIII.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	209
VIII.6. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	209
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	222

	<u>PÁGINA</u>
IX. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON ETIL-ANILIN DITIOCARBAMATO	233
IX.1. OBTENCIONES	233
IX.2. ANÁLISIS	237
IX.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	244
IX.4. ESPECTROS INFRARROJOS	244
IX.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	244
IX.6. ANÁLISIS TÉRMICODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	244
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	262
X. COMPLEJOS DE WOLFRAMIO (V) CON METIL-CICLOHEXIL DITIOCARBAMATO	268
X.1. OBTENCIONES	268
X.2. ANÁLISIS	272
X.3. MOMENTOS MAGNÉTICOS	272
X.4. ESPECTROS INFRARROJOS	280
X.5. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	280
X.6. ANÁLISIS TÉRMICODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	280
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	280
XI. COMPARACIÓN DE RESULTADOS	303
XI.1. MOMENTOS MAGNÉTICOS	303
XI.2. ESPECTROS INFRARROJOS	306
XI.3. ESPECTROS ELECTRÓNICOS	317
XI.4. ANÁLISIS TÉRMICODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	319
CONCLUSIONES	321
BIBLIOGRAFÍA	328

P A R T E G E N E R A L

PARTE GENERAL

INTRODUCCION

En trabajos realizados anteriormente en el Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la Facultad de Farmacia de Madrid, se han sintetizado complejos de Mo(V) con xantatos, oxinas y ditiocarbamatos como ligandos. Estos complejos, pueden presentar estructuras monomeras, y más corrientemente, estructuras dimeras con dos átomos de Molibdeno unidos a través de un puente.

Los complejos de Molibdeno (V), dimeros, con puente monoxo Mo-O-Mo, son conocidos desde hace muchos años, pues ya Montequi en 1916 (1), sintetiza un complejo de Mo (V) con isobutil xantato como ligando, al cual le asigna la fórmula $Mo_2O_3(xant)_4$, y una estructura dímica con un puente Mo-O-Mo. Dicha estructura, ha sido comprobada más recientemente por Blake, Cotton y Wood (2), mediante el estudio por difracción de rayos X del complejo de etil xantato de Molibdeno (V)..

Sin embargo, los complejos dimeros de Mo (V) con puente dioxo han sido aislados más recientemente. Ricard y cols. (3), obtienen el complejo μ -dioxo-bisoxo dietil ditiocarbamato de Mo(V), y mediante el estudio por difracción de rayos X, le asignan una estructura dímica, en la cual, los átomos de Molibdeno están unidos por un puente dioxo, y le asignan una fórmula $Mo_2O_4(et\ dtc)_2$.

Posteriormente, Ricard y cols. (4) sustituyen uno de los

átomos de oxígeno del puente dioxo, en el complejo di-npropil di-tiocarbamato de Mo (V), por un átomo de azufre. El complejo re-
sultante es un μ -oxo μ -sulfido bis (oxo di-n-propil ditiocarbama-
to de Mo(V)), de fórmula asignada $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}(\text{n-Prop.dtc})_2$.

Por último, Kay y Mitchell (5), obtienen complejos de Mo-
libdeno (V) con puente $\text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} \text{Mo}$, usando como ligandos, esterés me-
tílicos de la cisteína, y a los cuales se les asigna la siguiente
fórmula: $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{Me})_2$.

El molibdeno y el Wolframio, presentan una gran canti-
dad de analogías:

a) Molibdeno y Wolframio, pertenecen al mismo grupo del
sistema periódico, Grupo VI A.

b) Ambos elementos se caracterizan por presentar numero-
sos estados de oxidación, y una amplia variedad de estereoquími-
cas.

c) Tanto el Molibdeno (V), como el Wolframio (V), son
iones d^1 .

d) El Mo (VI) y el Wolframio (VI), forman oxoaniones te-
traédricos MO_4^{2-} , cuyas sales alcalinas son solubles en agua. Es-
tos aniones se polimerizan por acidificación, dando lugar a la for-
mación de isopolianiones muy complejos, cuya naturaleza depende de
las condiciones experimentales.

e) El Mo (VI) y el W (VI), forman numerosos complejos

con hidroxí compuestos orgánicos, tales como los azúcares.

f) La reducción de compuestos de Mo (VI) y W (VI), puede conducir a la formación de oxo especies de Mo (V) y de W (V), con enlaces M=O y M-O-M. Estas oxo especies, son generalmente sensibles a la acción del aire, pero pueden estabilizarse con ligandos adecuados.

A pesar de todas estas semejanzas, y sobre todo de la última que acabamos de citar, mientras que complejos dímeros de Mo (V) con puente monoxo, puente dioxo, puente ditio y puente oxotio han sido sintetizados, usando como ligandos xantatos, ditio-carbamatos, oxinatos, etc., ningún tipo de complejos de Wolframio (V) con estructura dímica, en la cual los átomos de W (V) estén unidos a través de un puente, habían sido obtenidos.

La obtención de estos complejos dímeros de W (V), usando como ligandos ditiocarbamatos, ha sido el motivo principal de la realización de esta Tesis Doctoral.

PROPIEDADES MAGNETICAS

Tanto el Mo (V), como el W (V), son átomos con un electrón desapareado (d^1), mientras que el Mo (VI) y el W (VI) son un d^0 ; así pues el W (V) es paramagnético y el W (VI) diamagnético.

Sin embargo, la mayoría de los complejos obtenidos de Mo (V) así como los complejos de W (V), obtenidos en esta Tesis, son diamagnéticos o presentan un pequeño valor de su momento magnético.

co (0,1 - 0,7 M.B.) Esto es debido a la formación en estado sólido de especies dímeras de Mo (V) y de W (V), con compensación de spines, bien por un enlazamiento directo metal-metal, o por el "antiferromagnetismo" impuesto por un átomo de oxígeno o de azufre puente, con apareamiento de electrones entre los átomos del metal y del átomo puente.

ESPECTROS INFRARROJOS

Son muy numerosos los trabajos aparecidos en estos últimos años, en relación con los espectros infrarrojos de oxocaciones de transición. Algunos, tienen por objetivo, fijar las frecuencias de las bandas que corresponden a la tensión de enlace de los grupos MO^{n+} y MO_2^{n+} , para diversos metales de transición (en especial V, Mo, W y U); en otros se determinan las órdenes de enlace y constantes de fuerza de los enlaces M-O. Se ha conseguido establecer la clase de simetría (C_{2V} ó $C_{\infty V}$) de los grupos MO_2^{n+} , ya que la banda de tensión del enlace O-M-O, que corresponde a ambos oxígenos en posición trans se desdobra en dos, en el caso de que los átomos de oxígeno se encuentren en posición cis.

El tema que ha sido abordado con mayor interés, ha sido el de dilucidar características de los enlaces y estructuras en complejos de oxocaciones de transición, de fórmulas MOL_4 , MOL_5 , MO_2L_4 , etc., en virtud del desplazamiento que ejercen los ligandos en la tensión del enlace M-O.

Frecuencias de tensión de los enlaces M-O

Un concepto que ha prestado una gran utilidad en la interpretación de los espectros i.r. de compuestos orgánicos e inorgánicos, es el de "frecuencia de grupo". En un gran número de casos, se ha podido apreciar que un grupo determinado de una molécula poliatómica, absorbe en un margen reducido de frecuencias, lo que ha permitido establecer "cartas de frecuencias de grupos", las cuales resultan muy útiles para identificar la presencia de un determinado grupo (6). Este concepto de frecuencia de grupo, se basa en el supuesto de que las vibraciones de un grupo particular de la molécula, son relativamente independientes de las vibraciones que corresponden al resto de la molécula.

En realidad, cada núcleo de una molécula poliatómica, ejerce su propia oscilación armónica, y no es de esperar que se produzca una vibración aislada del grupo que se está considerando. Pero si este grupo incluye átomos muy ligeros, como el de hidrógeno, o relativamente pesados, o bien si en el grupo existen enlaces múltiples ($C\equiv C$, $C=O$, $M=O$, etc.) las vibraciones de estos grupos son relativamente independientes del resto de la molécula.

Uno de los trabajos fundamentales con respecto a frecuencias de tensión de los enlaces oxígeno-metal de transición, es el realizado por Barraclough, Lewis y Nyholm (7). Según estos autores, los dos enlaces metal-oxígeno más frecuentes en los complejos que estamos estudiando, son $M=O$ y $M-O-M$, pero existen pocos casos en los cuales se haya establecido sin lugar a dudas, la exis-

tencia del grupo M=O, por métodos estructurales (rayos X, difracción de electrones, etc.), y muchos de los compuestos que se describen como monómeros con enlace M=O son en realidad polímeros con uniones -M-O-M-O-. Sin embargo, al pasar de monómero a polímero, baja el orden de enlace metal-oxígeno y se desplaza a menores frecuencias la vibración de tensión M=O.

Con relación a las frecuencias de tensión de los enlaces metal-oxígeno, se pueden clasificar los compuestos estudiados en:

Clase A: Con un solo enlace M=O, por átomo de metal.

Clase B: Con dos enlaces M=O, por átomo metálico.

Clase C: Con más de dos enlaces M=O por metal.

Según Adams (8), las frecuencias de tensión metal-oxígeno, para grupos monoxo M=O, oscilan entre 1.090 y 890 cm^{-1} , y en los grupos díoxo, con ambos oxígenos en posición trans, pueden bajar hasta 780 cm^{-1} .

Johnson, Lock y Wilkinson (9), atribuyen la baja frecuencia en la vibración de tensión antisimétrica en los complejos con dos enlaces M=O, al efecto trans de uno de los enlaces M=O, análogo al observado para los hidruros H-M-H. Al donar electrones p_n del oxígeno al metal, este se hace peor aceptor para la donación del $p_n + d_n$ del otro átomo de oxígeno situado en posición trans, con lo cual se debilitan los dos enlaces O=M=O, disminuyendo el orden de enlace y bajando la frecuencia de la vibración. Para estos mismos autores, ejerce un efecto análogo la donación σ de los ligan-

dos unidos a los grupos MO_2 y cuanto más intensa sea aquella, menor será la frecuencia de tensión del grupo MO_2 . En este último sentido se manifiestan también Mc Glynn, Smith y Neely (10), los cuales consideran que los ligandos situados perpendicularmente al eje $O=M=O$, modifican la capacidad aceptora del metal para los electrones p_n del oxígeno.

Los enlaces $M-O-M$, con átomo de oxígeno puente, presentan las frecuencias de tensión en el margen inferior de las que corresponden a los grupos $M=O$ con enlace múltiple, y las uniones $M-OR$ con enlaces sencillos producen bandas a frecuencias muy inferiores.

El complejo que forma la 8-hidroxiquinoleína con los wolframatos, ha sido utilizado desde hace varios años con fines analíticos y su composición corresponde a la fórmula $WO_2(oxina)_2$. En fecha reciente, Magee y Witwit (11) registran el espectro i.r. de este complejo, asignando la frecuencia $W=O$ a 10,61, 10,90 y 11,2 micras, y utilizan este dato para el reconocimiento de wolframio en mezcla con vanadio y molibdeno, precipitando los tres elementos citados en forma de oxinatos.

En el año 1935, Montequi y Otero (12), consiguieron obtener otro complejo de wolframio con oxina, de color rojo, que corresponde a estequiometría 1:1, aunque no pudieron realizar en aquella fecha un estudio estructural del mismo.

J. Martínez (13) ha realizado un estudio estructural de tallado del complejo de wolframio (VI)-oxina, análogo al realiza-

do con los correspondientes oxinatos de molibdeno o uranio, para dilucidar la estereoquímica de la molécula, ya que en los complejos de estos elementos de transición de fórmula general MO_2LL_2 , los dos átomos de oxígeno pueden situarse en posición *cis* o *trans*, siendo esta última típica por ejemplo, de los complejos de uranio (VI), mientras que la primera es más frecuente en complejos de Wolframio y Molibdeno.

ESPECTROS ELECTRONICOS

Los espectros electrónicos en zona visible-ultravioleta, permiten dilucidar características de enlace de los compuestos que estamos viendo.

Ballhausen y Gray (14), realizan un estudio exhaustivo con el catión vanadilo VO^{2+} . En principio, se puede formular este oxocatión como un ión V^{4+} , de estructura electrónica $(Ar)3d^1$ y un anión óxido, y desde este punto de vista fue establecido el esquema de niveles energéticos por Jorgensen (15) de acuerdo con la teoría del campo cristalino, el cual explica cualitativamente la región del espectro visible que corresponde a transiciones d-d. Sin embargo, Palma-Vitorelli y cols. (16) demuestran que el modelo electrostático no puede explicar las propiedades magnéticas del $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ y llega a la conclusión que se debe establecer un enlace π entre vanadio y oxígeno.

Ballhausen y Gray, consideran que el $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ presenta una estructura octaédrica distorsionada C_{4v} , coordinándose al

átomo de vanadio 4 moléculas de agua en el plano ecuatorial. Para la disolución acuosa, aceptan la coordinación de otra molécula de agua en posición trans respecto al grupo VO (Fig. 1), mientras que en el producto sólido, consideran que el puesto de esta molécula de H₂O, lo ocupa el anión sulfato (Fig. 2). La distancia V — O, en el oxocatiión VO²⁺, es 1,67 Å, y la que corresponde al enlace V — OH₂ es 2,3 Å para las moléculas de H₂O del plano ecuatorial,

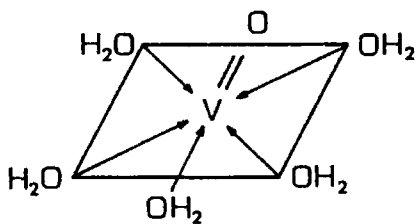


Fig.- 1.

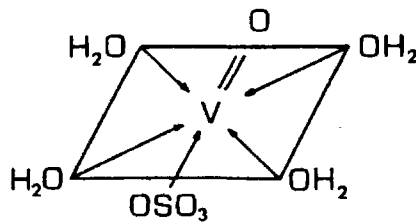


Fig.- 2.

y 2,4 Å para la molécula de H₂O en posición trans con el grupo VO. Teniendo en cuenta que en el eje z son diferentes las distancias V — O y V — OH₂, el sulfato de vanadilo presenta una simetría C_{4v}, con compresión axial, a la cual le corresponde el desdobra-

miento de los orbitales d que se indican en la Figura 3, dentro del marco de la teoría del campo cristalino.

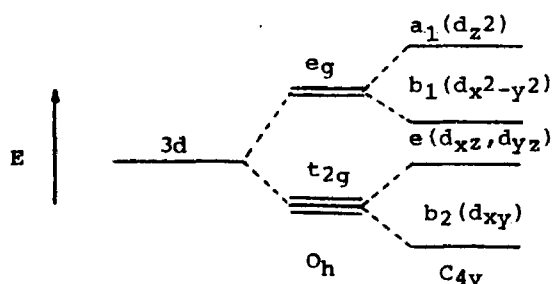


Fig.- 3.

El estado fundamental es b_2^1 y las transiciones posibles

son:

$b_2 \rightarrow e$	13.000 cm^{-1}
$b_2 \rightarrow b_1$	16.000 cm^{-1}
$b_2 \rightarrow a_1$	30.000 cm^{-1}

Por la transición $b_2 \rightarrow b_1$, se obtiene el valor de la energía de desdoblamiento del campo cristalino ($10 D_q$) y, por tanto, $D_q = 1.600 \text{ cm}^{-1}$, resultando excesivamente bajo, ya que es posible teóricamente un valor de 2.600 cm^{-1} , si se extrapolan los valores de D_q para $V(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (1.220 cm^{-1}) y para $V(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (1.900 cm^{-1}) (17). Por este motivo, consideran Ballhausen y Gray que el modelo elec-

trostático, propio de la teoría del campo cristalino, no explica la estructura electrónica del catión vanadilo y se debe acudir a la teoría de orbitales moleculares, teniendo en cuenta la formación de enlaces π entre el átomo de vanadilo y el oxígeno del grupo VO^{2+} , mientras que se descarta esta posibilidad para los enlaces $V \leftarrow OH_2$, dada su elevada longitud de enlace (2,3 Å).

Los orbitales que pone en juego el átomo de vanadio, son el orbital 4s, los tres 4p y los cinco orbitales 3d, y el átomo de oxígeno, el 2s y los tres 2p. Para los átomos de oxígeno de las moléculas de H_2O , considera orbitales sp^3 , formados por hibridación de funciones 2s y 2p.

Posteriormente, Gray y Hare, realizaron los cálculos correspondientes al catión Molibdilo MoO^{3+} , siguiendo un criterio análogo al empleado por Ballhausen y Gray, este catión presenta una configuración externa d^1 , y es isoelectrónico con el catión vanadilo. Finalmente, asignan las bandas que se producen en el espectro visible de dicho catión, a las mismas transiciones asignadas por Ballhausen y Gray para el catión vanadilo.

Sin embargo, hasta la fecha, no han sido realizados estudios para el catión wolframilo WO^{3+} , pero debido a la analogía que presenta con el catión molibdilo MoO^{3+} , podemos suponer que el catión wolframilo, presenta el mismo diagrama de niveles energéticos, y por tanto las mismas transiciones que el catión Molibdilo MoO^{3+} .

DITIOCARBAMATOS DE WOLFRAMIO

Un gran progreso se ha realizado en la síntesis y caracterización de los complejos de Wolframio con ligandos 1,1 Ditiolatos. Estos complejos son desconocidos hasta 1970, en que Smith y Brown (18) sintetizan los complejos de fórmula $W(R_2Dtc)_4$, por reacción de WCl_4 con NaR_2Dtc , en acetonitrilo.

Posteriormente (19), caracterizan el complejo con pirrolidín Dtc, de fórmula $W(Pyrrol\ dtc)_4$, estudiando sus espectros i.r. y electrónico, y la medida de su momento magnético (0,98 M.B.). Proponen en base a los datos observados en el espectro i.r., una estructura octacoordinada.

Años más tarde, Nieuwpoort y cols. (20), sintetizan estos complejos mediante una descarboxilación oxidativa del $W(CO)_6$, usando disulfuros apropiados.

Por otro lado, Chen y cols. (21), sintetizan los complejos de fórmula $WO_2(R_2\ dtc)_2$ por una reacción de transferencia oxidativa entre $Mo_2O_3(R_2\ dtc)_4$, con el complejo $W(CO)_2(pPh_3)(R_2dte)_2$. La frecuencia de la tensión del enlace $W=O$ en los complejos obtenidos, aparece en el rango $890-935\ cm^{-1}$.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

PARTE EXPERIMENTAL

I. Complejos obtenidos

Se han sintetizado cuatro tipos diferentes de complejos de W(V) con los siguientes ligandos: Dietil ditiocarbamato, Diisopropil ditiocarbamato, diisobutil dtc, díciclohexil dtc, Piperidín dtc, Morfolín dtc, etil anilín dtc y metil ciclohexil dtc.

Estos compuestos corresponden a las siguientes estructuras:

1) Complejos dímeros, con puente monoxo, estequiometría 2:1, en los cuales el Wolframio presenta índice de coordinación 6 y a los que corresponde una fórmula $W_2O_3LL_4$.

2) Complejos dímeros, con puente dioxo, estequiometría 1:1, en los que el Wolframio se encuentra pentacoordinado y con fórmula $W_2O_4LL_2$.

3) Complejos dímeros, con puente ditio, estequiometría 1:1, en los que el Wolframio se presenta pentacoordinado y con fórmula $W_2O_2S_2LL_2$.

4) Complejos dímeros, con puente oxo-tio, estequiometría 1:1, en los que el Wolframio se encuentra pentacoordinado y de fórmula $W_2O_3SLL_2$.

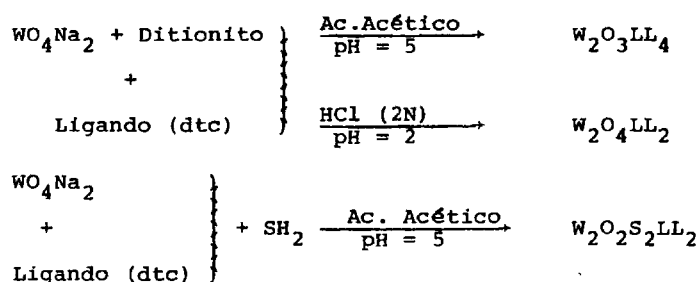
I.1. Obtenciones generales

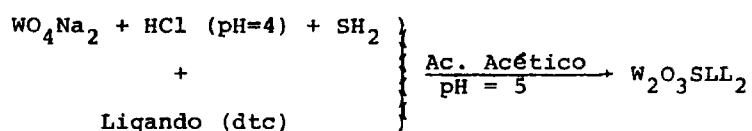
Los complejos, con puente monoxo y puente dioxo, los hemos obtenido por reacción entre una disolución acuosa de Wolframato sódico y el correspondiente ligando disuelto en agua o etanol, posterior reducción con ditionito sódico y precipitación en medio ácido. Los compuestos de fórmula $W_2O_3LL_4$ se sintetizan por precipitación a $pH = 5$ con ácido acético y los de fórmula $W_2O_4LL_2$, cuando se opera a $pH = 2$ con HCl 2N.

Los complejos de fórmula $W_2O_2S_2LL_2$ se sintetizan por reacción del SH_2 sobre una disolución acuosa del $W_2O_4Na_2 \cdot 2H_2O$ y del ligando y posterior precipitación con ácido acético.

Los complejos dímeros, con puente oxo-tio y fórmula $W_2O_3SLL_2$, se han sintetizado al hacer borbotear SH_2 sobre una solución clorhídrica de Wolframato sódico, posterior adición de una solución acuosa o alcohólica del ligando y precipitación con ácido acético.

Esquemáticamente, las obtenciones se pueden resumir de la siguiente manera:





II. Técnicas empleadas

II.1. Análisis

A) Wolframio.

El análisis de Wolframio se ha realizado por Espectrofotometría de Absorción Atómica empleando un aparato Perkin Elmer, mod. 430, de doble haz y corrector de fondo de Deuterio, para evitar las interferencias inespecíficas del ligando.

Las condiciones analíticas (22) han sido:

Fuente luz: Lámpara cátodo hueco Intensitron.

Longitud de onda: 255,1 nm

Apertura rendija: 0,2 nm

Tipo llama: $\text{N}_2\text{O}_5/\text{C}_2\text{H}_2$ reductora

Linealidad Ley Lambert-Beer: Hasta 1.000 $\mu\text{g/ml}$.

Sensibilidad: 0,5 $\mu\text{g/ml}$.

Los patronos utilizados han sido suministrados por la casa Merck, de calidad analítica para espectrofotometría de absorción atómica. El ataque a las muestras se ha realizado por digestión de 25 mg del problema con una mezcla de 9 ml de HCl conc. y 3 ml de NO_3H conc., enrasando posteriormente con agua desionizada

y bidestilada hasta 500 ml.

B) Nitrógeno, Carbono, Hidrógeno y Azufre.

Realizados por el "Instituto de Química Orgánica" (CSIC) de Madrid y por los Laboratorios Pascher de Bonn.

II.2. Momentos Magnéticos

La medida de susceptibilidades magnéticas, se ha realizado a temperatura ambiente por el método de Gouy (23), en una balanza Mettler H-51 AR y un electroimán Newport tipo C. Como sustancia patrón se ha empleado $(\text{Ni en}_3)\text{S}_2\text{O}_3$ preparada según Curtis(24). El cálculo de los momentos magnéticos se ha efectuado teniendo en cuenta las correcciones de Pascal (25) y según la fórmula:

$$\mu = 2,84 \sqrt{X'_M} \cdot T \text{ M.B.}$$

Siendo X'_M la susceptibilidad molar corregida:

$$X'_M = X_M + X \text{ correc.}$$

II.3. Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos, se han registrado en un aparato Perkin Elmer mod. 283, en estado sólido por la técnica de la pastilla de KBr.

II.4. Espectros electrónicos

Los espectros de absorción en la zona Visible-Ultravioleta-

leta, se han realizado en disolución de la muestra en dimetil sulfoxido (DMSO), en un espectrofotómetro Beckman DK 2A, con sistema de doble haz y cubetas de cuarzo de 1 cm.

II.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido

Se han determinado los análisis en una termobalanza Mettler HE-20, equipada con accesorio de DTA, y en un aparato Mettler TA-3000, con célula DSC 20.

Las constantes del análisis han sido:

Rango DTA: 20 mv = 0,33 mod/s.

Rango DSC: 100 mv.

Velocidad calentamiento: 5°C/min.

Rango TG: 20 mv.

Velocidad de registro: 20 cm/hora.

Referencia: Al_2O_3

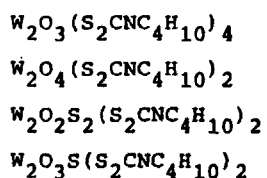
Peso muestra = 20 mg.

Termopar: Pt/Pt = Rh.

La calibración del aparato se ha realizado frente a un patrón de Indio.

III. Complejos de Wolframio (V) con dietil ditiocarbamato

Se han obtenido los siguientes complejos de Wolframio (V) con dietil dtc:



III.1. Obtenciones

III.1.1.

El ligando dietil ditiocarbamato sódico es un producto comercial Merck, calidad para síntesis, y se ha purificado por re cristalizaciones sucesivas en mezcla agua-etanol.

III.1.2. $W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$

Se disuelven 1,65 g (0,005 moles) de Wolframato sódico en 30 ml de agua. Una vez disuelto se le añade NaOH 0,1N hasta pH=8-9 para evitar la formación de polímeros. Se calienta a ebullición durante 10 minutos. A esta solución, una vez fría, le agregamos 1,5 g de ditionito sódico disuelto en 20 ml de agua.

Por otro lado, disolvemos 2,25 g (0,01 moles) de dietil dtc. sódico en 30 ml de agua. Sobre esta disolución se añade la so lución de Wolframato sódico preparada anteriormente.

A la solución resultante, le adicionamos ácido acético 2N gota a gota y con agitación hasta pH=5. La solución que inicialmente era transparente, va tomando color violeta y precipita un sólido de color morado, que lo separamos por filtración a va-

cío y lo lavamos repetidas veces con agua caliente.

El residuo se filtra en caliente y a vacío y lo desecamos sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 63%.

III.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$

Disolvemos 3,3 g (0,01 moles) de Wolframato sódico en 40 ml de agua. A continuación le añadimos NaOH 0,1 N, hasta $pH=8-9$ calentando a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución le agregamos 1,5 g. de ditonito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Posteriormente, se disuelven 2,25 g (0,01 moles) de dietil dte. sódico en 40 ml. de agua. Mezclamos esta disolución con la obtenida anteriormente y le adicionamos HCl 2N gota a gota y agitando continuamente hasta $pH=2$, con precipitación total.

La solución presenta color violeta, cada vez más intensa y se obtiene un precipitado de color morado, el cual lo aislamos por filtración a vacío y lo lavamos con agua y mezcla de agua-etanol (50%) en caliente, repetidas veces.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío que dejamos desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 86%.

III.1.4. $\underline{W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_{10})_2}$

Partimos de una disolución de 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 30 ml. de agua, a la cual le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos, y se deja enfriar.

Por otro lado, preparamos una disolución de 2,25 g.(0,01 moles) de dietil ditiocarbamato sódico en 30 ml. de agua. Mezclamos ambas disoluciones y a la disolución resultante se le pasa corriente de SH₂ durante 30 minutos, en baño de hielo.

Transcurrido el tiempo de reacción, la solución toma color marrón y se conserva en nevera durante 48 horas; después se le añade, gota a gota y agitando, ácido acético 2N, hasta pH=4-5, y precipitación total.

Precipita un sólido marrón que se filtra a vacío, se lava con agua y mezcla de agua-etanol (50%) en caliente y se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 81%.

III.1.5. $\underline{W_2O_3S(S_2CNC_4H_{10})_2}$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 40 ml. de agua y le adicionamos NaOH 0,1N, hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución, una vez fría, le adicionamos HCl 2N, gota a gota hasta pH=4, y posteriormente, se le pasa corriente de SH₂ durante 30 minutos en baño de

hielo. Se deja en reposo en nevera durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo, se le adiciona una solución de 2,25 g. (0,01 moles) de dietil dic sodico disuelto en 30 ml. de agua. A la solución resultante le añadimos gota a gota y agitando, ácido acético 2N, hasta pH=4-5 y precipitación total.

Se obtiene un precipitado de color marrón que separamos filtrando a vacío y lavando con agua caliente. El residuo se filtra a vacío y en caliente y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 75%.

III.2. Análisis

Los análisis realizados por los métodos descritos anteriormente para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla III.1.

La recta de calibrado obtenida en el análisis espectrofotométrico por Absorción Atómica de Wolframio, corresponde a una ecuación:

$$Y = 0,00028 X + 0,00155$$

donde:

Y = Absorbencias

X = Concentración en $\mu\text{g/ml}$. del Patrón de W.

y que se representa en la Fig. III.1.

T A B L A III.1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$	23,80	2,96	5,55	25,39	36,50	23,95	3,91	5,62	25,19	36,57
$W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$	16,48	2,74	3,84	17,58	50,55	16,34	2,79	3,96	17,48	50,61
$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_{10})_2$	15,78	2,63	3,68	25,26	48,42	15,70	2,65	3,75	25,38	48,38
$W_2O_3S(S_2CNC_4H_{10})_2$	16,12	2,68	3,76	21,50	49,46	16,00	2,76	3,60	21,62	49,37

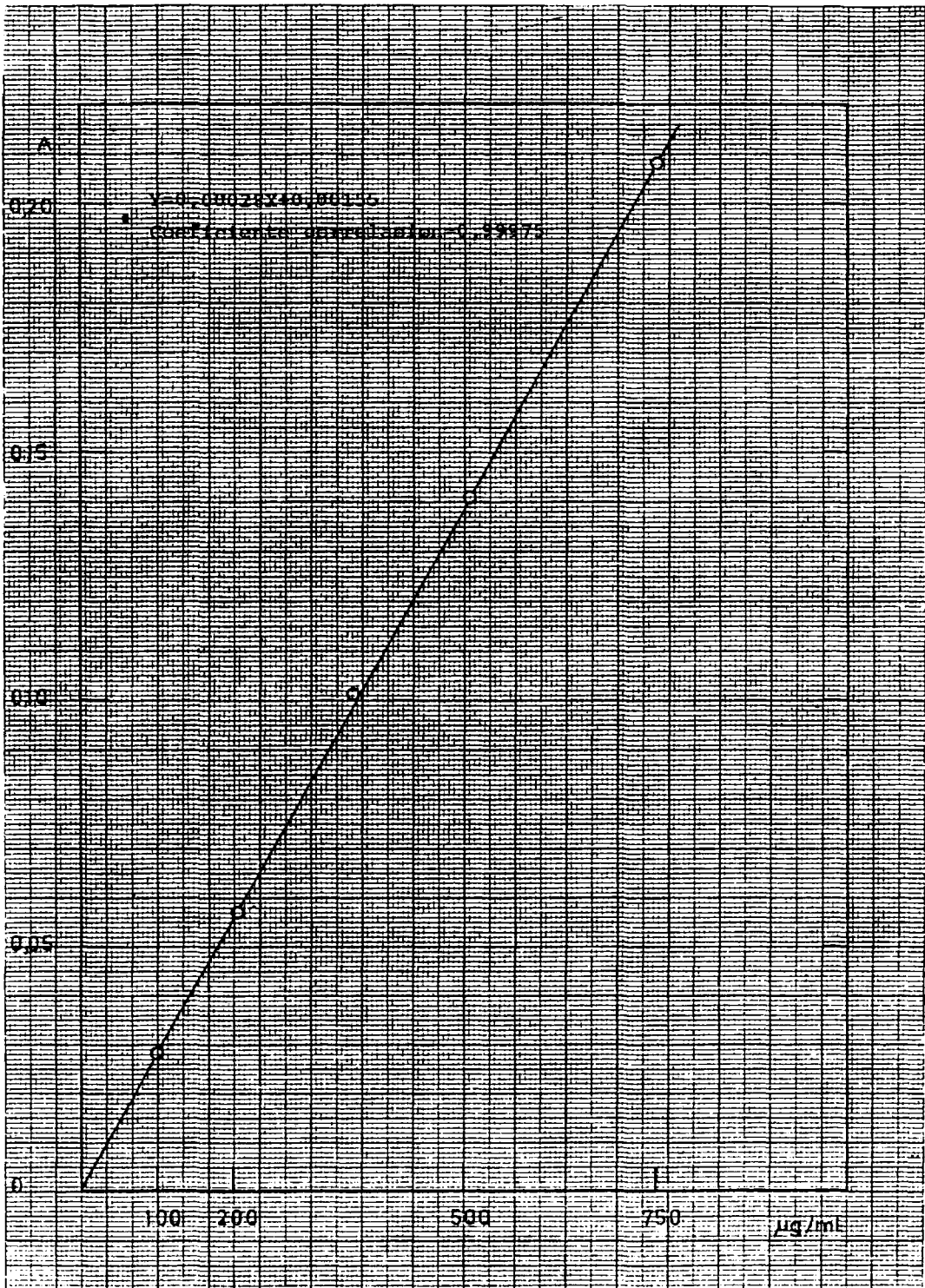


Fig. III.1.- Recta de calibrado

Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica, para los distintos valores de concentración del metal en estos complejos se indican en las figuras III.2 a III.5.

III.3. Momentos magnéticos

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas encontradas y los valores de los momentos magnéticos calculados, a diferentes intensidades del campo, se muestran en la Tabla III.2.

III.4. Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos, han sido realizados por la técnica de la pastilla de KBr.

En la tabla III.3. se indican las principales bandas asignadas.

Con fines comparativos, se ha registrado el espectro del ligando dietil ditiocarbamato sódico que se representa en la figura III.6.

Los correspondientes espectros infrarrojos se muestran en las figuras III.7 a III.10.

III.5. Espectros electrónicos

Los espectros electrónicos de los complejos, se han determinado sobre disoluciones de los productos en Dimetil Sulfoxi-

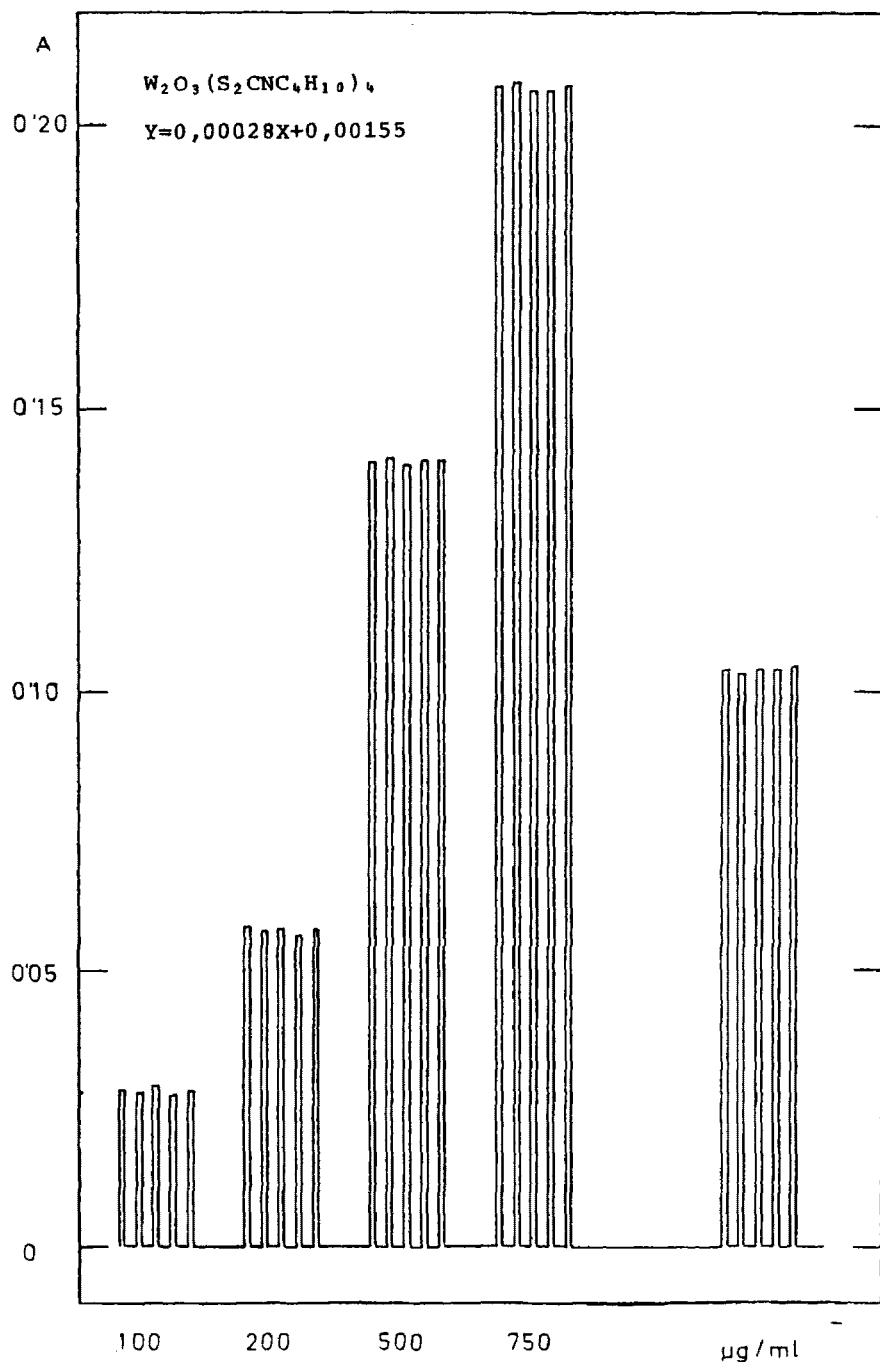


Fig. III.2.- Analisis de Wolframio.

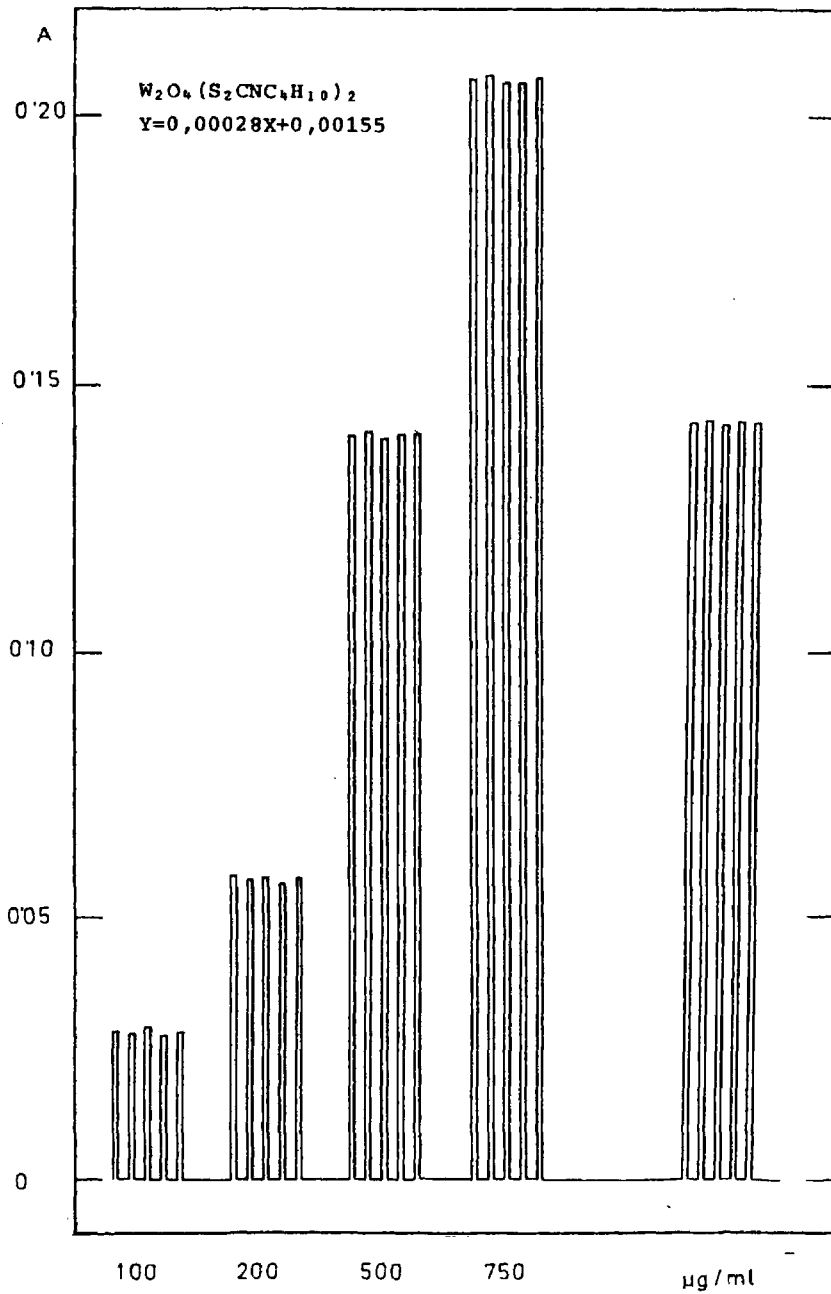


Fig. III.3.- Análisis de Wolframio.

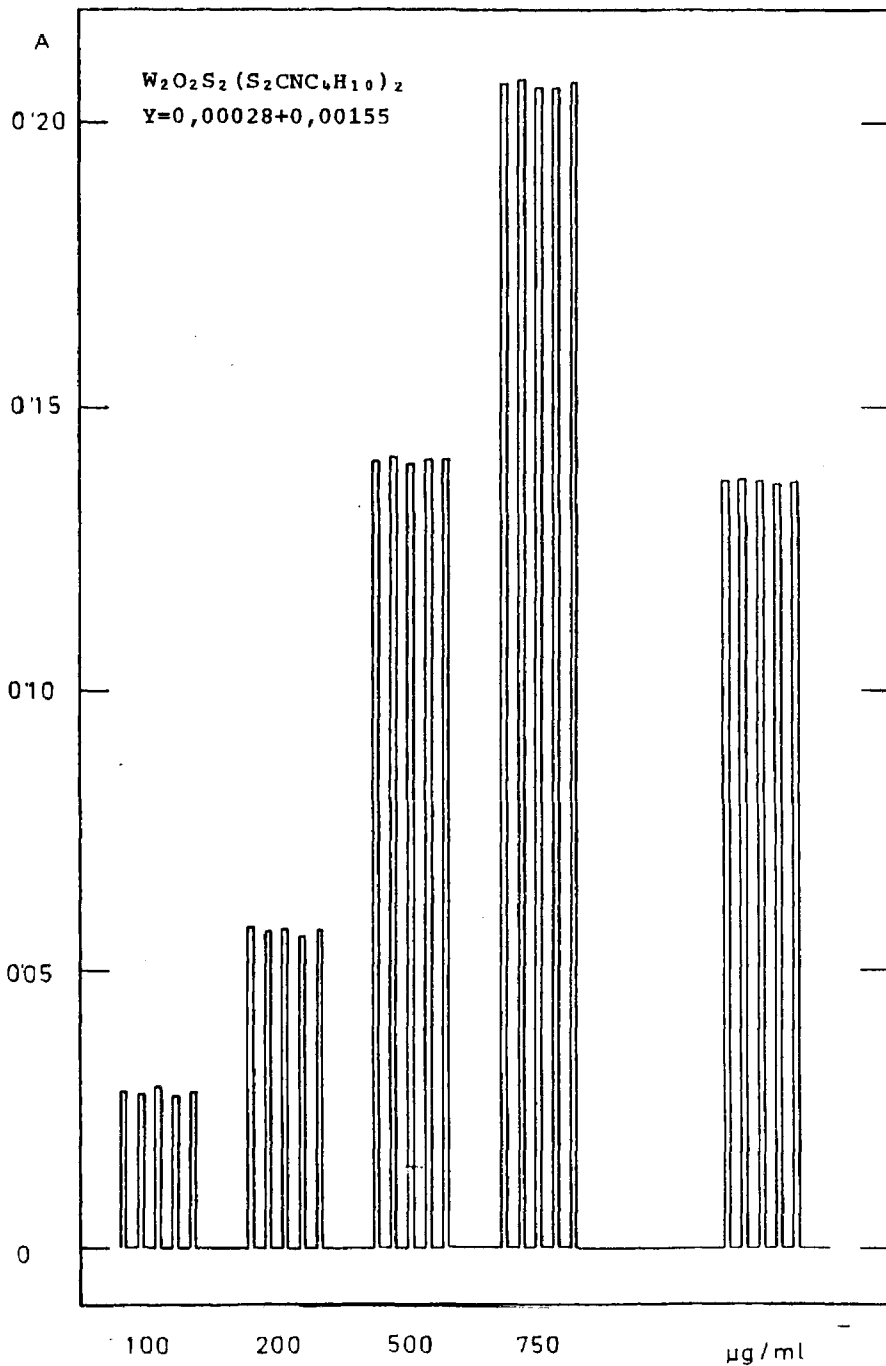


Fig. III.4.- Análisis de Wolframio.

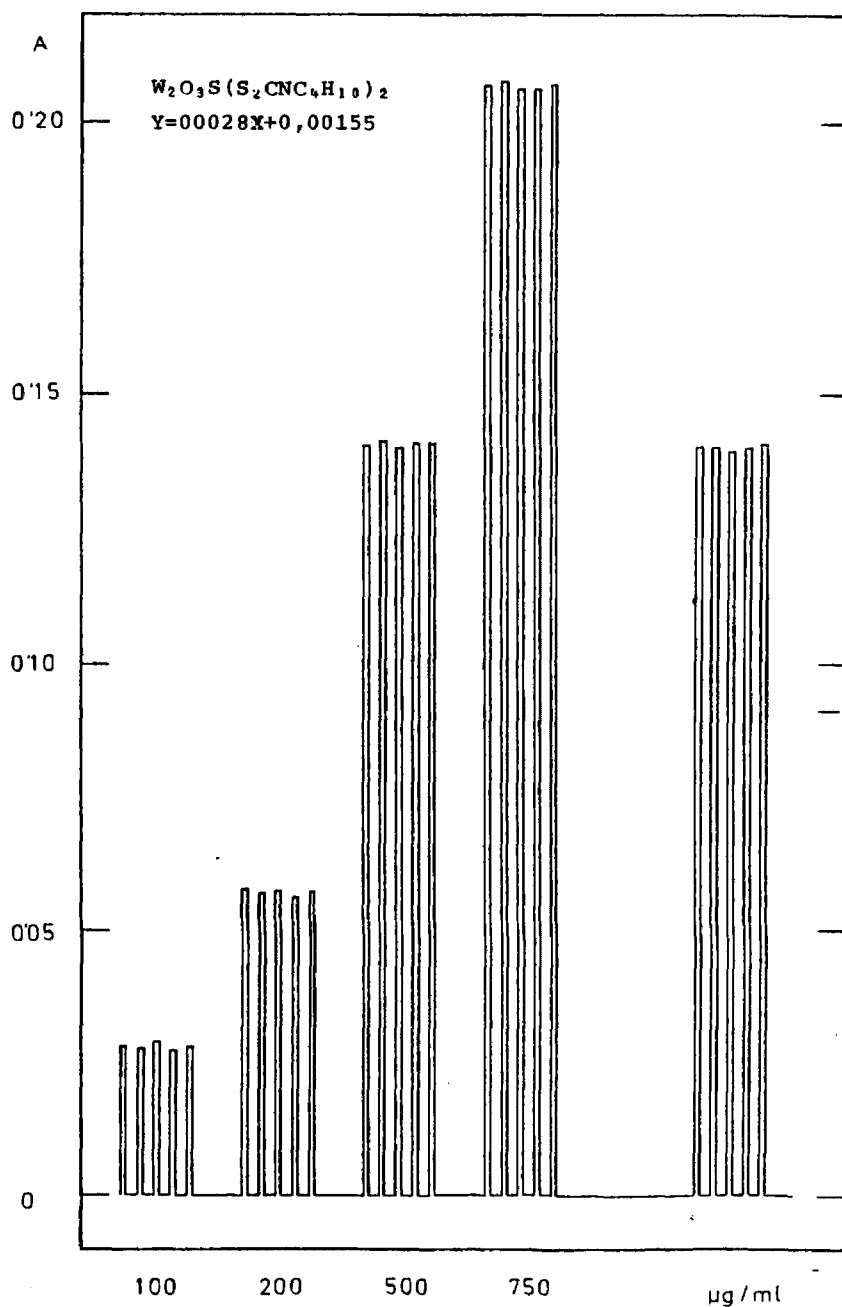


Fig. III.5.- Análisis de Wolframio.

= T A B L A III.2 =

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M^1 \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₄	22	2,0	-0,051587	- 52	434	0,72
	22	2,2	-0,152778	-154	332	0,63
	22	2,4	-0,273810	-276	210	0,50
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₂	22	2,0	-0,251374	-183	66	0,28
	22	2,2	-0,300824	-219	30	0,19
	22	2,4	-0,328297	-239	10	0,11
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₂	21,5	2,0	-0,347368	-264	5	0,08
	21,5	2,2	-0,353947	-269	0,1	0,01
	21,5	2,4	-0,359211	-273	-4	Diamagnético
W ₂ O ₃ S(S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₂	21,5	2,0	-0,336022	-250	9	0,10
	21,5	2,2	-0,346774	-258	0,7	0,03
	21,5	2,4	-0,350806	-261	-2	Diamagnético

T A B L E III. 3

		$W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_{10})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_4H_{10})$
ν	C-N (cm^{-1})	1518	1520	1523	1519
ν	C-S (cm^{-1})	1120	1104	1110	1050
ν_s	W=O (cm^{-1})	943	947	952	949
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	812	808	—	805
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	440	435	—	427
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	465	470
ν_s	W-S _p (cm^{-1})	—	—	360	365

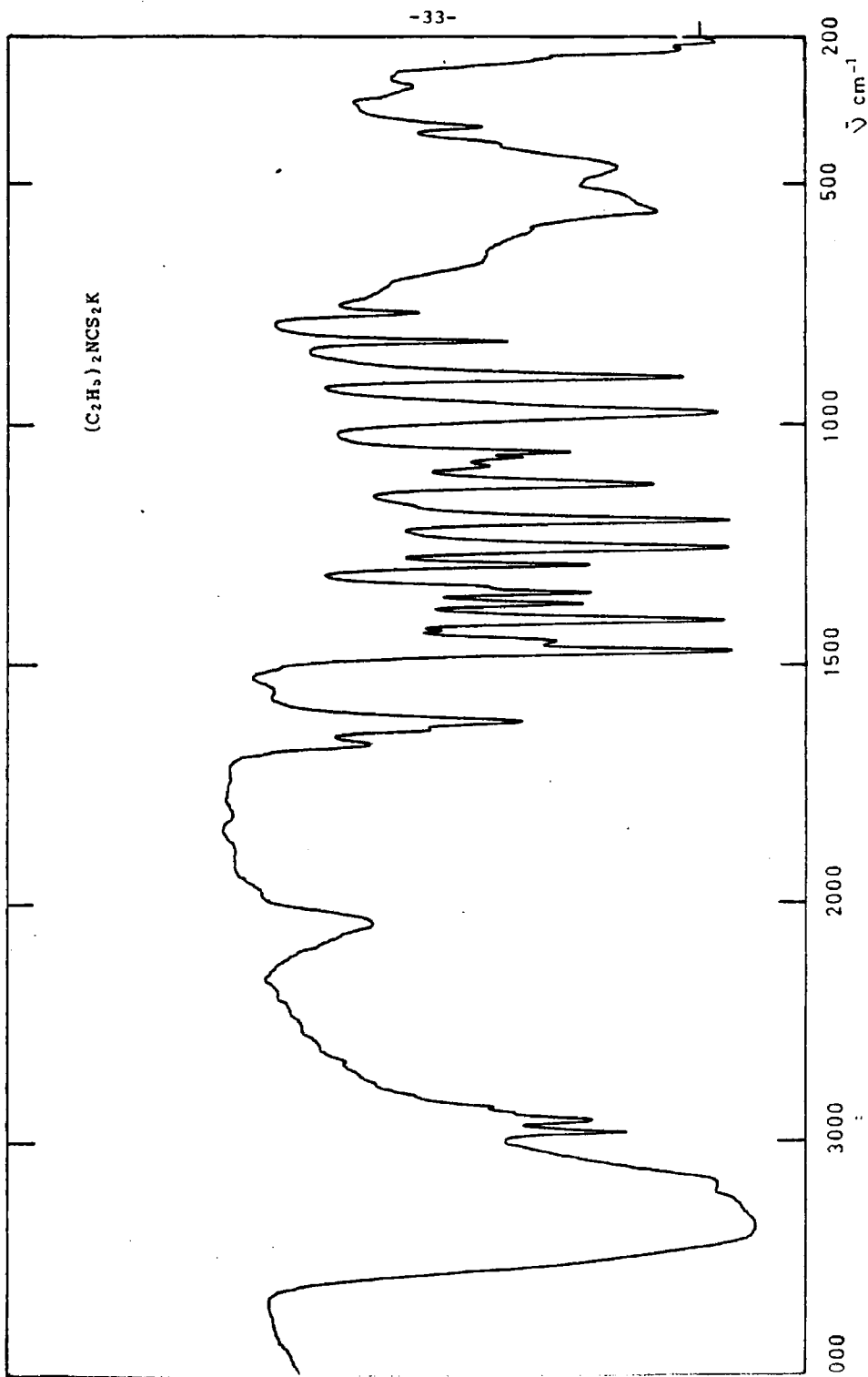


Fig. III.6.- Espectro infrarrojo

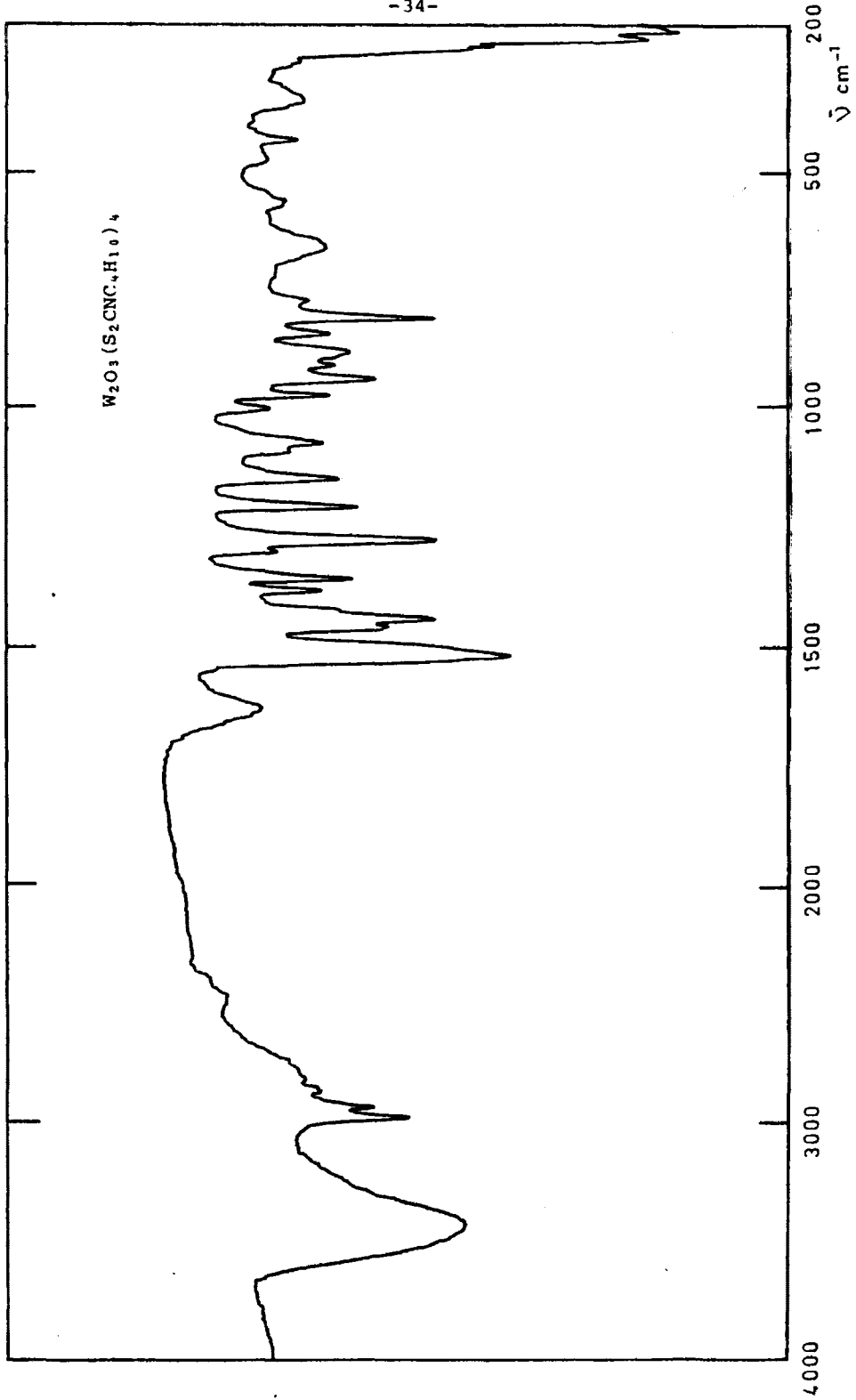


Fig. III.7.- Espectro infrarrojo.

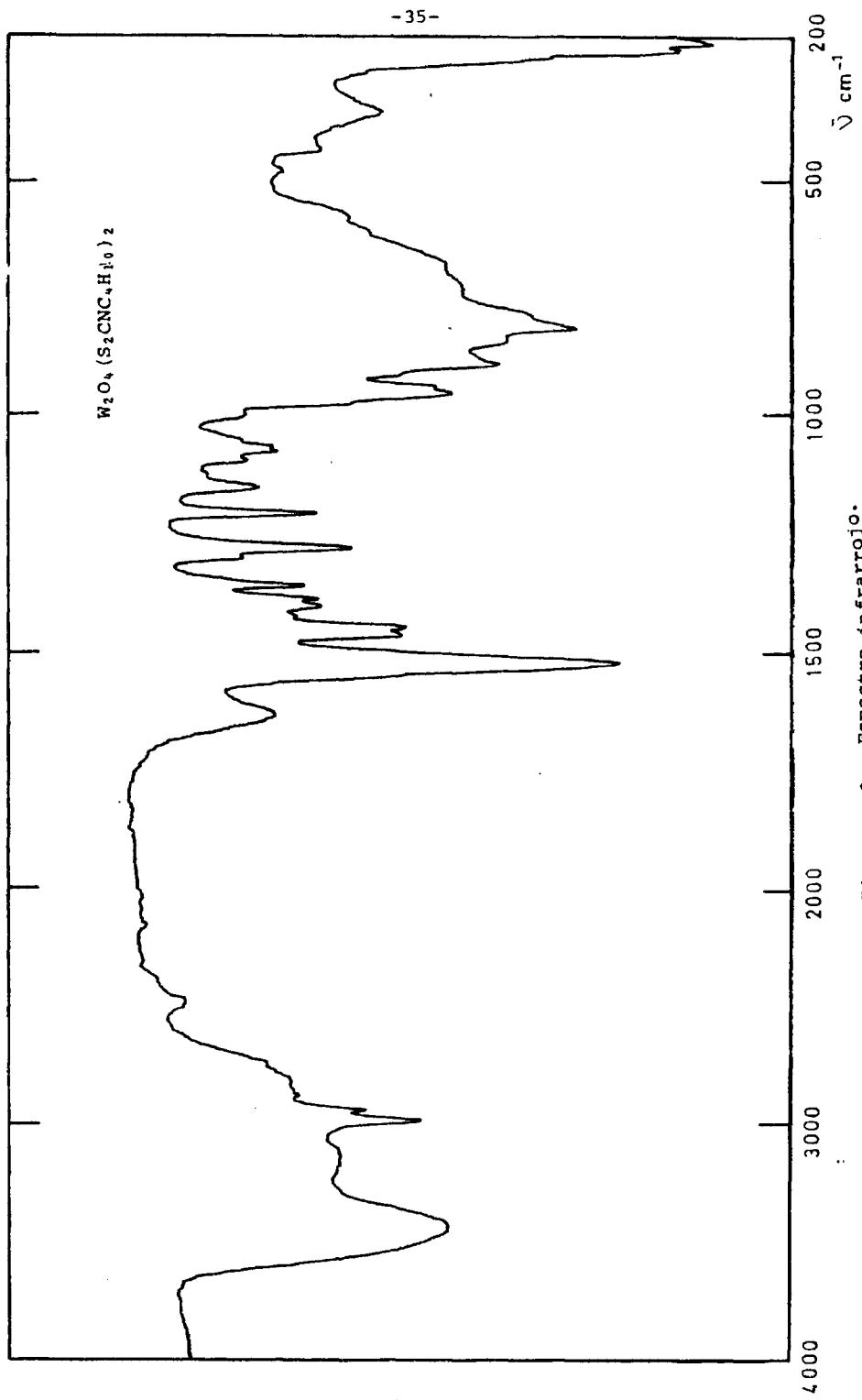


Fig. III.8.- Espectro infrarrojo.

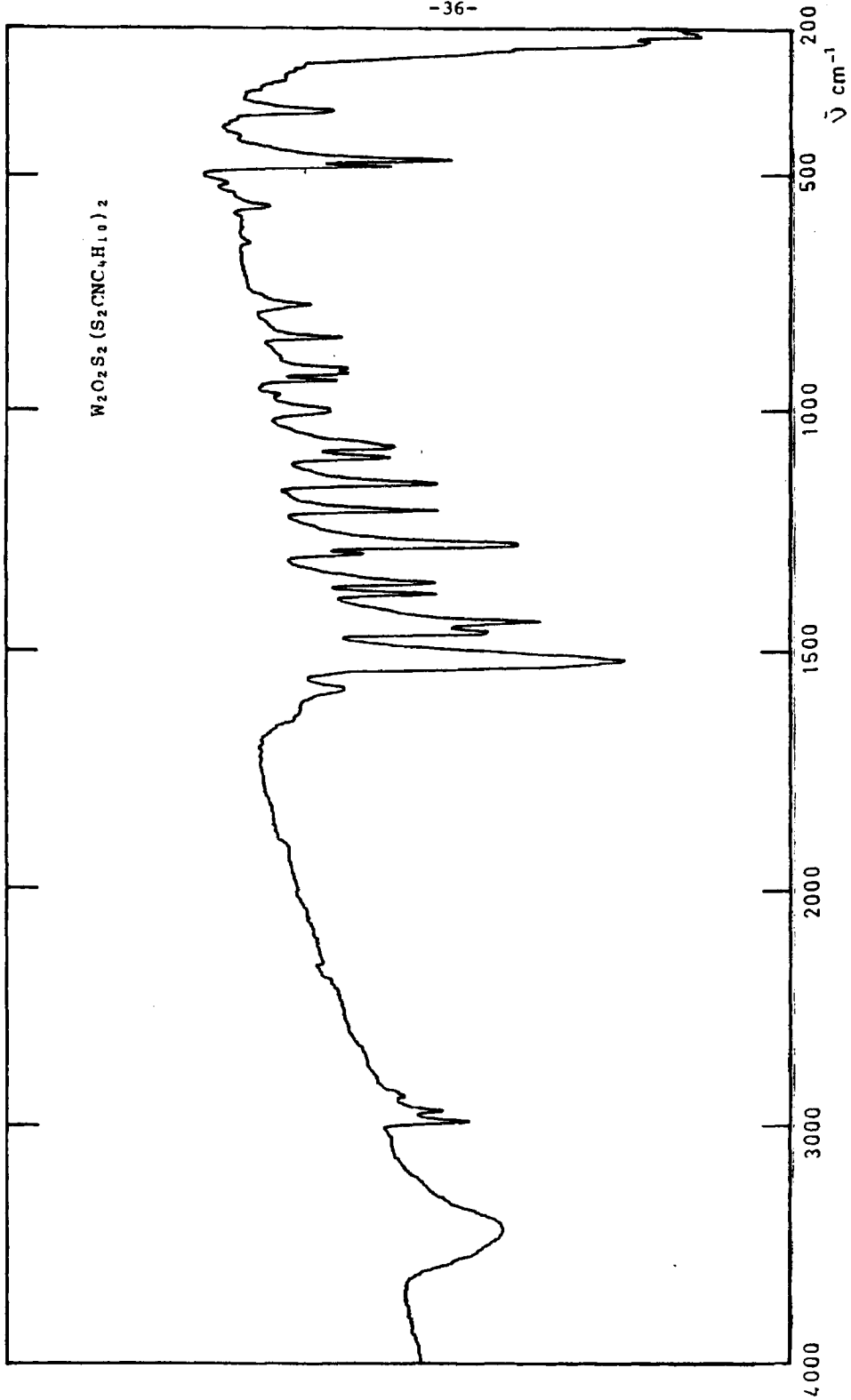


Fig. III.9.- Espectro infrarrojo.

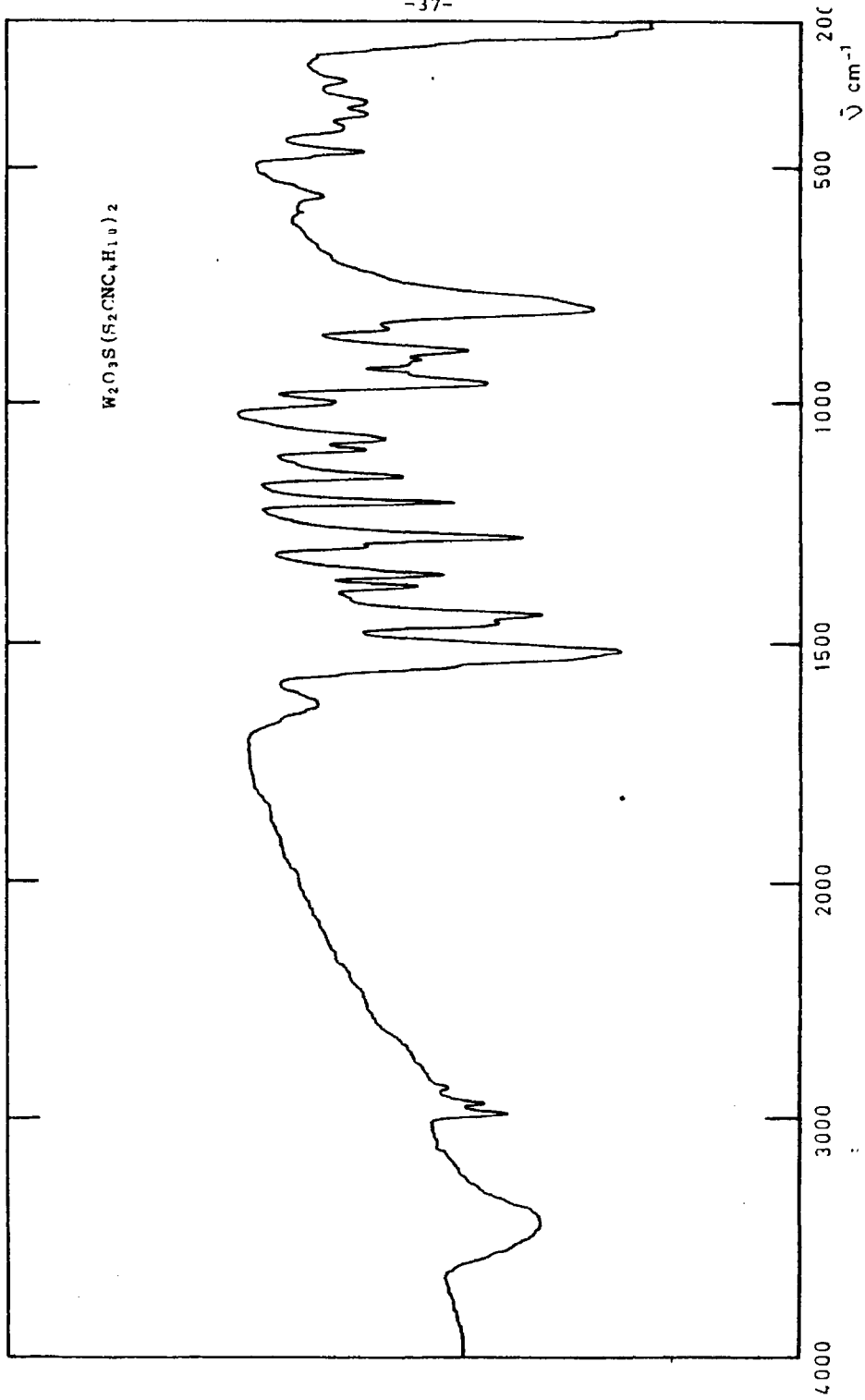


Fig. III.10.- Espectro infrarrojo.

do. En la tabla III.4, se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta. Los correspondientes espectros electrónicos se muestran en las figuras III.11 a III.14.

III.6. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno y en atmósfera inerte de Nitrógeno.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla III.5.

Los correspondientes termogramas se muestran en las figuras III.15 a III.18.

Discusión de resultados

La reacción del dietil dicitrato sódico con W(VI), como: $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$, conduce a pH=5, a la formación, después de la reducción con ditionito, de especies dimeras de W(V) con estequiometría 2:1, mientras que si operamos a pH=2, se obtiene la especie dímica de estequiometría 1:1.

El complejo de estequiometría 2:1 y fórmula asignada: $W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$, presenta un valor del momento magnético de 0,72 M.B., según las medidas efectuadas de susceptibilidades magnéticas valor excesivamente bajo para corresponder a un electrón desapareado, por lo que le asignamos una estructura dímica con acoplamiento de spines a través del átomo de oxígeno puente W-O-W, tal como ocurre en compuestos similares de Mo(V), con enlace puente ti

Fórmula	Disolvente	λ nm	ν cm ⁻¹	ϵ	Asignación
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₄	DMSO	710	14.084	47	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		580 (h)	17.241	211	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		473	21.141	1.927	Transferencia de carga
		398	25.125	6.433	Transferencia de carga
		345	28.985	10.205	Intraliqando
		303 (h)	33.003	19.281	Intraliqando
		265	37.735	25.998	Intraliqando
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₂	DMSO	643 (h)	15.552	126	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		569 (h)	17.574	487	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		471	21.231	3.152	Transferencia de carga
		421	23.752	7.081	Transferencia de carga
		342	29.239	13.423	Intraliqando
		300	33.333	22.704	Intraliqando
		265	37.735	33.248	Intraliqando
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₂	DMSO	650 (h)	15.384	98	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		547 (h)	18.281	507	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		476	21.008	4.316	Transferencia de carga
		443 (h)	22.573	5.726	Transferencia de carga
		425	23.529	8.051	Transferencia de carga
		341	29.325	9.982	Intraliqando
		304 (h)	32.894	16.544	Intraliqando
264	37.878	37.240	Intraliqando		
W ₂ O ₃ S(S ₂ CNC ₄ H ₁₀) ₂	DMSO	645 (h)	15.503	83	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		560 (h)	17.857	353	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		473	21.141	4.016	Transferencia de carga
		442 (h)	22.624	5.723	Transferencia de carga
		428	23.364	7.156	Transferencia de carga
		344 (h)	29.069	13.275	Intraliqando
		298	33.557	41.681	Intraliqando
268	37.313	38.518	Intraliqando		

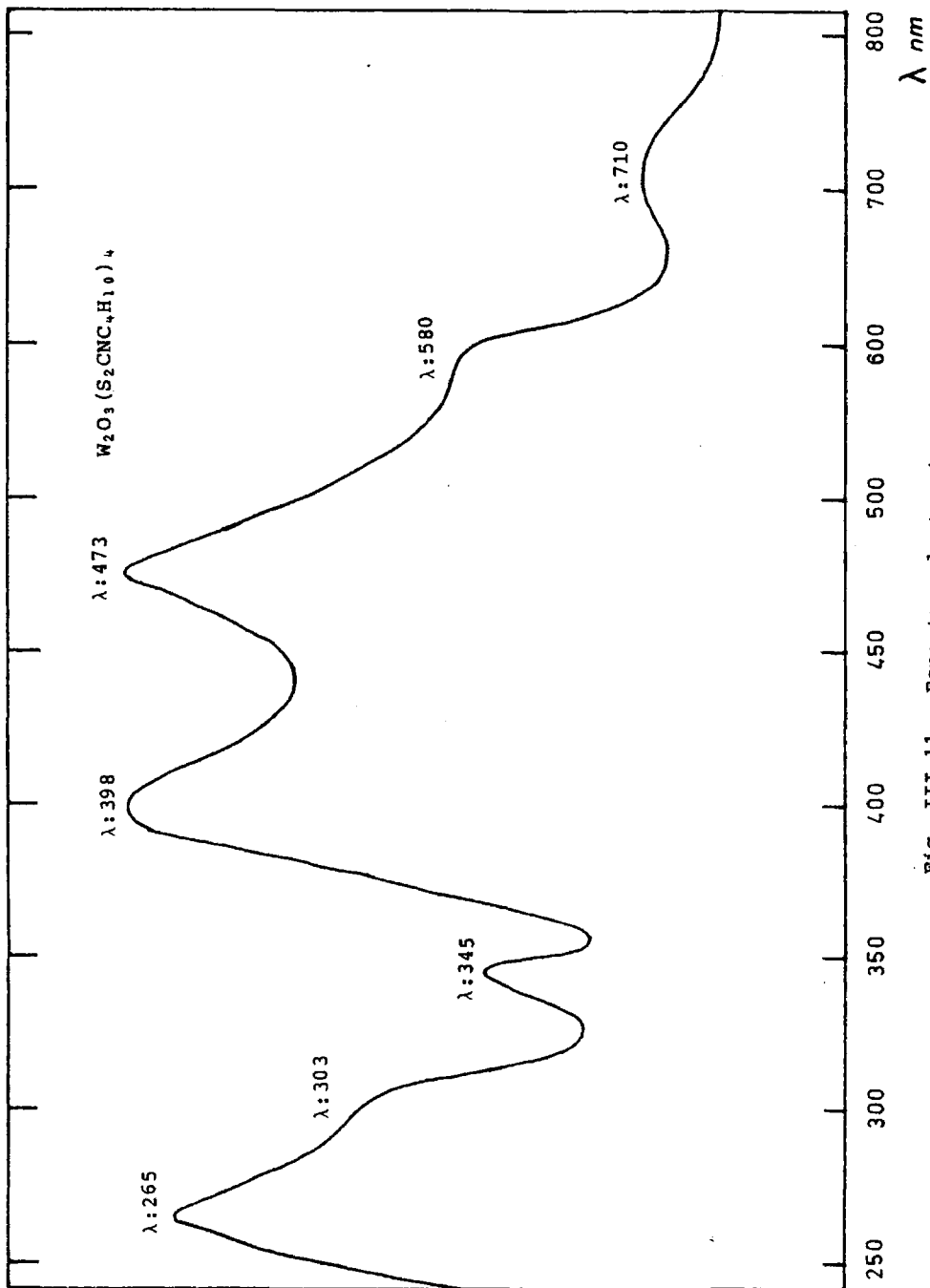


Fig. III.11.- Espectro electrónico.

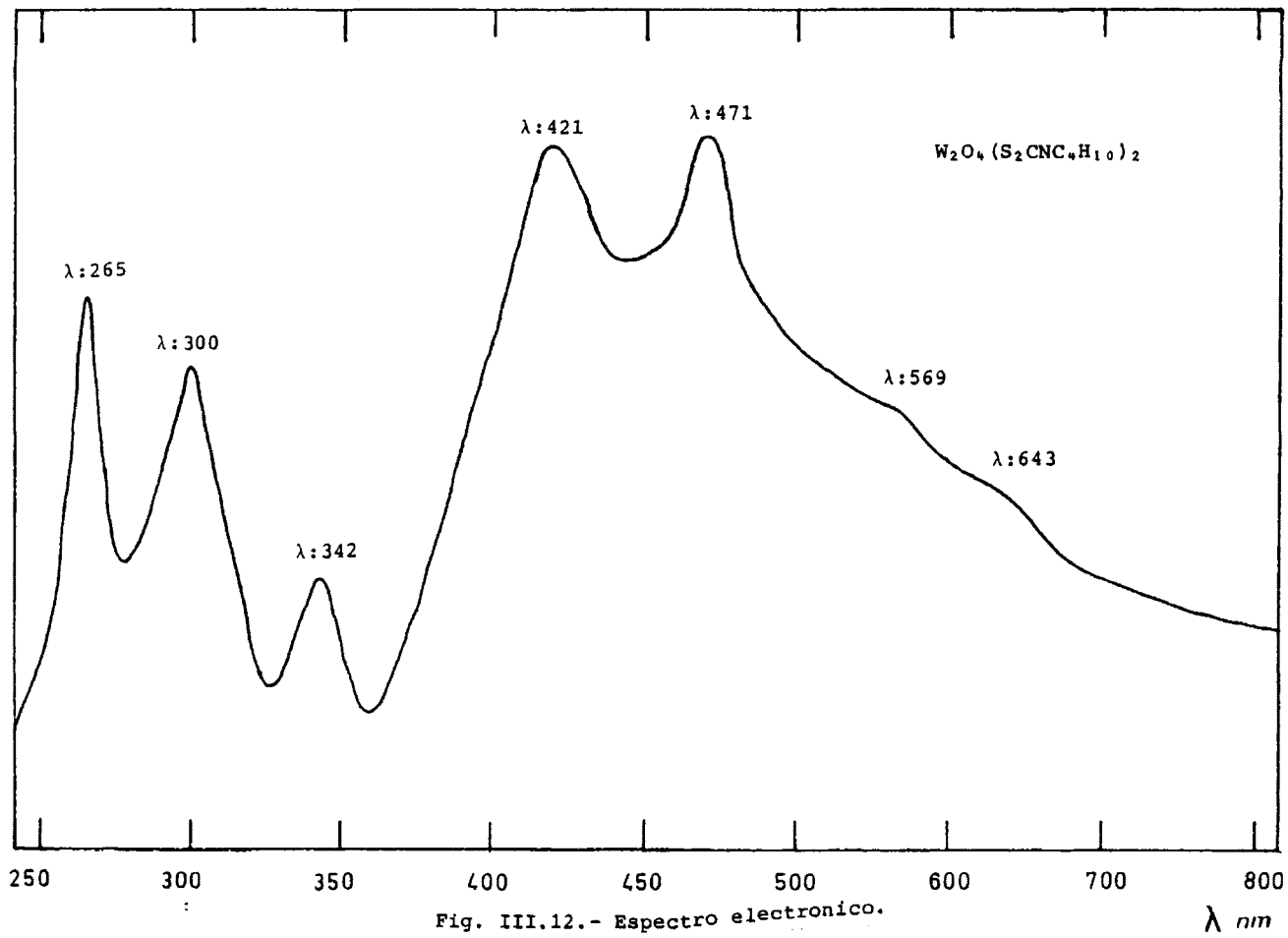


Fig. III.12.- Espectro electrónico.

λ nm

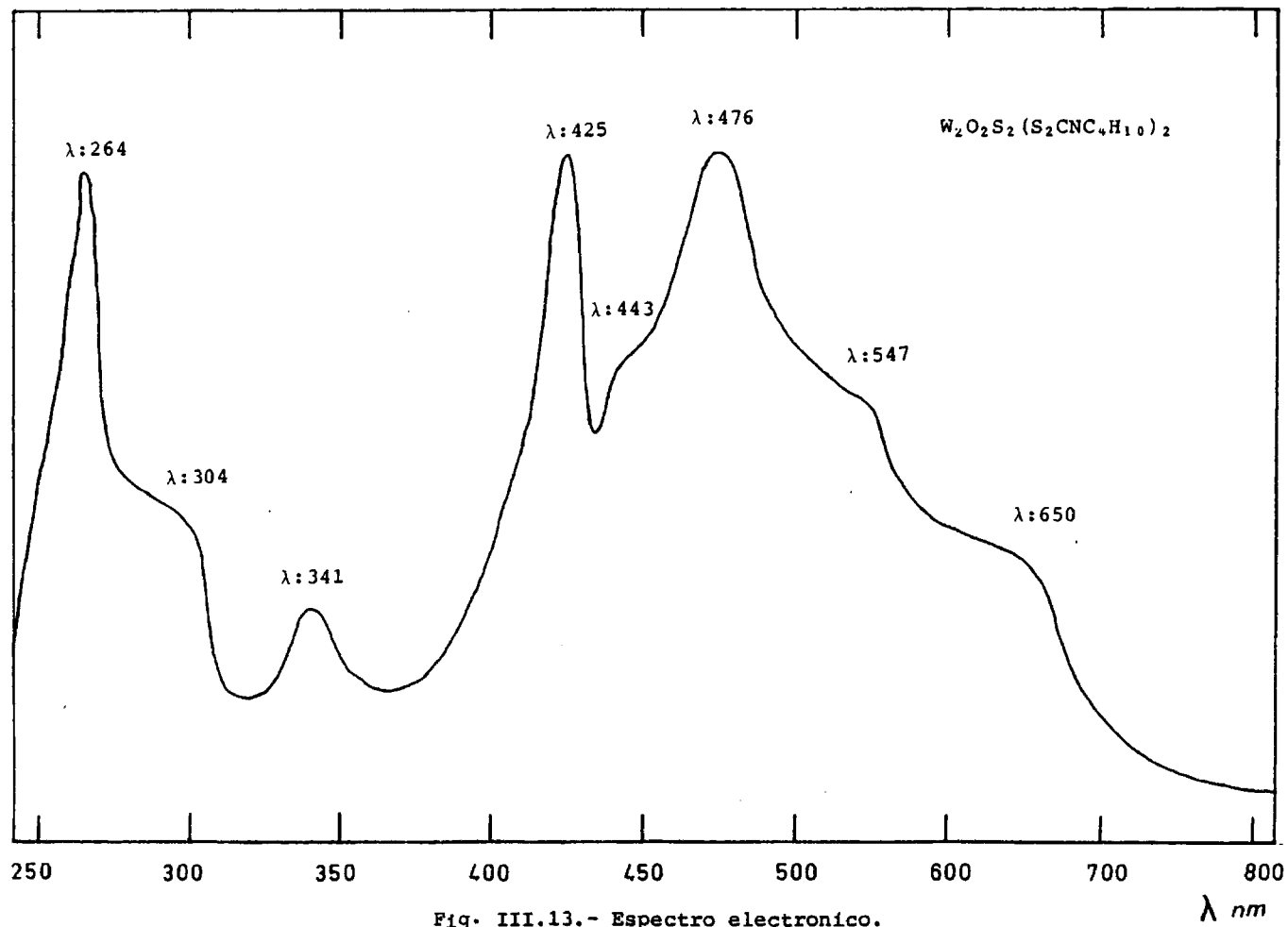


Fig. III.13.- Espectro electronico.

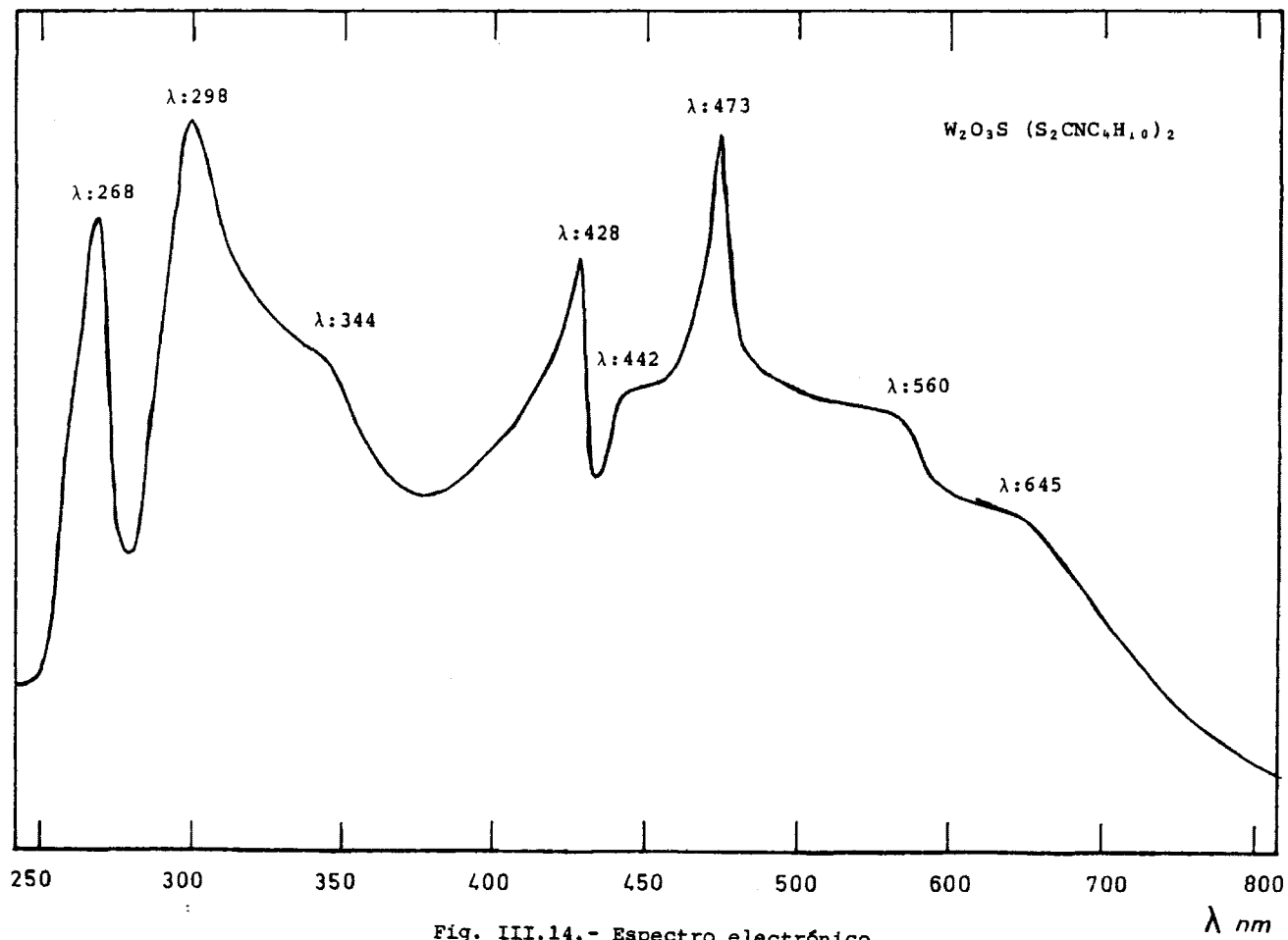


Fig. III.14.- Espectro electrónico.

= T = A = B = L = A = III.5 =

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$	55-119°	Exotérmico	23,01	22,90	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	140-225°	Exoférmico	29,89	29,80	$W_2O_3S_4$
	280-365°	Exotérmico	11,76	11,85	$W_2O_3S_2$
	395-480°	Exotérmico	3,33	3,50	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$	66-130°	Exotérmico	7,96	8,07	$W_2O_4(S_2CNC_2H_5)_2$
	160-255°	Exotérmico	8,65	8,53	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	300-360°	Exotérmico	18,95	19,03	$W_2O_4S_2$
	390-475°	Exotérmico	6,45	6,51	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_{10})_2$	70-180°	Exotérmico	7,63	7,76	$W_2O_2S_2(S_2CNC_2H_5)_2$
	210-245°	Exotérmico	8,26	8,21	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	290-330°	Exotérmico	18,01	18,33	$W_2O_2S_4$
	395-490°	Exotérmico	12,12	12,01	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_4H_{10})_2$	55-165°	Exotérmico	7,80	7,76	$W_2O_3S(S_2CNC_2H_5)_2$
	205-270°	Exotérmico	8,45	8,64	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	295-350°	Exotérmico	18,47	18,34	$W_2O_3S_3$
	435-485°	Exotérmico	9,38	9,42	WO_3

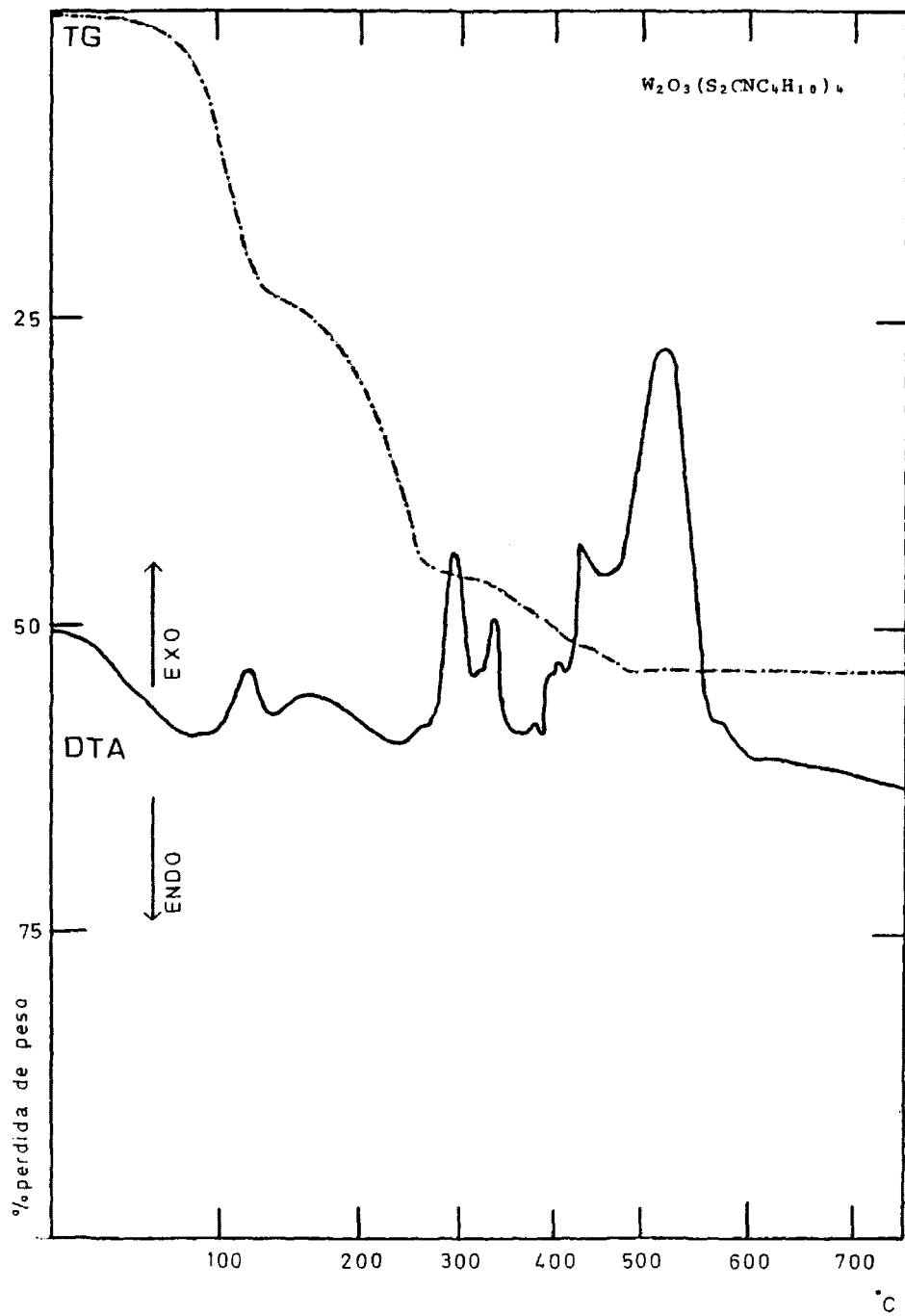


Fig. III.15.- DTA y TG.

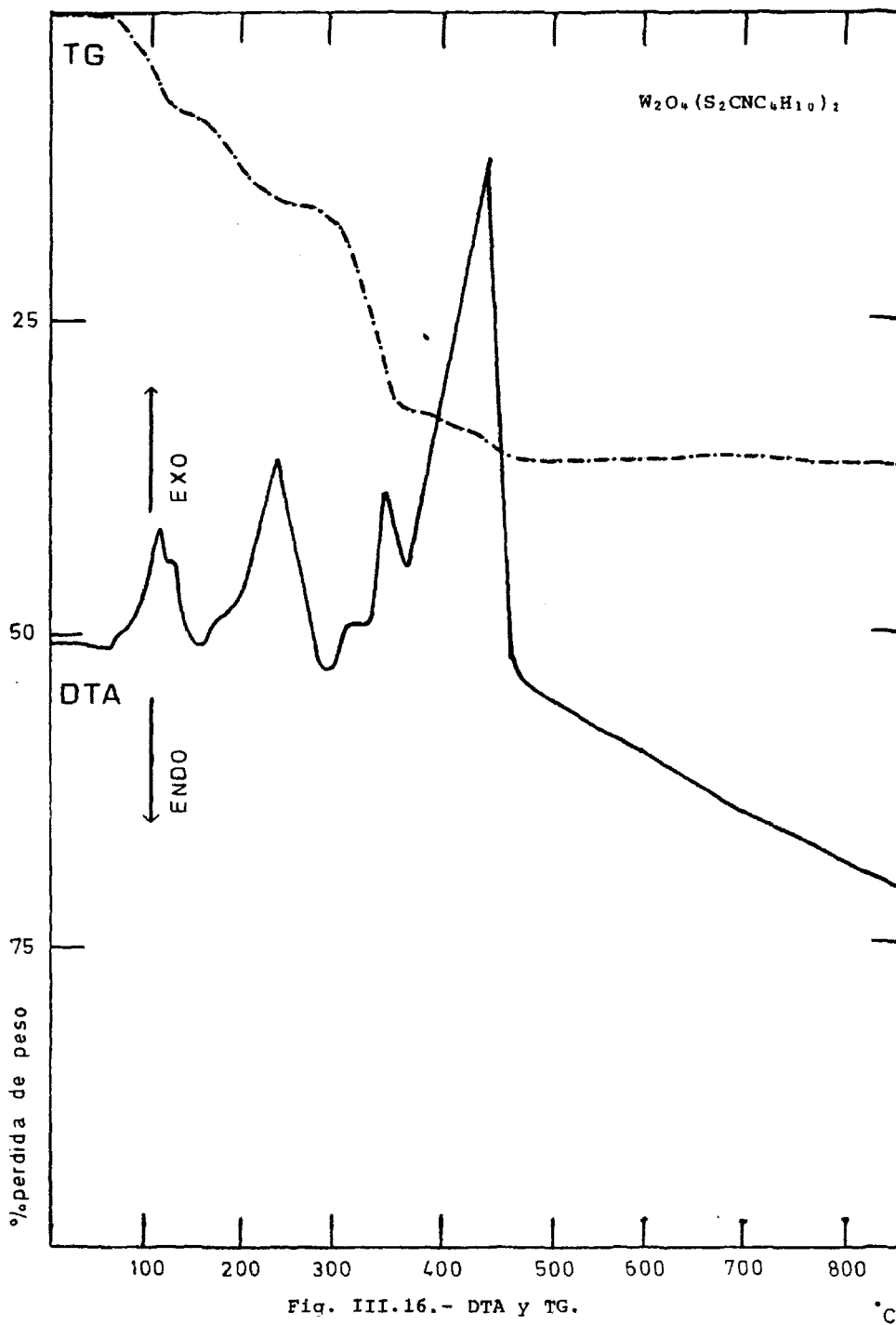


Fig. III.16.- DTA y TG.

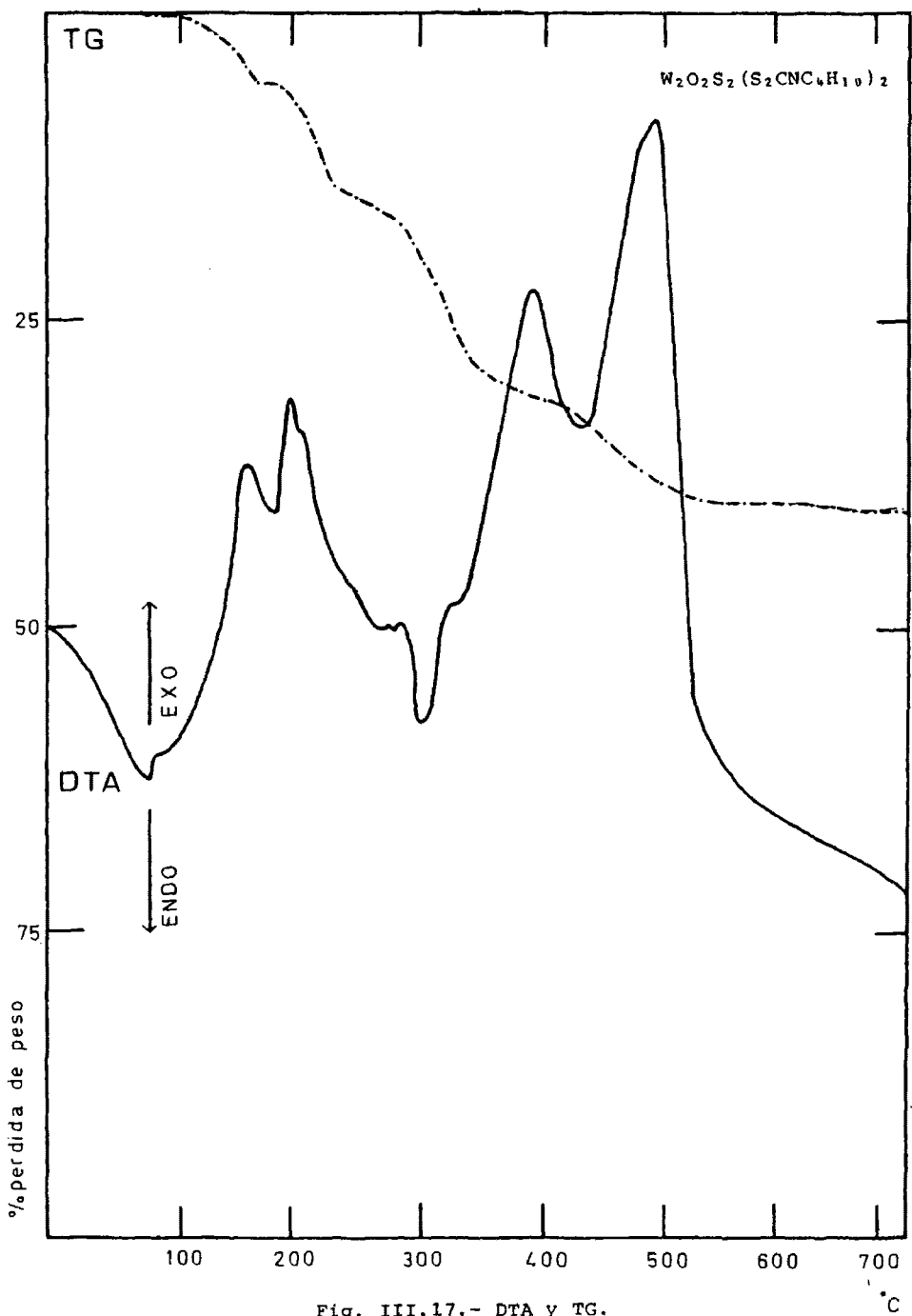


Fig. III.17.- DTA y TG.

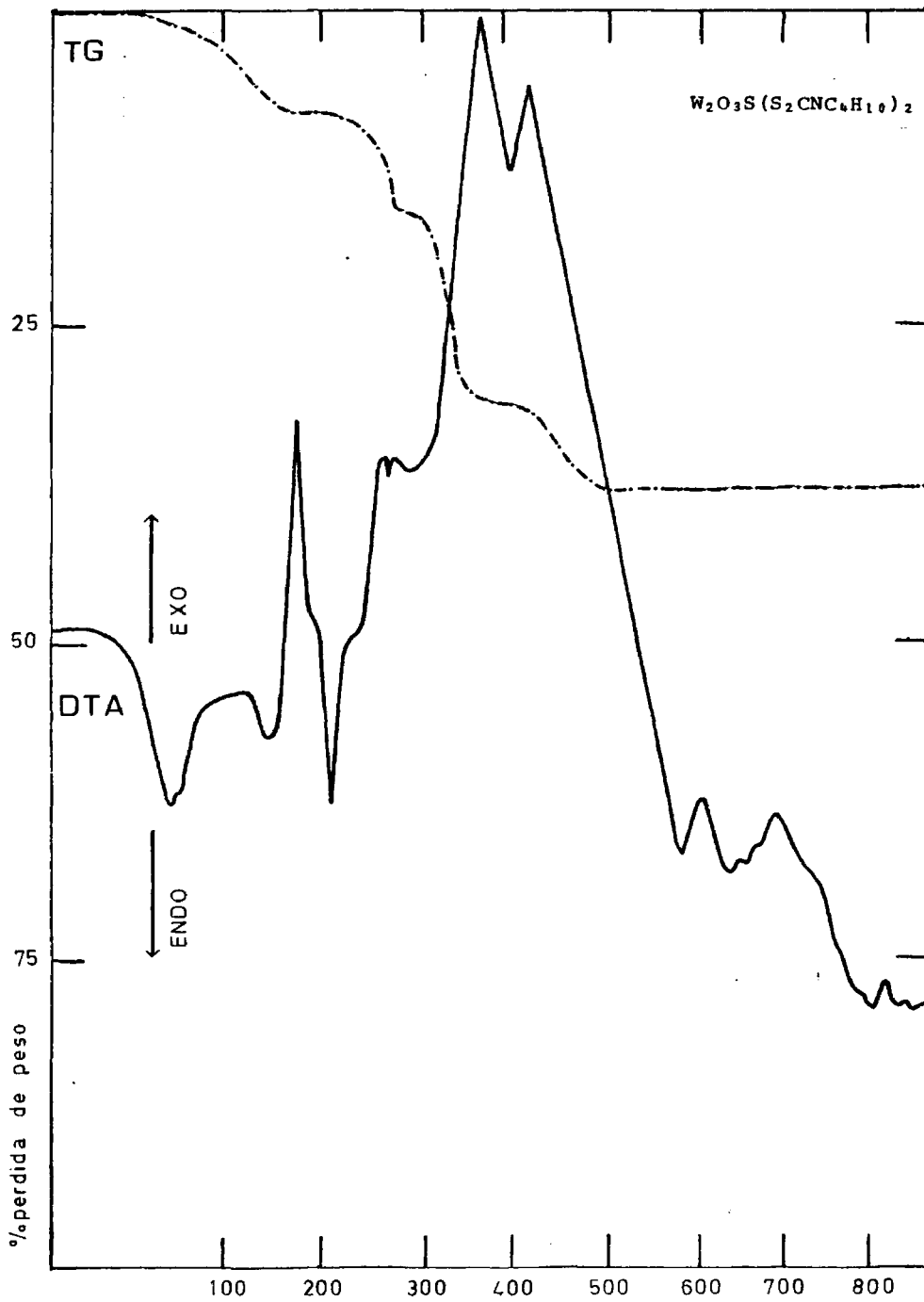


Fig. III.18.- DTA y TG.

°C

po monoxo (26).

En el espectro I.R., de este complejo aparece una banda a 440 cm^{-1} , la cual atribuimos a la vibración de tensión simétrica de un enlace W-O-W y que no se manifiesta en el espectro del ligando. La banda de vibración antisimétrica que corresponde a este enlace se manifiesta a 812 cm^{-1} .

Así pues, atribuimos para el complejo $\text{W}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_{10})_4$ una estructura dímera, con un enlace puente W-O-W, con acoplamiento de spines por el átomo de oxígeno puente, lo cual justifica el bajo valor del momento magnético encontrado y se corresponde con la presencia de las bandas indicadas.

En el espectro I.R., de este compuesto, se manifiesta además, una banda intensa a 943 cm^{-1} , que asignamos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O, no pudiéndose apreciar la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica de dicho enlace.

La presencia de la banda correspondiente a la del enlace Mo=O, en los complejos dímeros de Mo(V) con ligandos similares, es suficiente para asignar una disposición cis de los grupos Mo=O, como se ha comprobado por rayos X para dichos complejos dímeros de Mo(V) con ligandos xantatos y ditiocarbamatos (27), de estructura similar. En el caso del complejo obtenido con W(V) de fórmula: $\text{W}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_{10})_4$, se puede suponer un comportamiento análogo, por las características similares que presentan el W(V) y el Mo(V).

En el espectro I.R. del complejo obtenido, de fórmula $W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$, se aprecian dos bandas a 1.518 cm^{-1} y a 1.120 cm^{-1} . La primera de ellas, de gran intensidad, la atribuimos a la vibración de tensión del enlace C-N y la segunda, de menor intensidad, a la vibración de tensión del enlace C-S.

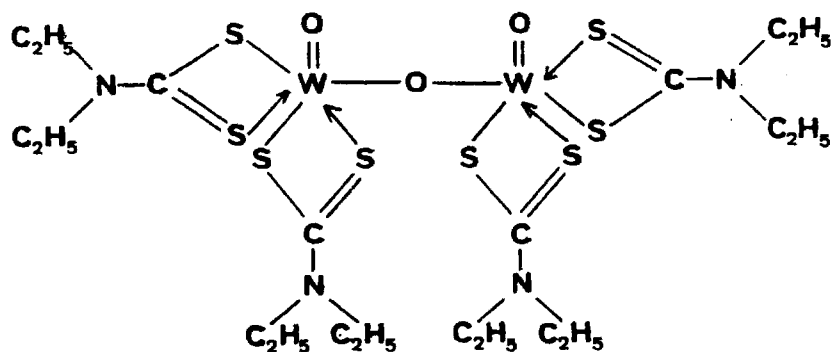
Los datos analíticos, se corresponden con la formulación y estequiometría asignadas anteriormente.

En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa un primer paso, en el cual se pierden los radicales etilo, en un intervalo de temperatura entre $55-115^\circ\text{C}$, por un proceso exotérmico. A continuación se produce la combustión, obteniéndose finalmente WO_3 a 480°C .

En el espectro electrónico, en la zona visible de este compuesto, se manifiesta una banda a 710 nm . y un hombro a 580 nm . que atribuimos, según el diagrama de Ballhausen-Gray (28), a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, para una posible estructura octaédrica. Dos banfas que aparecen a 473 nm y 398 nm son debidas a transferencia de carga.

En la zona ultravioleta, presenta tres transiciones, una banda a 345 nm , un hombro a 303 nm y otra banda a 265 nm , que son debidas a transiciones intraligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ respectivamente.

Por todo ello, la fórmula asignada a este complejo es:



El complejo de estequiometría 1:1, al cual le asignamos una fórmula $W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$, presenta un valor del momento magnético de 0,28 M.B., lo que nos hace predecir una estructura dímica de W(V) con acoplamiento de spines, valor que es menor que el encontrado para el complejo dímico con puente monoxo y fórmula: $W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$, debido a la disposición angular de los átomos de oxígeno $W \begin{matrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ O \end{matrix} W$, lo que permite un mejor acoplamiento de spines entre los dos átomos de W, debido a la formación de un enlazamiento directo metal-metal.

El espectro I.R. de este compuesto, presenta idénticas bandas a las del complejo dímico $W_2O_3(S_2CNC_4H_{10})_4$, de puente monoxo, con lo cual, se puede asignar una disposición cis de los enlaces $W=O$, por la banda que se manifiesta a 947 cm^{-1} , y que atribuimos

a la vibración de tensión del enlace W=O. Igualmente podemos deducir la existencia del puente con enlace $W \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} W$, por las bandas que se registran a 435 cm^{-1} y a 808 cm^{-1} , que atribuimos a la ν_s y ν_a de dicho enlace W-O puente.

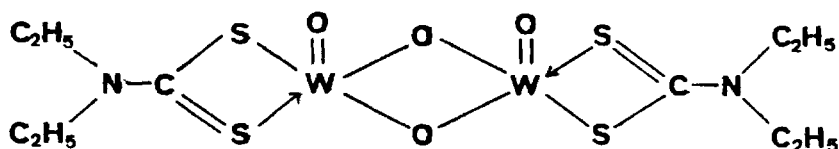
Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, se manifiestan, respectivamente a 1.520 cm^{-1} y 1.104 cm^{-1} .

En el espectro electrónico, se detectan dos hombros a 643 nm y 569 nm que los atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ y otras dos bandas que se manifiestan a 471 nm y 421 nm, las asignamos a transferencia de carga.

Si comparamos este complejo de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$ con el obtenido por Ricard y cols. (29), con Mo(V) y dietil ditiocarbamato como ligando, de fórmula $Mo_2O_4LL_2$, en el que estudian su estructura por rayos X, observamos que las transiciones d-d son similares, con lo que se puede deducir que la estructura es la misma. Por tanto, asignamos una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por la base.

En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa en un primer paso la pérdida de dos radicales etilo en un intervalo de temperatura entre 66°C - 130°C y en un segundo paso, la pérdida de los dos radicales etilo restantes, en un intervalo de 160°C - 255°C ; ambos procesos son exotérmicos. Posteriormente se realiza la combustión, obteniéndose WO_3 a 475°C .

La fórmula asignada a este complejo es:



La reacción directa del dietil dte sódico con wolframa-
to sódico y tratamiento con SH₂, nos conduce a la formación de un
complejo dímico de W(V) con estequiometría 1:1 y fórmula siguien-
te: W₂O₂S₂(S₂CNC₄H₁₀)₂, que presenta un valor casi nulo del momen-
to magnético 0,08 MB, lo que nos permite predecir la presencia de
una estructura dímica para este complejo.

El acoplamiento de spines se puede realizar a través de
los átomos de azufre puente, o bien, como ocurre en el caso del com-
plejo dímico con puente dioxo y fórmula W₂O₄(S₂CNC₄H₁₀)₂, visto an-
teriormente, por formación de un enlace directo metal-metal.

El espectro I.R. de este compuesto, presenta una banda
a 952 cm⁻¹, que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del
enlace W=O; asimismo, se detectan dos bandas a 360 cm⁻¹ y a 465
cm⁻¹ que atribuimos, respectivamente, a la vibración de tensión si-
métrica y antisimétrica del enlace W₂(S₂)W.

También se aprecia una banda a 1.523 cm⁻¹ que atribui-
mos a la vibración de tensión del enlace C-N y otra banda a 1.150

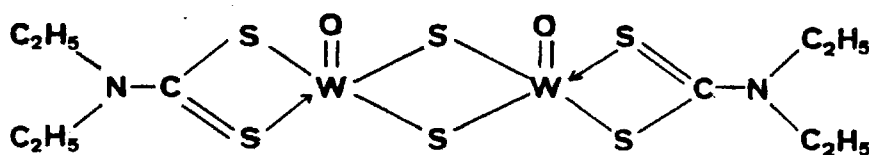
cm^{-1} que suponemos corresponde a la vibración de tensión del enlace C-S.

En el espectro electrónico, en zona visible, se producen las mismas transiciones que en el compuesto dímero de fórmula $\text{W}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_{10})_2$, a 650 nm y a 547 nm que atribuimos a transiciones ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$ y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$, respectivamente, y por tanto le asignamos una estructura de dos pirámides cuadradas unidas por una arista de la base. Además, este complejo presenta un hombro a 443 nm, que atribuimos a una transferencia de carga del tipo:



En el análisis realizado por DTA, TG y DSC, se observa la pérdida, en dos pasos, de los grupos etilo, mediante un proceso exotérmico, y a continuación se produce la combustión, obteniéndose WO_3 a 490°C .

La fórmula asignada a este compuesto, que se corresponde con los datos analíticos, es:



El complejo obtenido al tratar el $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ con SH_2 y posterior adición de dietil dte sódico, presenta una estequiometría 1:1 y de fórmula asignada $W_2O_3S(S_2CNC_4H_{10})_2$, tiene un valor de momentos magnéticos bajo, 0,10 MB, por lo que al igual que en los dos complejos anteriores con puente díoxo y ditio, se le asigna una estructura dímera con acoplamiento de spines a través de los átomos del puente $W \begin{matrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} W$, o a través de un enlace directo metal-metal.

Este complejo, con puente μ -oxo μ -tio, en el espectro I.R., presenta una banda a 949 cm^{-1} , que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace $W=O$.

Las bandas que aparecen a 427 cm^{-1} y a 805 cm^{-1} , las asignamos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace $W-O$ puente y otras dos bandas que se registran a 365 cm^{-1} y a 470 cm^{-1} , corresponden respectivamente a las vibraciones de tensión simétrica y de tensión antisimétrica del enlace $W-S$ puente.

Las barras correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces $C-N$ y $C-S$, se manifiestan respectivamente a 1.519 cm^{-1} y a 1.050 cm^{-1} .

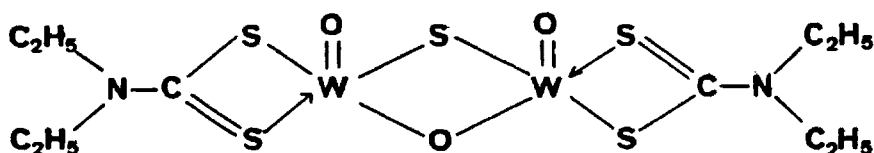
En el espectro electrónico del complejo, se observan las transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ a 645 nm . y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ a 560 nm , por lo que al igual que los complejos con puente díoxo, $W_2O_4(S_2CNC_4H_{10})_2$ y puente ditio $W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_{10})_2$, le asignamos una posible estructura de dos pirámides cuadradas, unidas por una arista de la base. Tres transiciones, debidas a transferencia de carga, aparecen a

473 nm, 442 nm y 428 nm.

En zona ultravioleta, se detectan tres transiciones intraligando del tipo $n + \pi^*$ a 344 nm, $\pi + \pi^*$ a 298 nm y $n + \sigma^*$ a 268 nm.

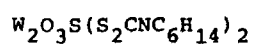
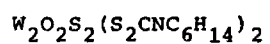
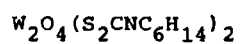
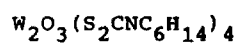
En los estudios por DTA, TG y DSC, se observa, en dos pasos, la pérdida de todos los radicales etilo, después se produce la combustión y se obtiene WO_3 a 485°C.

Por todos estos datos, y en concordancia con los datos analíticos, la fórmula asignada a este complejo es:



IV. Complejos de Wolframio (V) con Di-isopropil dtc

Se han obtenido los siguientes complejos de Wolframio (V) con di-isopropil dtc:



IV.1. Obtenciones

IV.1.1. Di-isopropil ditiocarbamato potásico.

Se disuelven 11 g. (0,2 moles) de KOH en 10 ml. de agua en caliente. Se deja enfriar y una vez fría, se añaden 20 g. de di-isopropilamina. Se enfría al chorro de agua y se añade gota a gota y enfriando al chorro, 15 g. de S₂C. Durante esta operación se efectúa una fuerte agitación. Precipita un sólido que se separa por filtración a vacío y se disuelve en acetona.

Se deja en nevera 24 horas y precipita un polvo cristalino amarillento, que se separa por filtración y se deseca sobre P₂O₅.

IV.1.2. W₂O₃(S₂CNC₆H₁₄)₄

Se disuelven 1,65 g. (0,005 moles) de Wolframato sódico en 30 ml. de agua. Una vez disuelto, se le añade hidróxido sódico 0,1N hasta pH=8-9, para evitar la formación de polímeros y se calienta a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución, se le adiciona una solución de 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se prepara una disolución de 2,15 g. (0,01 moles) de di-isopropil dtc potásico disuelto en 30 ml. de agua.

Se añade sobre esta solución la de Wolframato sódico preparada anteriormente. La solución así obtenida presenta una colo-

ración ligeramente amarilla.

Se agrega ácido acético 2N, gota a gota y con agitación. La solución va tomando coloración violeta que se va oscureciendo a medida que seguimos añadiendo ácido acético. Se continúa la adición hasta pH=5, y se obtiene un precipitado que lo aislamos por filtración a vacío. El precipitado así obtenido, de color morado, lo lavamos con agua y una mezcla de agua-etanol (50%) en caliente.

Filtramos el residuo a vacío y lo desecamos sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 54%.

IV.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 40 ml. de agua, añadiendo NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta solución, una vez fría, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se prepara una disolución de 2,15 g. (0,01 moles) de diisopropil dte potásico en 40 ml. de agua, sobre la cual se añade la solución de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en agua, preparada anteriormente. La solución resultante toma un color amarillo pálido.

Se añade HCl 2N gota a gota y agitando continuamente hasta pH=2. La solución se vuelve de color azul oscuro y precipita un sólido morado, el cual lo separamos por filtración a vacío y se lava con agua y mezcla de agua-etanol al 50% en caliente, repetidas veces.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío, obteniéndose un polvo morado que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 80%.

IV.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 35 ml. de agua y se le añade NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución una vez fría, se le añade una disolución de 2,15 g. (0,01 moles) de di-isopropil dte potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la solución obtenida de la mezcla de las dos anteriores, se le pasa corriente de SH_2 , durante 30 minutos, en baño de hielo. La disolución, inicialmente de color ligeramente amarillo transparente, toma color marrón, transcurrido el tiempo de reacción. La solución así obtenida, se conserva en nevera durante 48 horas y después se le añade gota a gota y agitando, ácido acético 2N hasta pH=4-5 y precipitación total.

Se obtiene un precipitado de color marrón que se filtra a vacío, se lava con agua caliente y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 73%.

IV.1.5. $W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 40 ml. de agua, adicionándole NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a

ebullición durante 10 minutos. A esta disolución, una vez fría, se le agrega HCl 2N gota a gota, hasta pH=4, sobre la cual se pasacorriente de SH₂ durante 30 minutos, en baño de hielo, obteniéndose una disolución de color verde.

Se deja en reposo en nevera durante 24 horas. Transcurrrido este tiempo, se le agrega una solución de 2,15 g. (0,01 moles) de di-isopropil dte' potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la mezcla así obtenida, le añadimos gota a gota y con agitación continua, ácido acético 2N hasta pH=4-5 y precipitación total.

Se obtiene un precipitado marrón que se aísla filtrándo lo a vacío. Se lava con agua y etanol al 50% en caliente.

El residuo se filtra a vacío y se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 78%.

IV.2. Análisis

Se han realizado los análisis por los métodos descritos anteriormente. Los resultados obtenidos, se muestran en la Tabla IV.1.

La recta de calibrado obtenida para el análisis del metal por Absorción Atómica, corresponde a la ecuación siguiente:

$$Y = 0,00028 X + 0,00155$$

T A B L A IV.1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_6H_{14})_4$	30,00	5,00	5,00	22,85	32,85	29,81	5,15	5,09	23,04	32,91
$W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$	21,42	3,57	3,57	16,32	46,93	21,58	3,59	3,48	16,41	46,84
$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$	20,58	3,43	3,43	23,52	45,09	20,67	3,48	3,57	23,27	45,91
$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$	21,00	3,50	3,50	20,00	46,00	21,09	3,52	3,45	20,12	45,95

y se representa en la figura IV.1. Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica, se muestran en las figuras IV.2 a la IV.5.

IV.3. Momentos magnéticos

La medida de susceptibilidades magnéticas, por el método de Gouy para estos compuestos, da los resultados que se muestran en la Tabla IV.2.

IV.4. Espectros infrarrojos

Los espectros I.R., registrados por la técnica de la pastilla de KBr en estado sólido, se muestran en las figuras IV.7 a IV.10 y las asignaciones de bandas en la Tabla IV.3.

Se ha registrado el espectro del ligando di-isopropil dte potásico que se muestra en la figura IV.6.

IV.5. Espectros electrónicos

Se han realizado sobre disoluciones de los complejos en dimetil sulfóxido, con los resultados que se dan en la Tabla IV.4 y los correspondientes espectros se representan en las figuras IV.11 a IV.14.

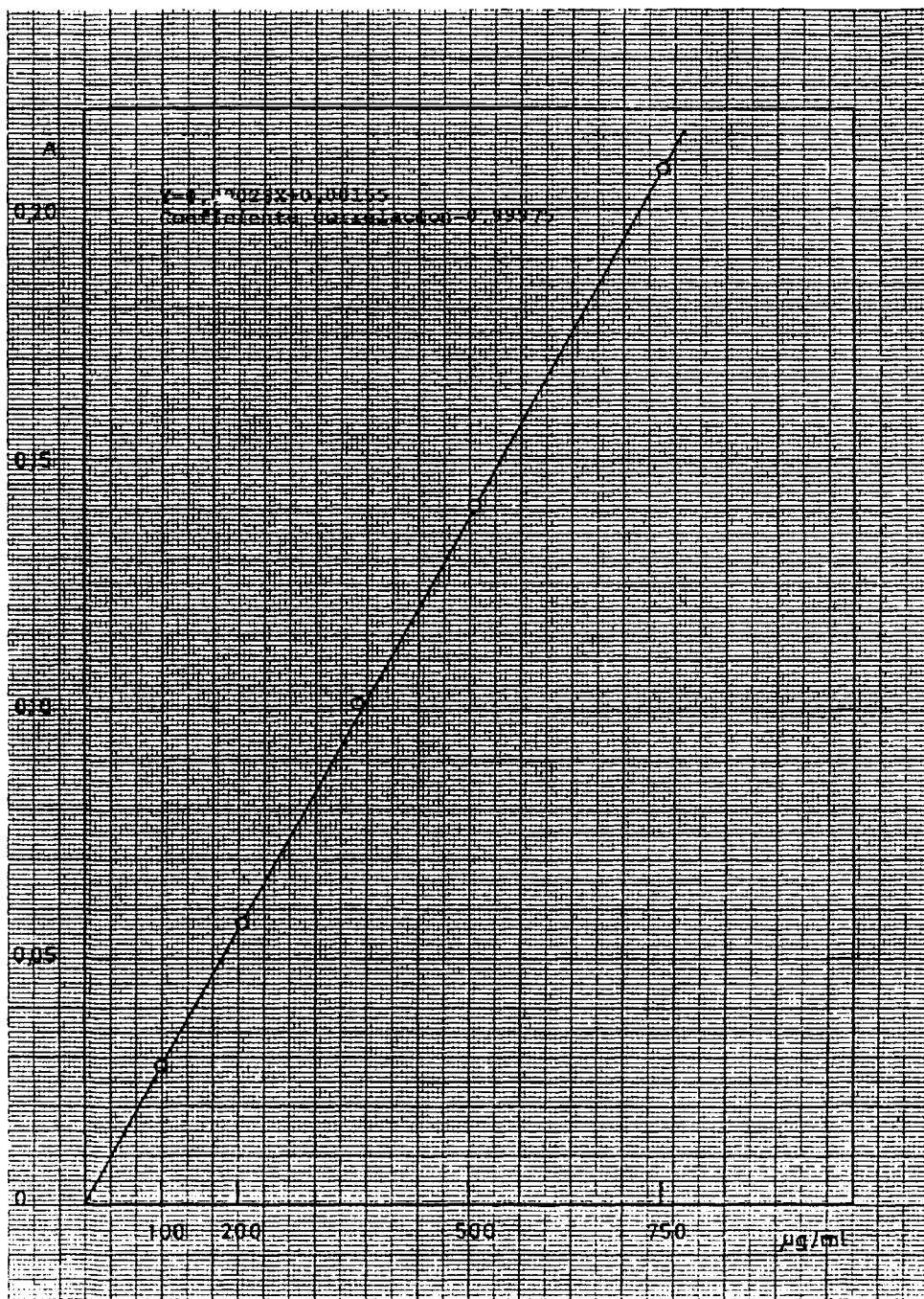


Fig. IV.1.- Recta de calibrado

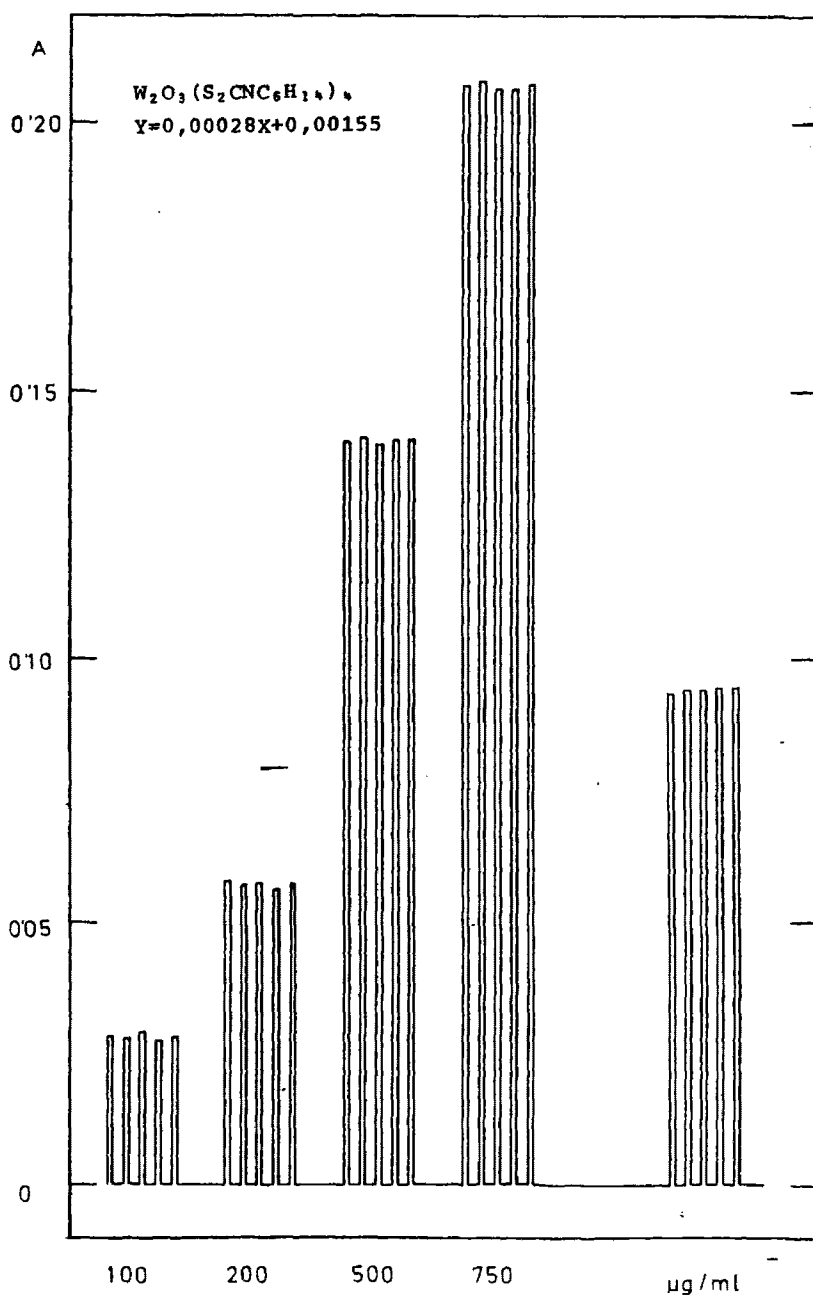


Fig. IV.2.- Análisis de Wolframio.

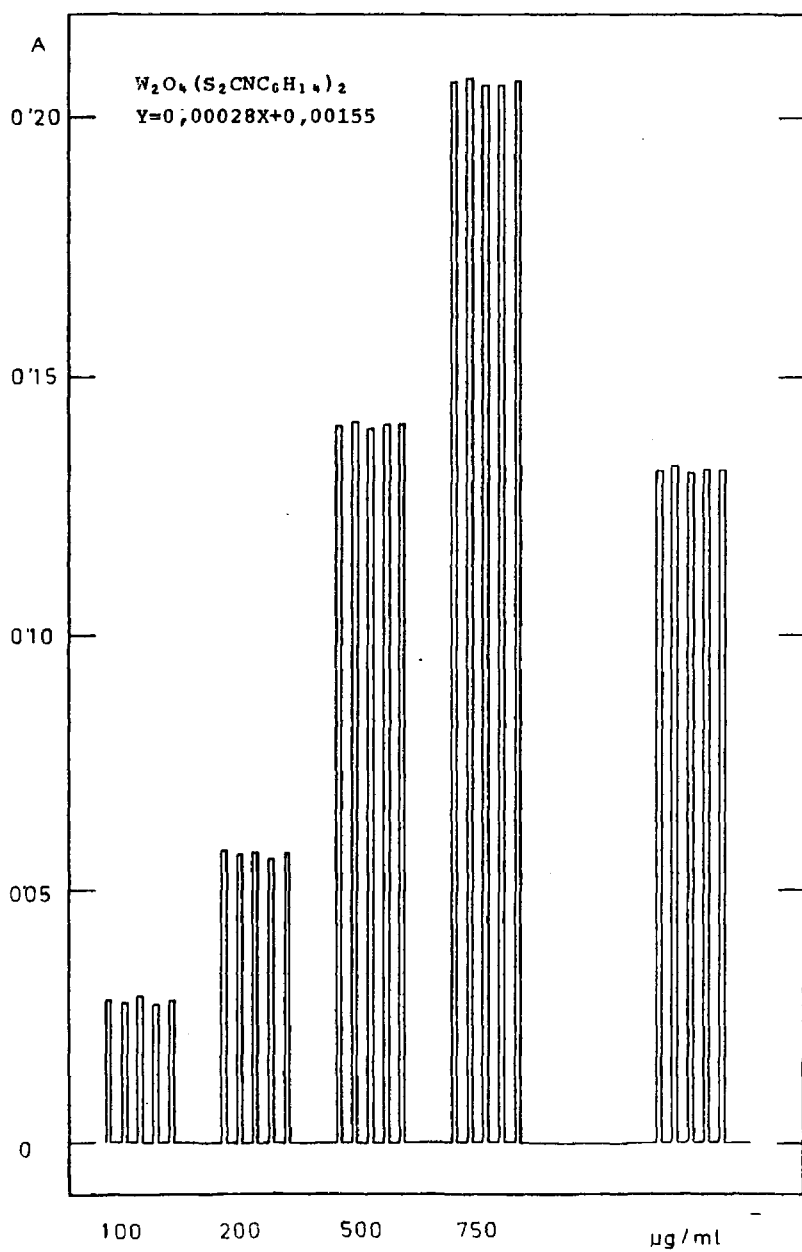


Fig. IV.3.- Análisis de Wolframio.

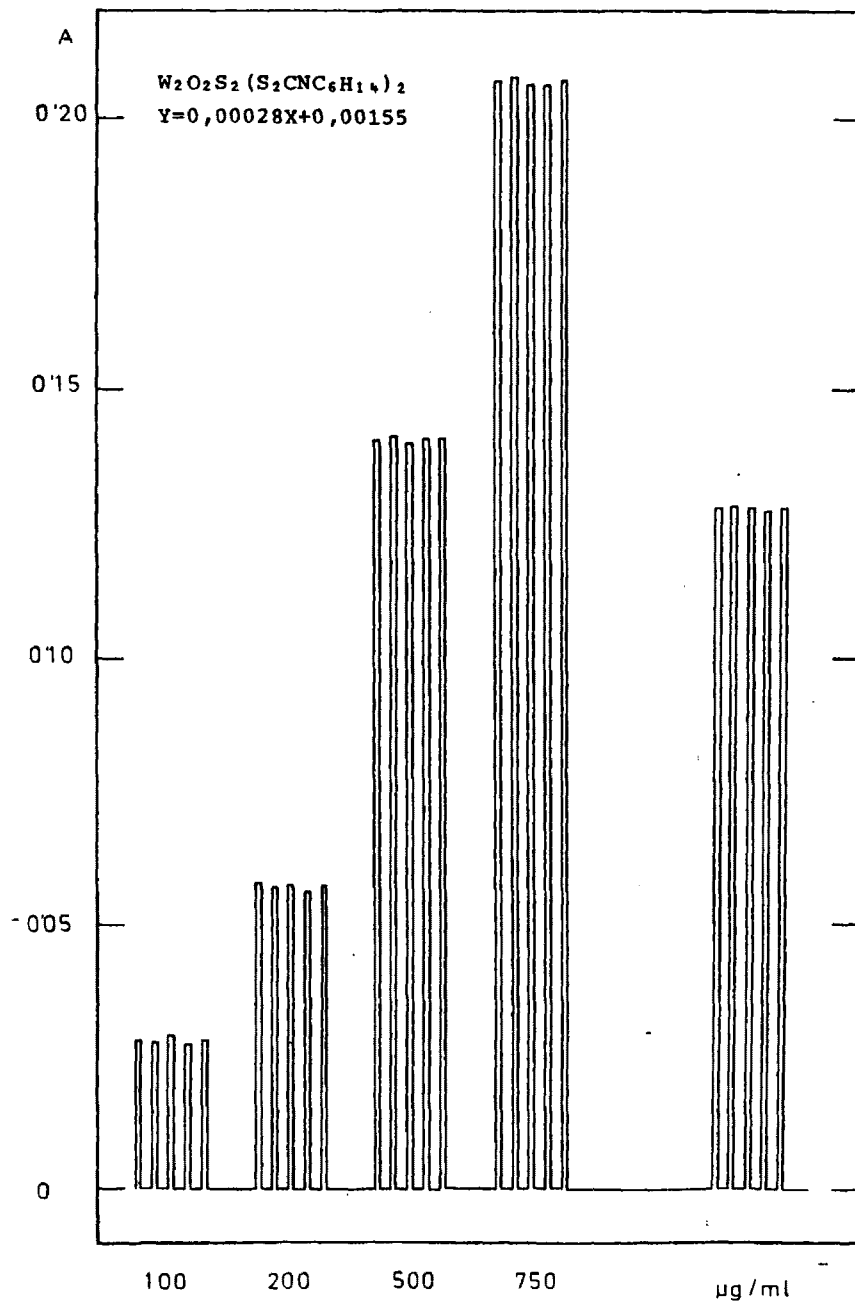


Fig. IV.4.- Análisis de Wolframio.

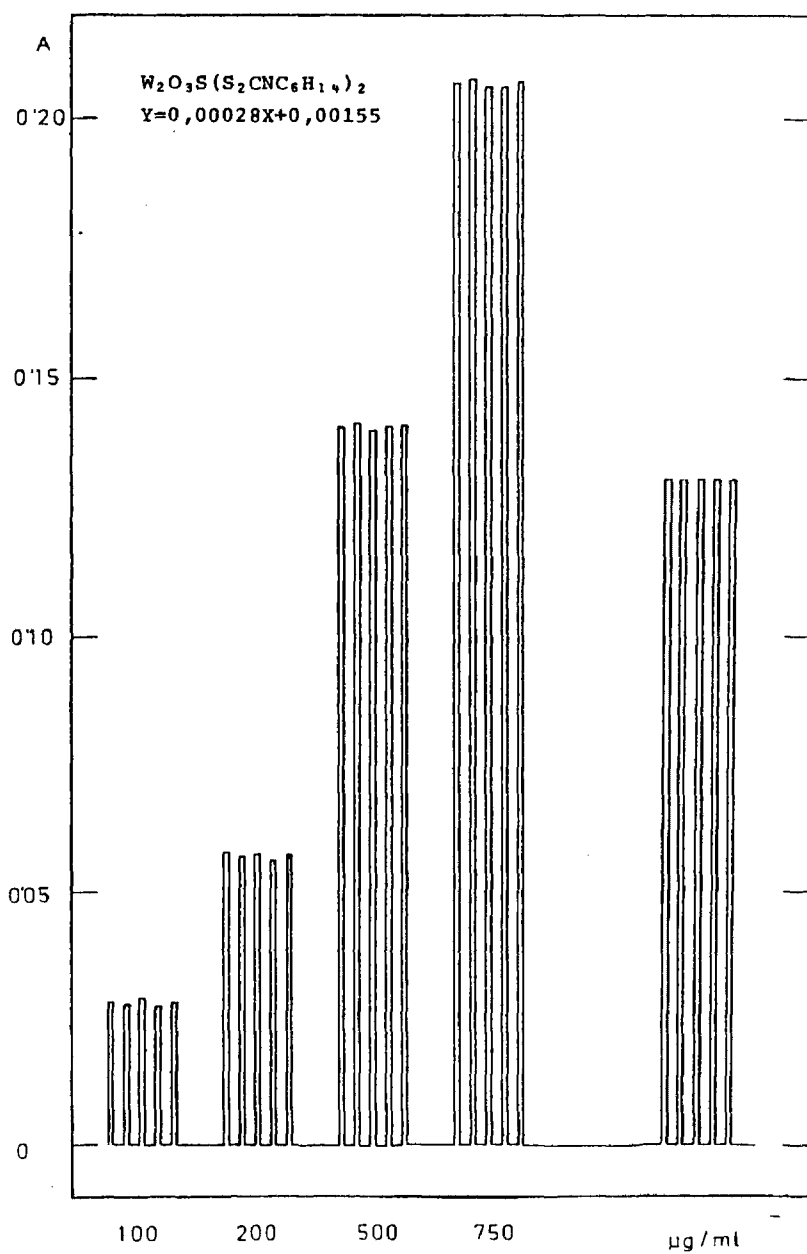


Fig. IV.5.- Análisis de Wolframio.

T A B L A IV.2

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M^1 \cdot 10^6$	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₆ H ₁₄) ₄	21	2,0	-0,158929	- 178	256	0,65
	21	2,2	-0,266071	- 298	236	0,53
	21	2,4	-0,310714	- 348	186	0,47
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₆ H ₁₄) ₂	21	2,0	-0,286990	- 225	48	0,24
	21	2,2	-0,317602	- 249	24	0,17
	21	2,4	-0,339286	- 266	7	0,09
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₆ H ₁₄) ₂	20,5	2,0	-0,355392	- 290	3	0,06
	20,5	2,2	-0,366422	- 299	- 6	Diamagnético
	20,5	2,4	-0,376225	- 307	-14	Diamagnético
W ₂ O ₃ S (S ₂ CNC ₆ H ₁₄) ₂	20,5	2,0	-0,345000	- 276	7	0,09
	20,5	2,2	-0,353750	- 283	0,4	0,02
	20,5	2,4	-0,358750	- 287	- 4	Diamagnético

T A B L E IV.3

		$W_2O_3(S_2CNC_6H_{14})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1497	1513	1493	1510
ν	C-S (cm^{-1})	1046	1103	1111	1114
ν_s	W=O (cm^{-1})	941	945	950	947
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	815	813	—	810
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	445	440	—	430
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	465	471
ν_s	W-S _p (cm^{-1})	—	—	360	365

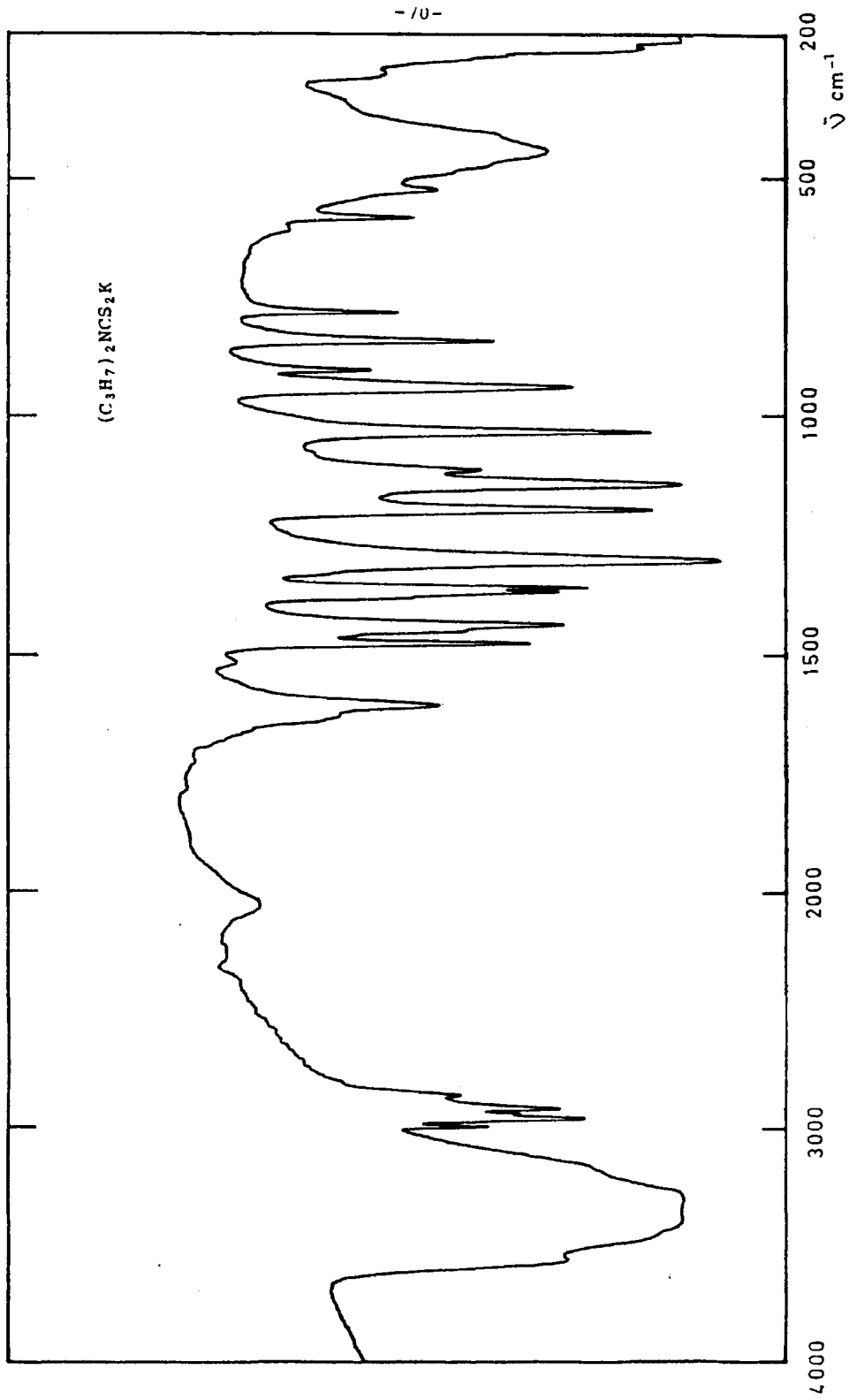


Fig. IV.6.- Espectro infrarrojo.

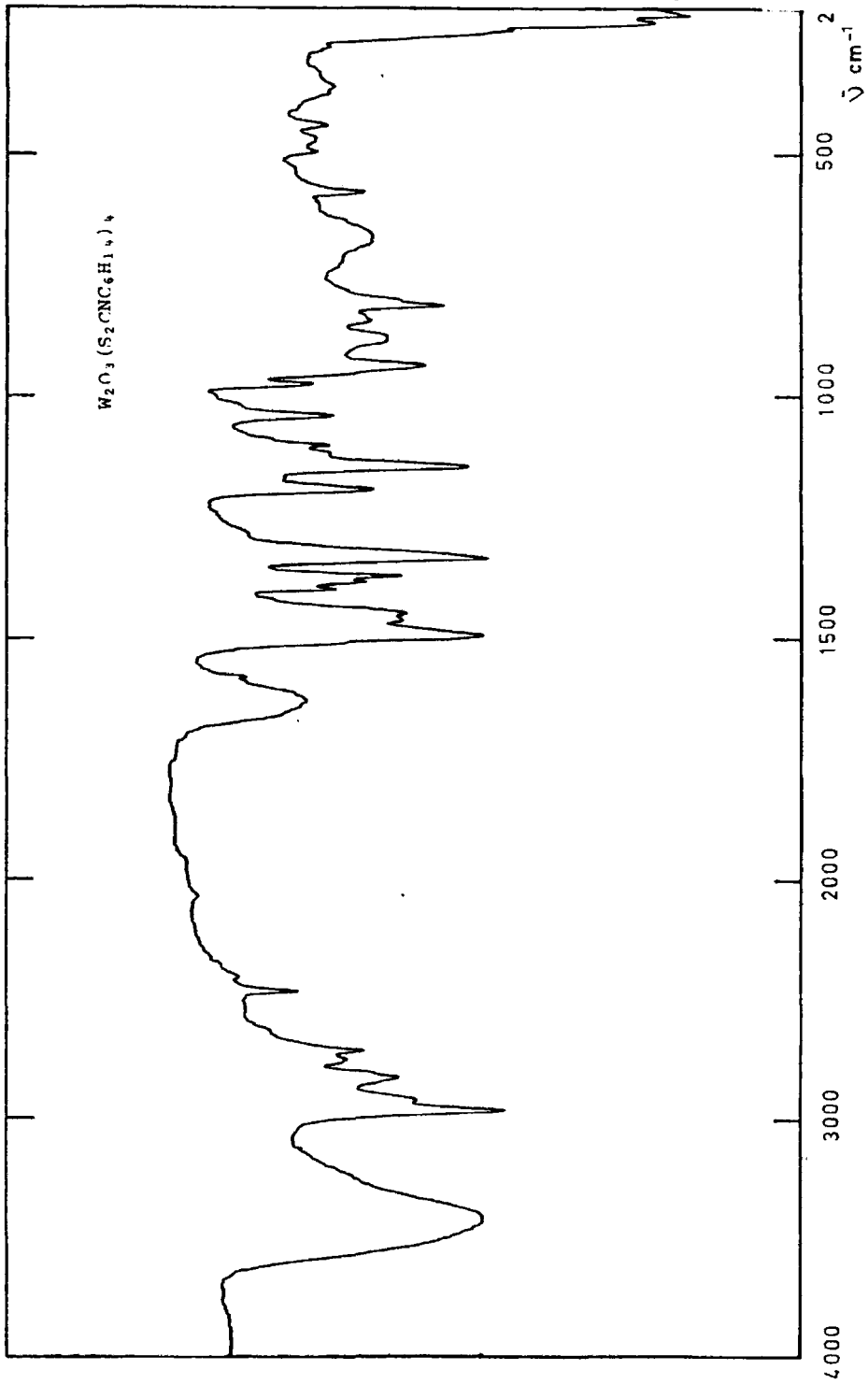


Fig. IV.7.- Espectro infrarrojo.

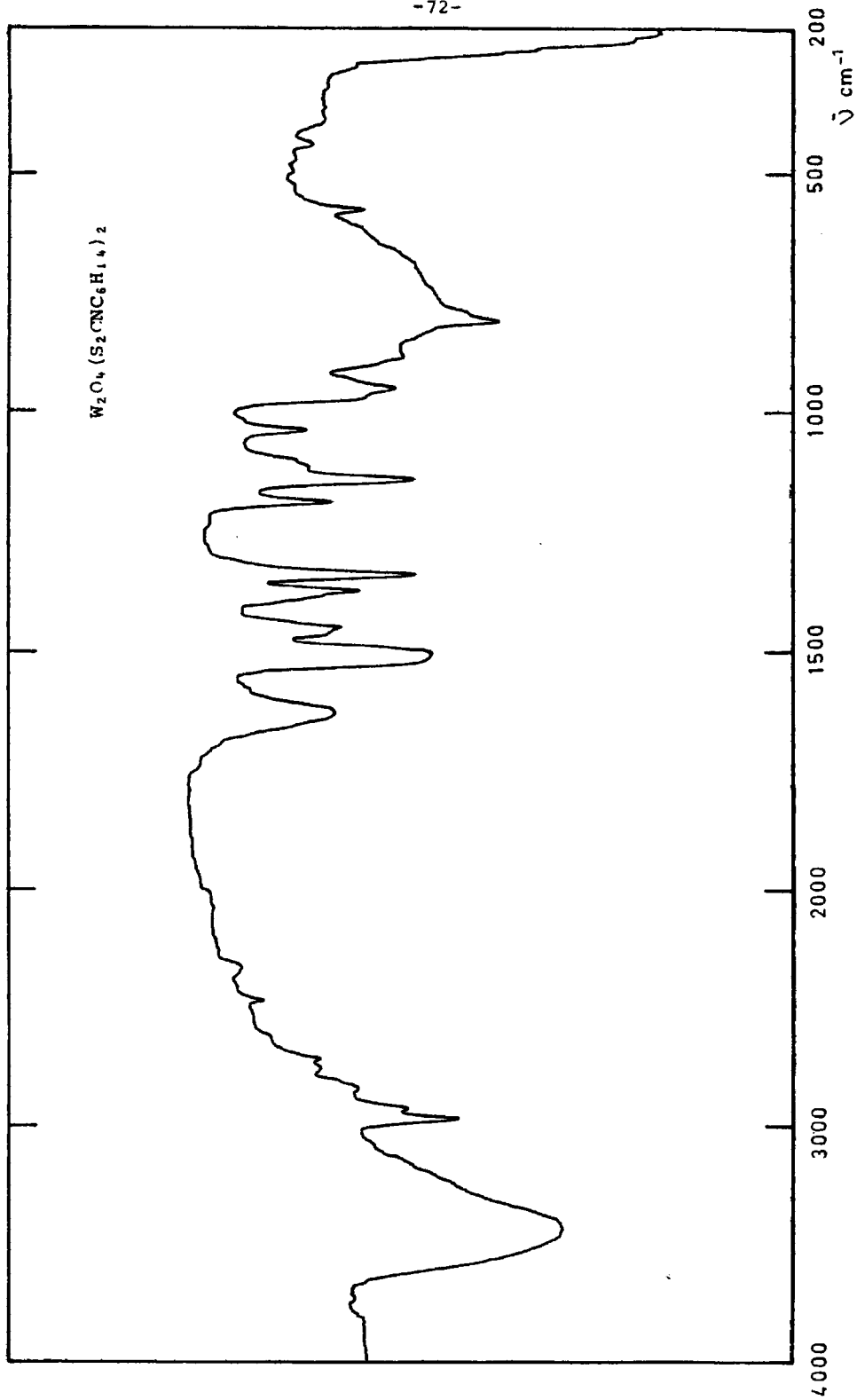
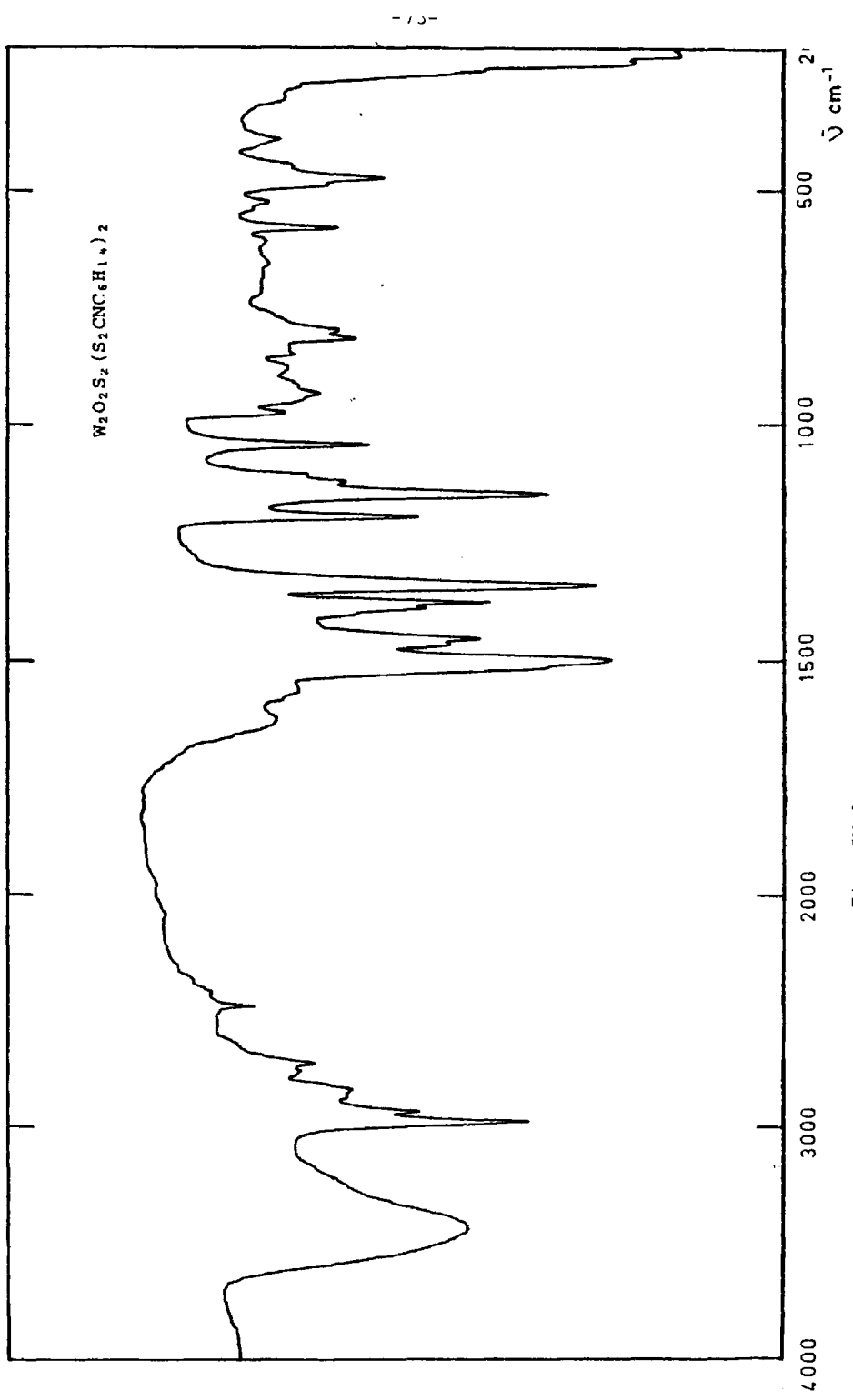


Fig. IV.8.- Espectro infrarrojo.



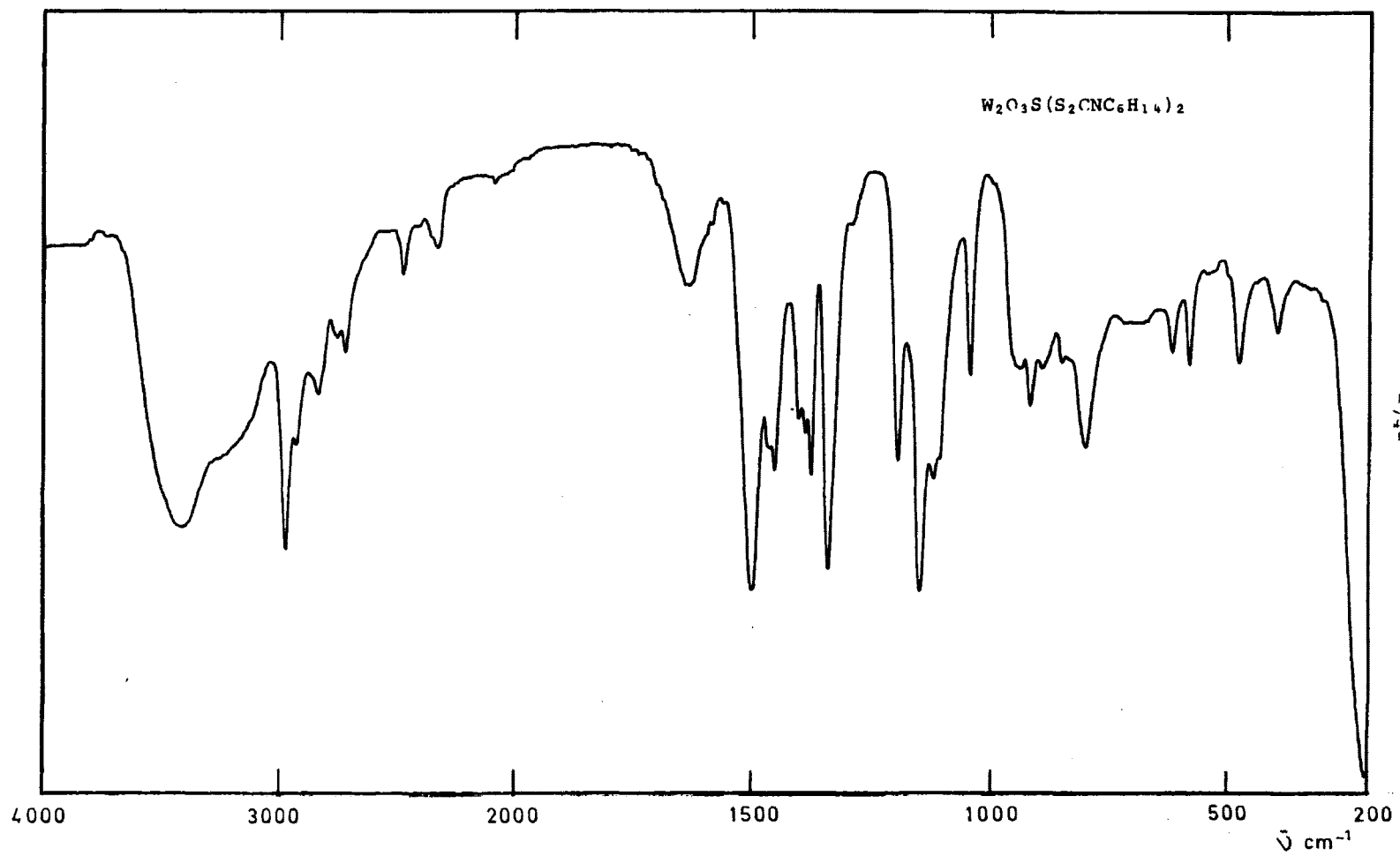


Fig. IV.10.- Espectro infrarrojo.

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$W_2O_3(S_2CNC_6H_{14})_4$	DMSO	715	13.986	35	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		590 (h)	16.949	196	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	3.070	Transferencia de carga
		401	24.937	8.337	Transferencia de carga
		338	29.585	15.242	Intraligando
		303	33.003	21.797	Intraligando
		267	37.453	38.576	Intraligando
$W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$	DMSO	639 (h)	15.649	160	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		550 (h)	18.181	715	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		473	21.141	4.293	Transferencia de carga
		425	23.529	9.166	Transferencia de carga
		345	28.985	14.209	Intraligando
		304 (h)	32.894	27.416	Intraligando
		265	37.735	51.064	Intraligando
$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$	DMSO	640 (h)	15.625	131	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		580 (h)	17.241	519	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		472	21.186	5.394	Transferencia de carga
		440 (h)	22.727	4.531	Transferencia de carga
		420	23.809	5.672	Transferencia de carga
		335	29.850	12.026	Intraligando
		303 (h)	33.003	16.710	Intraligando
266	37.593	41.518	Intraligando		
$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$	DMSO	650 (h)	15.384	76	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		570 (h)	17.543	352	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		478	20.920	5.980	Transferencia de carga
		453	22.075	4.819	Transferencia de carga
		426	23.474	9.173	Transferencia de carga
		340	29.411	16.724	Intraligando
		303	33.003	25.916	Intraligando
265	37.735	30.127	Intraligando		

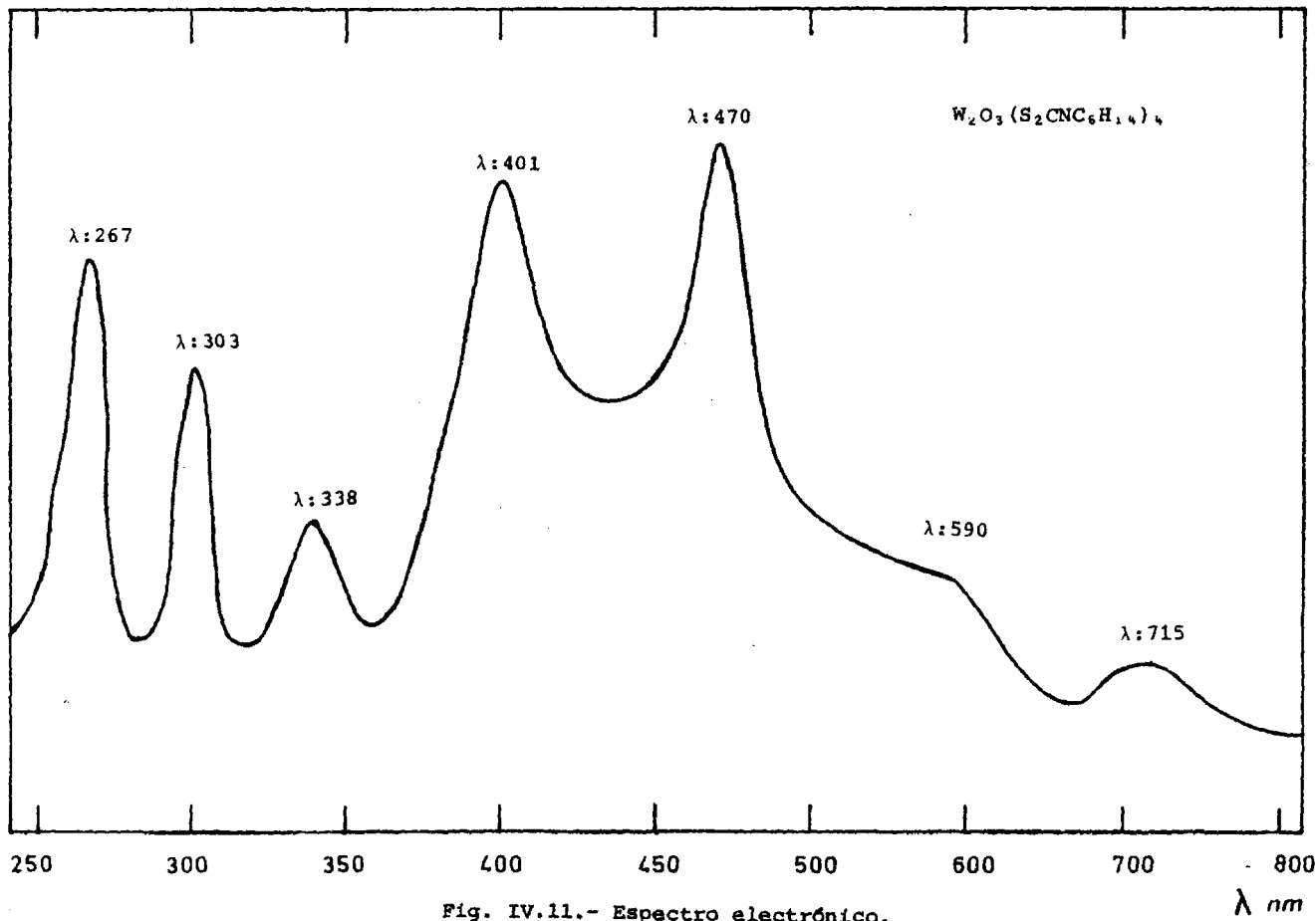


Fig. IV.11.- Espectro electrónico.

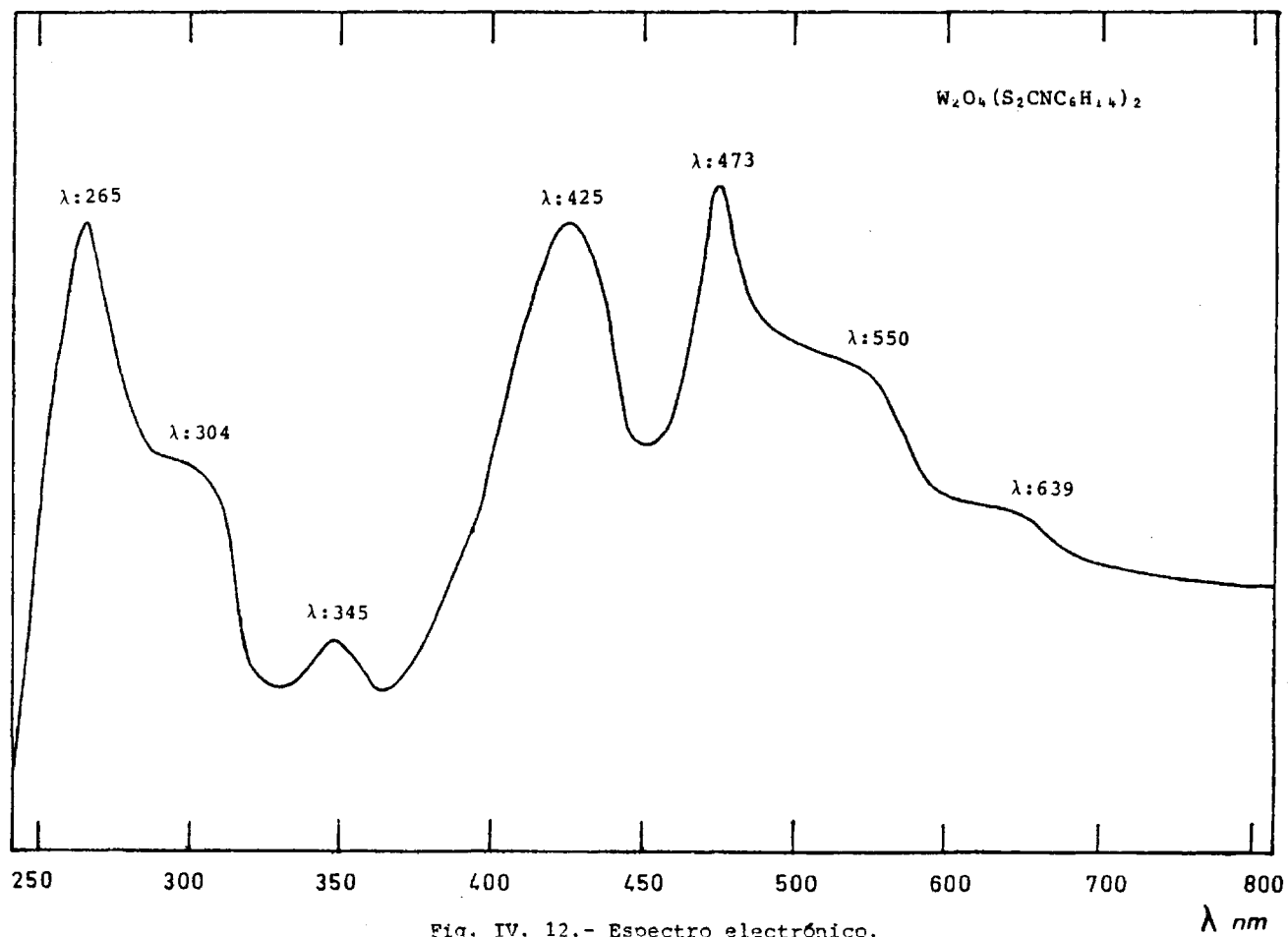


Fig. IV. 12.- Espectro electrónico.

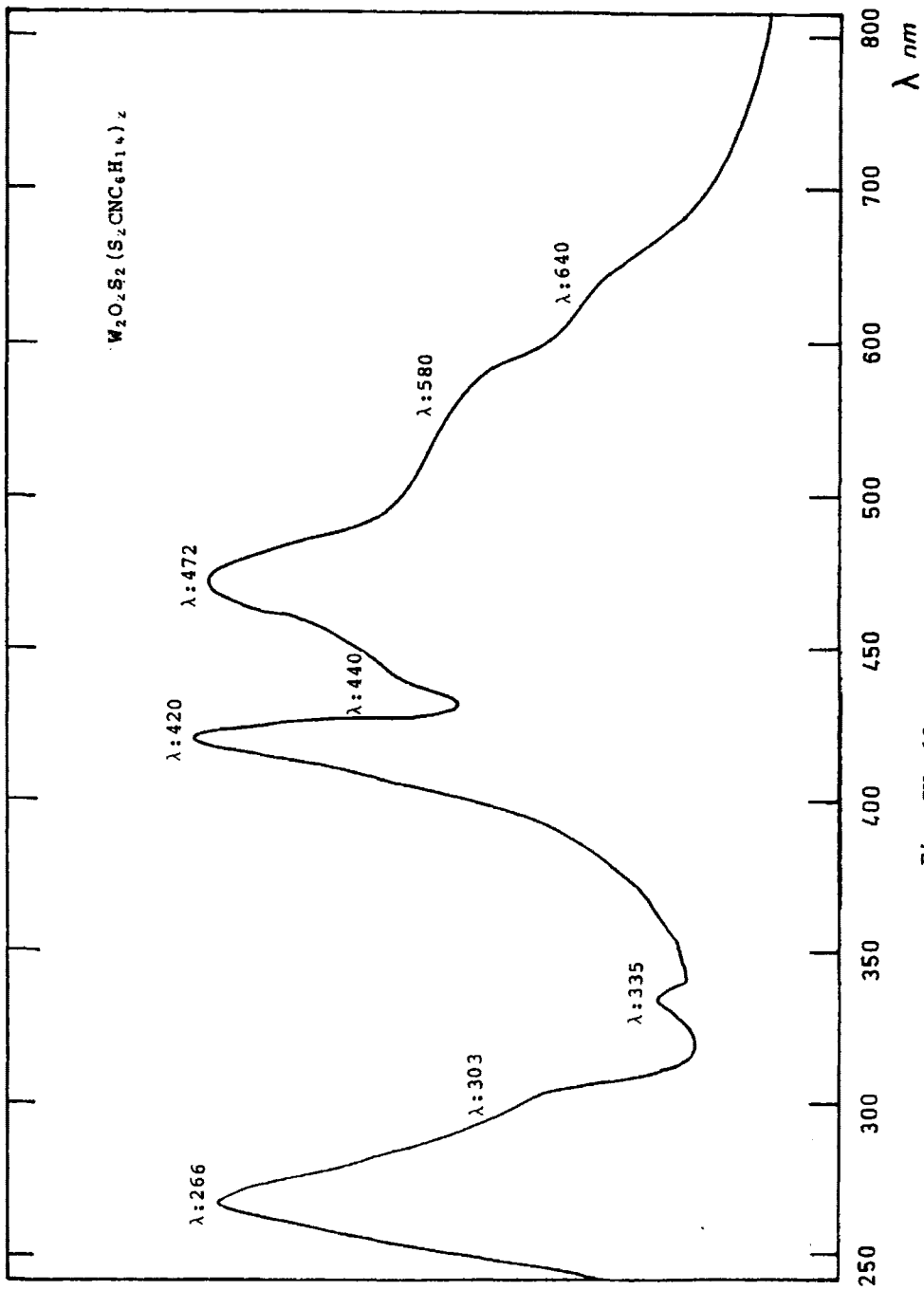


Fig. IV. 13.- Electrónico.

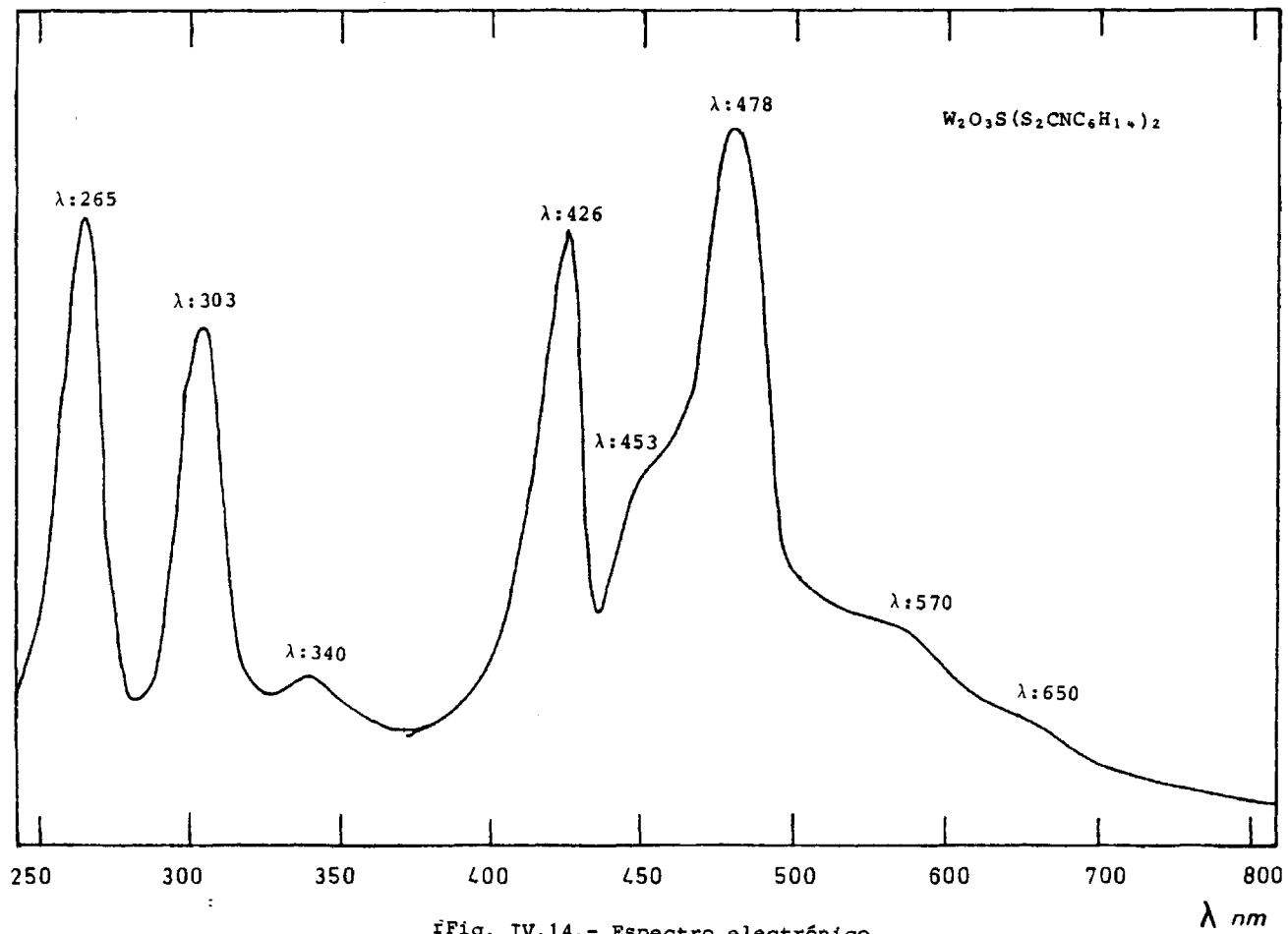


Fig. IV.14.- Espectro electrónico.

IV.6. DTA, TG y DSC

Los resultados de DTA, TG y DSC realizados para estos compuestos, se muestran en las figuras IV.15 a IV.18 y los resultados obtenidos, en la Tabla IV.5.

Discusión de resultados

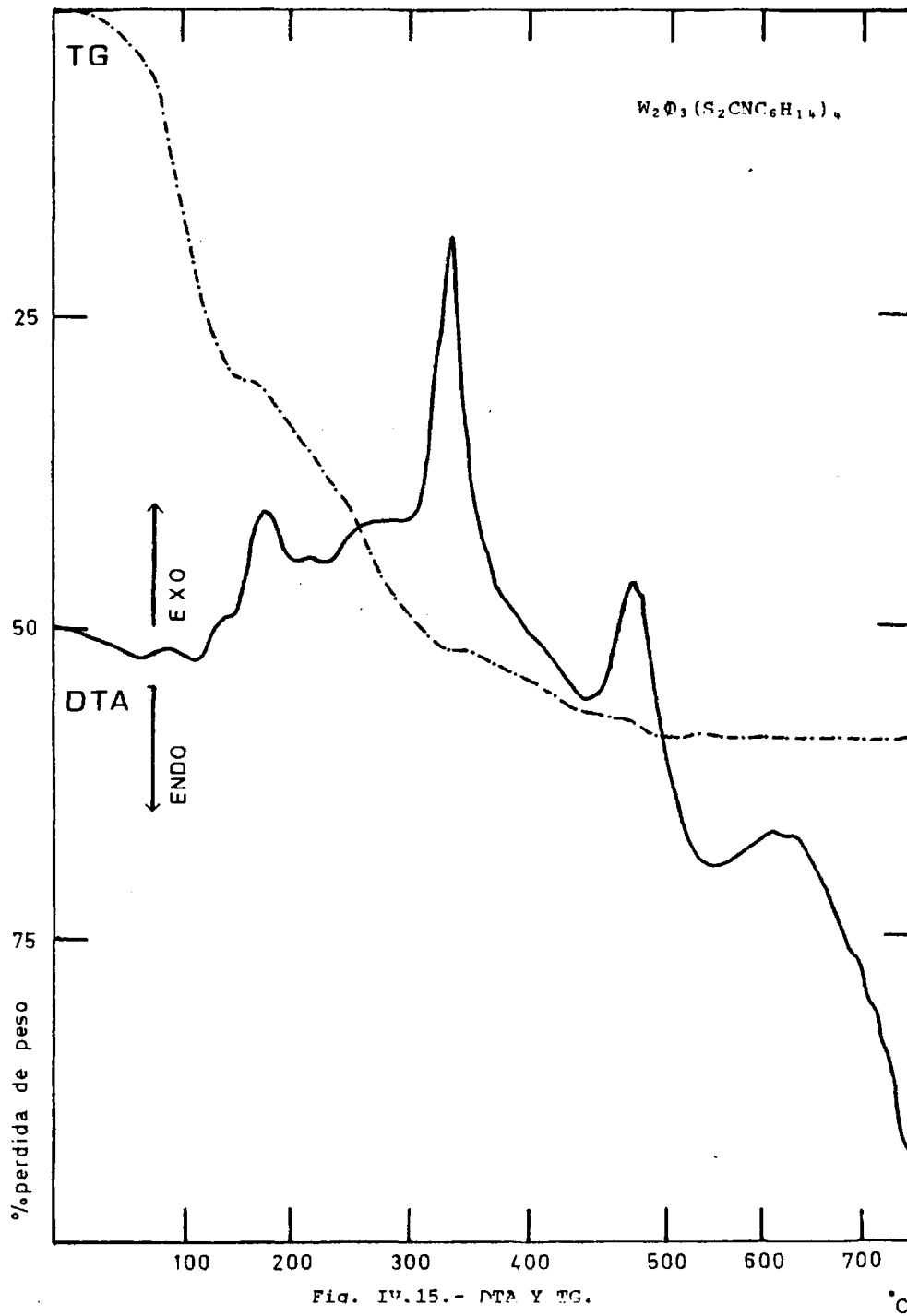
Cuando operamos en condiciones análogas a las efectuadas para la obtención de los complejos anteriores de dietil dte con W(V), con el ligando di-isopropil dte, se aislan compuestos de fórmula también análoga a los de dietil dte sódico. Así pues, obtenemos un compuesto dímero de estequiometría 2:1 y fórmula asignada $W_2O_3(S_2CNC_6H_{14})_4$ y tres compuestos dímeros de estequiometría 1:1, de fórmulas $W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$, $W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$ y $W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$.

El compuesto de fórmula asignada $W_2O_3(S_2CNC_6H_{14})_4$, según los análisis realizados, presenta un valor del momento magnético de 0,65 M.B., lo que nos hace prever la presencia de una especie dímera de W(V), con acoplamiento de spines a través del átomo de oxígeno puente W-O-W.

El espectro I.R. de este complejo, muestra dos bandas a 445 y 815 cm^{-1} , que las atribuimos a los modos de vibración simétrico y antisimétrico, respectivamente, de un enlace W-O puente. Una banda intensa que se registra a 941 cm^{-1} , la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O, y que asignamos a

T_A_B_L_A_IV_5

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_6H_{14})_4$	45-155°	Exotérmico	30,71	30,65	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	170-325°	Exotérmico	29,89	29,95	$W_2O_3S_4$
	350-445°	Exotérmico	11,76	11,85	$W_2O_3S_2$
	470-495°	Exotérmico	3,33	3,45	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$	70-140°	Exotérmico	10,97	10,81	$W_2O_4(S_2CNC_3H_7)_2$
	175-220°	Exotérmico	12,32	12,40	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	265-395°	Exotérmico	18,95	18,88	$W_2O_4S_2$
	440-510°	Exotérmico	6,45	6,61	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$	50-130°	Exotérmico	10,54	10,42	$W_2O_2S_2(S_2CNC_3H_7)_2$
	145-200°	Exotérmico	11,78	11,85	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	225-305°	Exotérmico	18,01	17,86	$W_2O_2S_4$
	340-470°	Exotérmico	12,12	12,19	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$	70-125°	Exotérmico	10,75	10,91	$W_2O_3S(S_2CNC_3H_7)_2$
	185-255°	Exotérmico	12,04	11,93	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	280-375°	Exotérmico	18,47	18,61	$W_2O_3S_3$
	410-520°	Exotérmico	9,37	9,28	WO_3



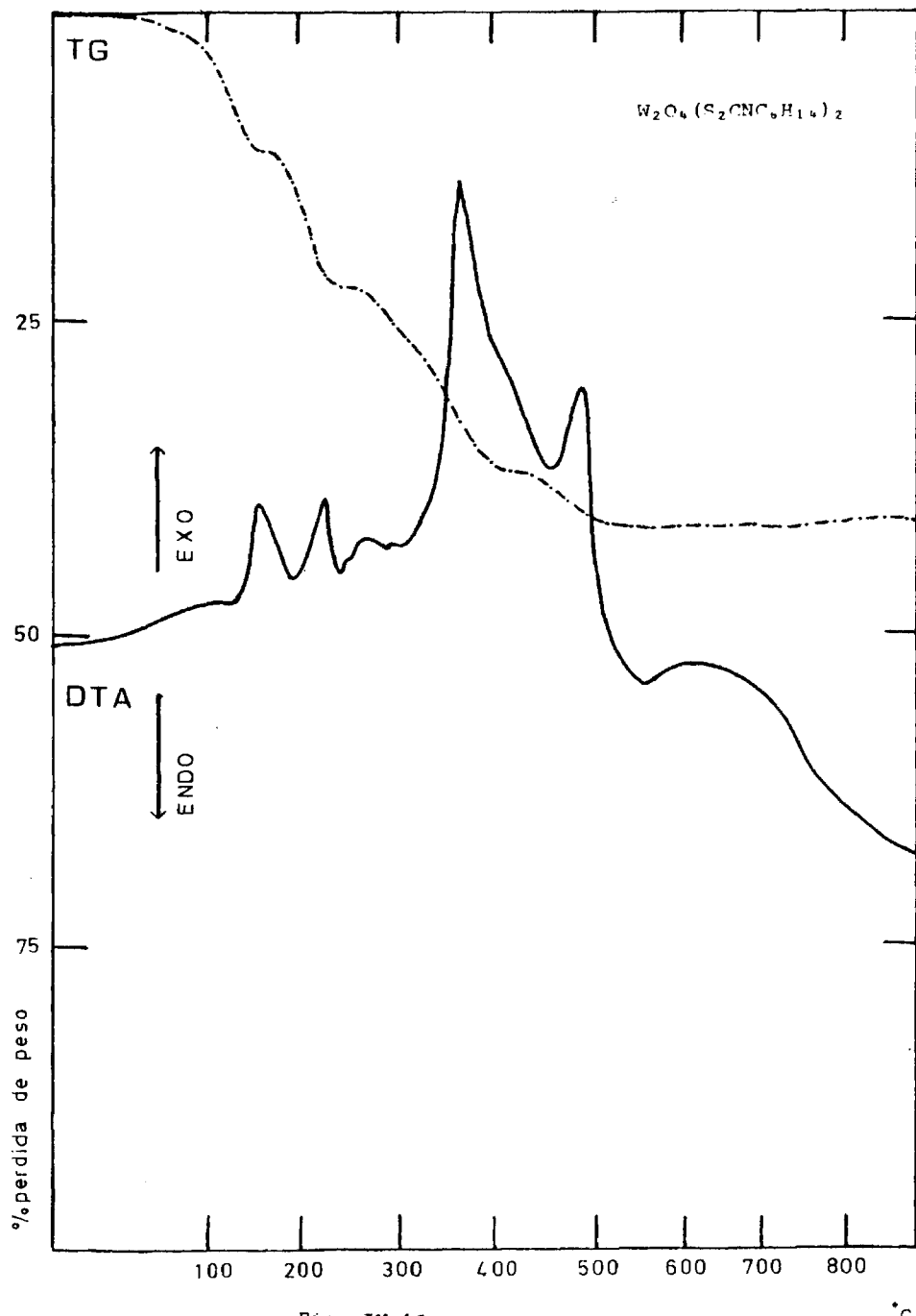


Fig. IV.16 - DTA y TG

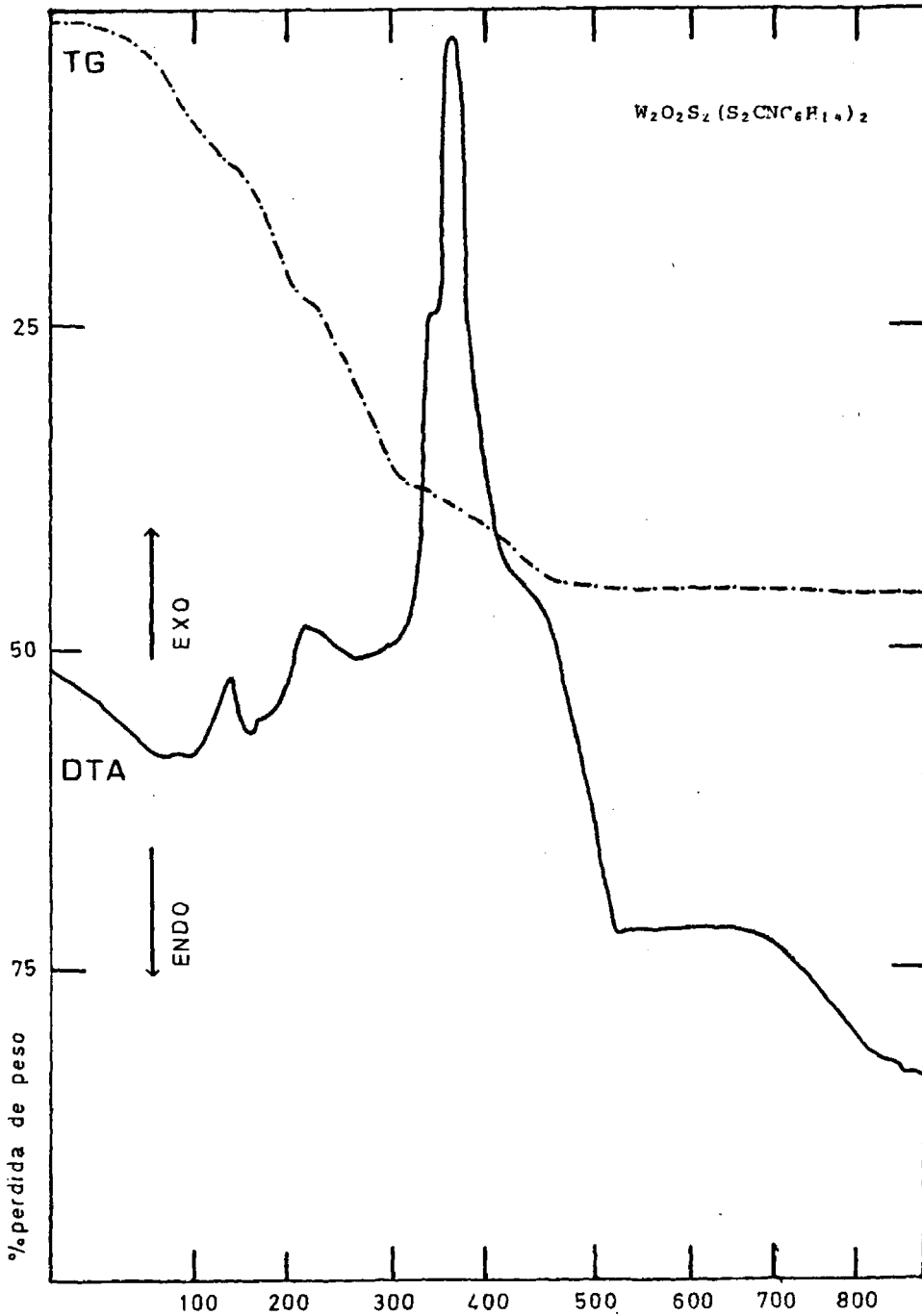
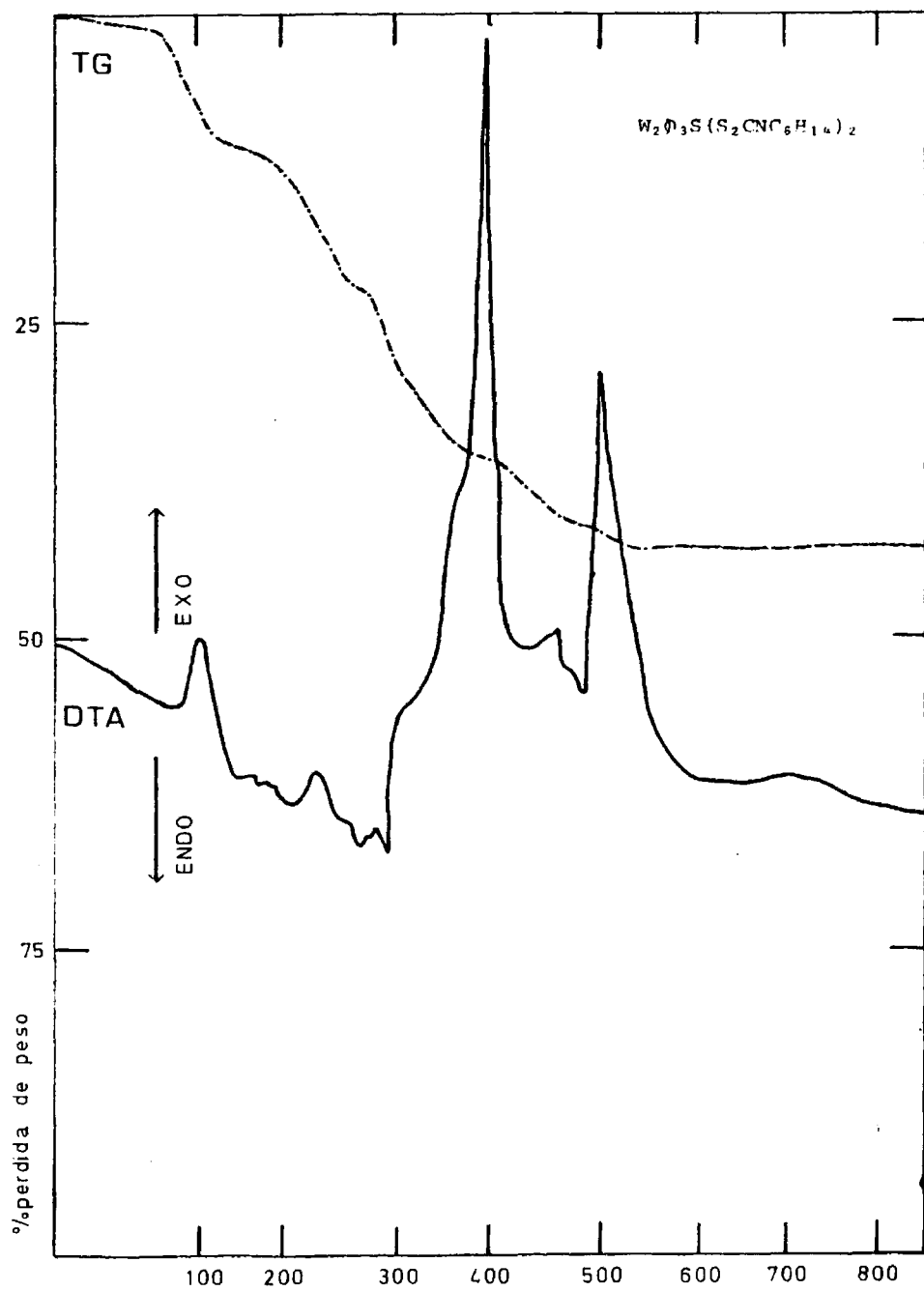


Fig. IV.17.- DTA y TG.

°C



dos enlaces W=O en disposición cis, por analogía con el compuesto obtenido con dietil dtc y misma estructura.

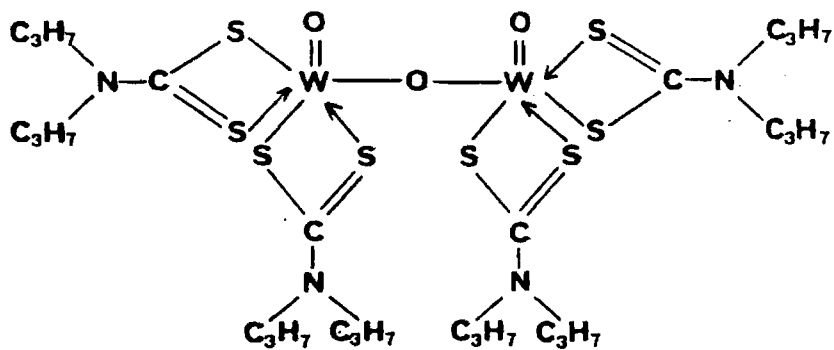
Otras dos bandas se manifiestan a 1.497 y 1.046 cm^{-1} , las cuales corresponden respectivamente a la vibración de tensión del enlace C-N y C-S.

El espectro electrónico de este compuesto, registra una banda a 715 nm y un hombro a 590 nm en zona visible, que atribuimos a transiciones d-d, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente y que se manifiestan a las mismas frecuencias que en el caso del complejo con dietil dtc, correspondiendo por tanto a una posible estructura octaédrica distorsionada. Otras dos bandas que aparecen a 470 y 401 nm , son debidas a transferencia de carga.

En zona ultravioleta, se registran tres bandas a 338 , 303 y 267 nm , que son debidas a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se registra la pérdida de todos los radicales isopropilo en la zona de 45°C - 155°C . Posteriormente, se produce la combustión y se forma WO_3 a 495°C .

Por todo ello, la estructura molecular que asignamos, con firmada por los datos analíticos, es la siguiente:



El complejo de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_6H_{14})_2$ y estequiometría 1:1, presenta un valor del momento magnético de 0,24 M.B., lo que nos permite predecir una estructura dímica de W(V) con acoplamiento de spins a través de un enlace directo metal-metal en el enlace puente $W \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} W$.

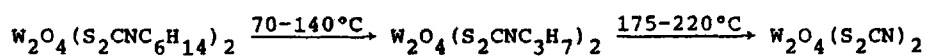
Este compuesto, presenta bandas en su espectro i.r. a 440 y a 813 cm^{-1} , que son atribuibles a la ν_s y ν_a del enlace W-O puente y otra banda a 945 cm^{-1} , que asignamos a la vibración de tensión del enlace W=O. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, se manifiestan, respectivamente a 1.513 cm^{-1} y a 1.103 cm^{-1} .

En el espectro electrónico de este compuesto, en zona visible, se observan dos hombros a 639 y 550 nm que atribuimos a las

transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y otras dos bandas que se manifiestan a 473 y 425 nm, las asignamos a transferencia de carga. Todas estas bandas son practicamente idénticas a las que muestra el complejo dímero $W_2O_4(\text{dietil dtc})_2$.

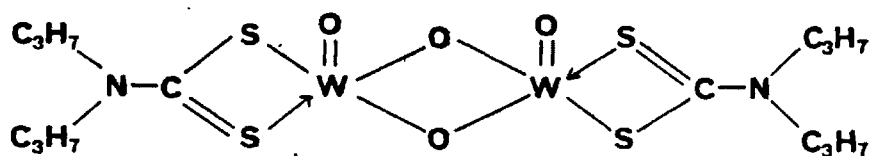
En zona ultravioleta, se registran dos bandas a 345 y 266 nm y un hombro a 304 nm que los atribuimos a transiciones intraligando. Así pues, como en el complejo $W_2O_4(\text{dietil dtc})_2$, se puede suponer una estructura de dos pirámides cuadradas unidas por la base.

En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa inicialmente la pérdida de dos radicales isopropilo. A continuación, se da un proceso de pérdida de los dos radicales isopropilo restantes, ambos procesos son exotérmicos.



El proceso termina a 510°C con la formación del óxido de Wolframio WO_3 .

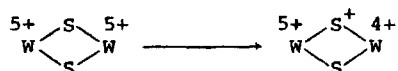
Por todo ello, asignamos a este complejo una estructura del tipo:



El complejo de fórmula asignada $W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$, según los datos analíticos, con estequiometría 1:1 y pentacoordinado, presenta un valor del momento magnético de 0,06 M.B., que al ser casi nulo nos permite sugerir una estructura dímera para este complejo, en el cual el acoplamiento de spines se puede realizar por la formación de un enlace directo metal-metal, o bien a través de los átomos de azufre del enlace puente $W \begin{matrix} S \\ \diagdown \diagup \\ S \end{matrix} W$.

El espectro i.r. de este compuesto, presenta una banda a 950 cm^{-1} , que la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace $W=O$. Dos bandas se detectan a 360 y 465 cm^{-1} , las cuales las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace $W-S$ puente. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces $C-N$ y $C-S$, se manifiestan a 1.493 y a 1.111 cm^{-1} respectivamente.

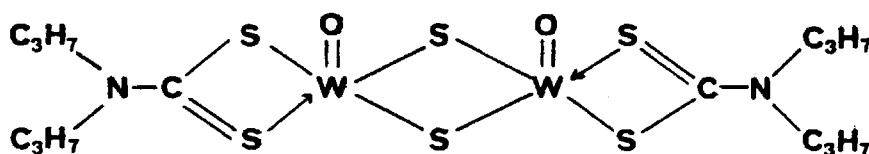
En la zona visible del espectro electrónico, se producen las siguientes transiciones: dos hombros a 640 nm y a 580 nm que atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$; dos bandas a 472 y a 420 nm , las asignamos a transferencia de carga y un hombro a 440 nm que lo atribuimos a transferencia de carga del tipo:



En zona ultravioleta, se detectan tres transiciones intraligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$ a 335 nm , $\pi \rightarrow \pi^*$ a 303 nm y $n \rightarrow \sigma^*$ a 266 nm .

En el estudio realizado por DTA, TG y DSC, para el complejo de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{14})_2$, se observa, igual que en el complejo anterior con puente dioxo, un primer paso en el cual se pierden dos radicales isopropilo entre 50-130°C y en un segundo paso se pierden los dos radicales isopropilo restantes en el intervalo de 145-200°C, ambos procesos son exotérmicos. El proceso se continúa con posterior combustión a WO_3 , a una temperatura de 470°C.

La estructura de este complejo en concordancia con los datos analíticos, resulta ser de la siguiente forma:



El complejo $W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$, obtenido al tratar el $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ con SH_2 en medio clorhídrico y posterior adición del ligando di-isopropil dtc: potásico, de estequiometría 1:1, tiene un valor de momentos magnéticos de 0,09 M.B. por lo que al igual que a los dos complejos anteriores de estequiometría 1:1 con puente dioxo y puente ditio, le atribuimos una estructura dímera con acomplamiento de spines a través de los dos átomos del puente siguiente $W \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ O \end{matrix} W$, o bien a través de un enlace directo metal-metal.

En el espectro i.r. de este complejo, se registran dos

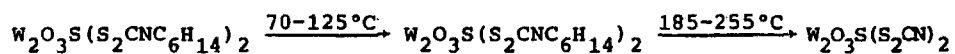
bandas a 430 y a 810 cm^{-1} que atribuimos a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace W-O puente y que se manifiestan a frecuencias muy similares a las del espectro i.r. del complejo dímero W_2O_4 (di-isopropil dte)₂ con enlace dioxo, de igual forma dos bandas que se observan a 365 y 471 cm^{-1} , las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente, las cuales se manifiestan a frecuencias análogas a las del complejo $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_6\text{H}_{14})_2$ con puente ditio.

Una banda que se manifiesta a 947 cm^{-1} , la asignamos a la vibración simétrica del enlace W=O. Otras dos bandas que se observan a 1.510 y 1.114 cm^{-1} las atribuimos a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, respectivamente.

El espectro electrónico de este compuesto, manifiesta en zona visible, dos hombros a 645 y 560 nm, que atribuimos a transiciones d-d, del tipo ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$, y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$, respectivamente. Tres transiciones, debidas a transferencia de carga aparecen a 473, 442 y 428 nm. Con todo esto, al igual que en los complejos con puente dioxo y puente ditio, le asignamos una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por una arista de la base.

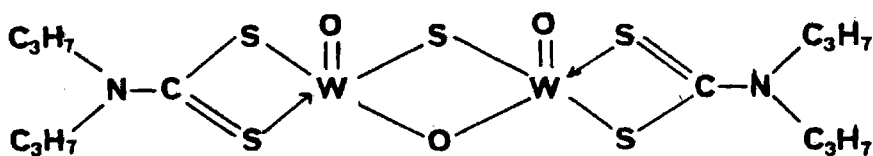
En zona ultravioleta, se manifiestan tres bandas a 344(h), 298 y 268 nm debidas a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se observan dos pérdidas entre 70-255°C que corresponden a la pérdida de los radicales isopropilo, según el proceso:



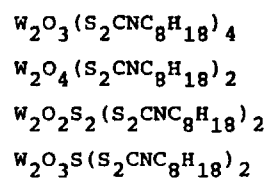
A continuación se produce la combustión y se obtiene finalmente WO_3 a $520^\circ C$.

Asignamos pues para el complejo $W_2O_3S(S_2CNC_6H_{14})_2$, una estructura dímera de estequiometría 1:1, pentacoordinado y enlace -puente μ -oxo, μ -tio, que en concordancia con los datos analíticos, es la siguiente:



V. Complejos de Wolframio (V) con Di-isobutil dtc

Se han obtenido los siguientes complejos de Wolframio (V) con di-isobutil ditiocarbamato:



V.1. Obtenciones

V.1.1. Di-isobutil dte potásico.

Se disuelven 11 g. (0,2 moles) de KOH en 10 ml. de agua en caliente, se enfría y se añaden 26 g. de di-isobutil amina. Se agita y se enfría al chorro de agua. A esta disolución, una vez fría, se añaden, gota a gota, 15 g. de S₂C, enfriando al chorro y efectuando una fuerte agitación, que se prolonga 30 minutos más.

Se forma un sólido que se separa por filtración a vacío y se disuelve en acetona. Se deja en nevera 48 horas y se obtienen unas agujas amarillas, que se aíslan por filtración a vacío y se desecan sobre P₂O₅.

V.1.2. W₂O₃(S₂CNC₈H₁₈)₄

Preparamos una disolución, disolviendo 1,65 g. (0,005 moles) de WO₄Na₂.2H₂O en 30 ml. de agua, a la cual le añadimos NaOH 0,1N, hasta pH=8-9, para evitar la formación de polímeros. Se calienta a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se le añade otra disolución de 2,43 g. (0,01 moles) de di-isobutil dte potásico, disueltos en 30 ml. de etanol.

La solución resultante la acidulamos con ácido acético 2N gota a gota y con agitación hasta pH=5. La solución toma coloración violácea y se obtiene un precipitado de color morado que lo aislamos por filtración a vacío y se lava repetidas veces con mez

cia de agua-etanol (50%) en caliente.

El residuo se filtra a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 54%.

V.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_8H_{18})_2$

Se parte de una disolución de 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua y le adicionamos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. Dejamos enfriar la disolución y le añadimos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se disuelven 2,43 g. (0,01 moles) de diisobutil dte potásico en 40 ml. de etanol, y sobre esta disolución se añade la solución de Wolframato sódico, preparada anteriormente.

A la solución resultante, le adicionamos HCl 2N, gota a gota y agitando hasta pH=2, con precipitación total. La solución presenta color púrpura, cada vez más intenso, precipitando un sólido del mismo color que se separa por filtración a vacío y se lava repetidas veces con mezcla de agua y etanol al 50% y en caliente. Se filtra el precipitado en caliente y a vacío y lo dejamos desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 66%.

V.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{18})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en 35 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos.

Por otra parte, se prepara una disolución de 2,43 g. (0,01 moles) de di-isobutil dtc potásico en 35 ml. de etanol.

Una vez fría la solución de wolframato sódico, la mezclamos con la solución de di-isobutil dtc y a la disolución resultante, le pasamos corriente de SH_2 durante 30 minutos, enfriando exteriormente con baño de hielo. Transcurrido el tiempo de reacción, la solución toma una coloración marrón, y la dejamos en reposo en nevera durante 48 horas.

Pasado este tiempo, le adicionamos gota a gota y agitando, ácido acético 2N hasta pH=4-5, con lo que se obtiene un precipitado de color marrón, el cual se aísla filtrándolo a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50%, en caliente y repetidas veces.

El residuo marrón obtenido, se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 69%.

V.1.5. $W_2O_3S(S_2CNC_8H_{18})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, y a continua

ción calentamos a ebullición durante 10 minutos. Cuando esta disolución se ha enfriado, le adicionamos HCl 2N hasta pH=4, y le pasamos corriente de SH₂ durante 30 minutos, en baño de hielo, obteniéndose una solución de color verde que se deja en nevera durante 24 horas.

Se prepara una disolución de 2,43 g. (0,01 moles) de diisobutil dte potásico en 30 ml. de etanol y a esta disolución le agregamos la preparada anteriormente, una vez que haya transcurrido el tiempo de reposo. La solución resultante, se acidula con ácido acético hasta pH=4-5. Se obtiene un sólido de color marrón que se separa filtrándolo a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50%.

El residuo se filtra en caliente y a vacío y se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 80%.

V.2. Análisis

Los análisis realizados por los métodos descritos anteriormente para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla V-1.

La recta de calibrado obtenida en el análisis espectrofotométrico por Absorción Atómica de Wolframio, corresponde a una ecuación:

$$Y = 0,00025 X + 0,00124$$

T A B L A V.1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_8H_{18})_4$	35,06	5,84	4,54	20,77	29,87	35,24	5,80	4,62	20,65	29,79
$W_2O_4(S_2CNC_8H_{18})_2$	25,71	4,28	3,33	15,23	43,80	25,50	4,31	3,40	15,38	43,85
$W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{18})_2$	24,77	4,12	3,21	22,01	42,20	24,75	4,10	3,20	21,91	42,33
$W_2O_3S(S_2CNC_8H_{18})_2$	25,23	4,20	3,27	18,69	42,99	25,35	4,26	3,15	18,60	43,01

y que se representa en la figura V-1.

Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica para los distintos valores de concentraciones del metal en estos complejos, se indican en las figuras V-2 a V-5.

V.3. Momentos magnéticos

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas encontradas y los valores de los momentos magnéticos calculados a diferentes intensidades del Campo, se indican en la Tabla V-2.

V.4. Espectros Infrarrojos

Los espectros i.r. de los complejos obtenidos, han sido realizados por la técnica de la pastilla de KBr. En la Tabla V-3, se indican las principales bandas.

El espectro i.r. del ligando, di-isobutil dte potásico, se muestra en la figura V-6. Los correspondientes espectros de los complejos de W(V) con di-isobutil dte, aquí obtenidos, se representan en las figuras V-7 a V-10.

V.5. Espectros Electrónicos

Los espectros electrónicos de los complejos, se han determinado sobre disoluciones de los productos en D.M.S.O. En la Tabla V-4, se indican las bandas que aparecen en la zona visible y

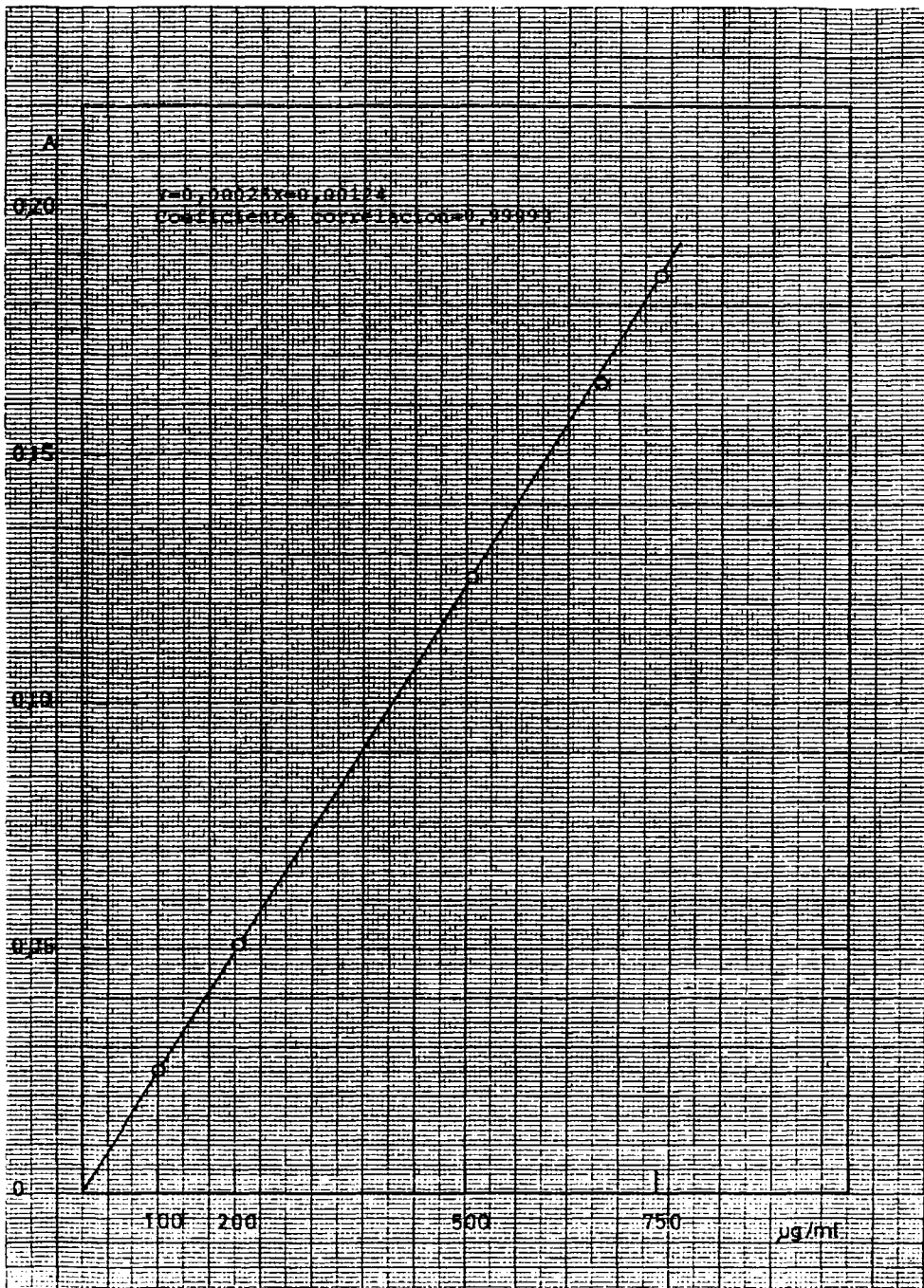
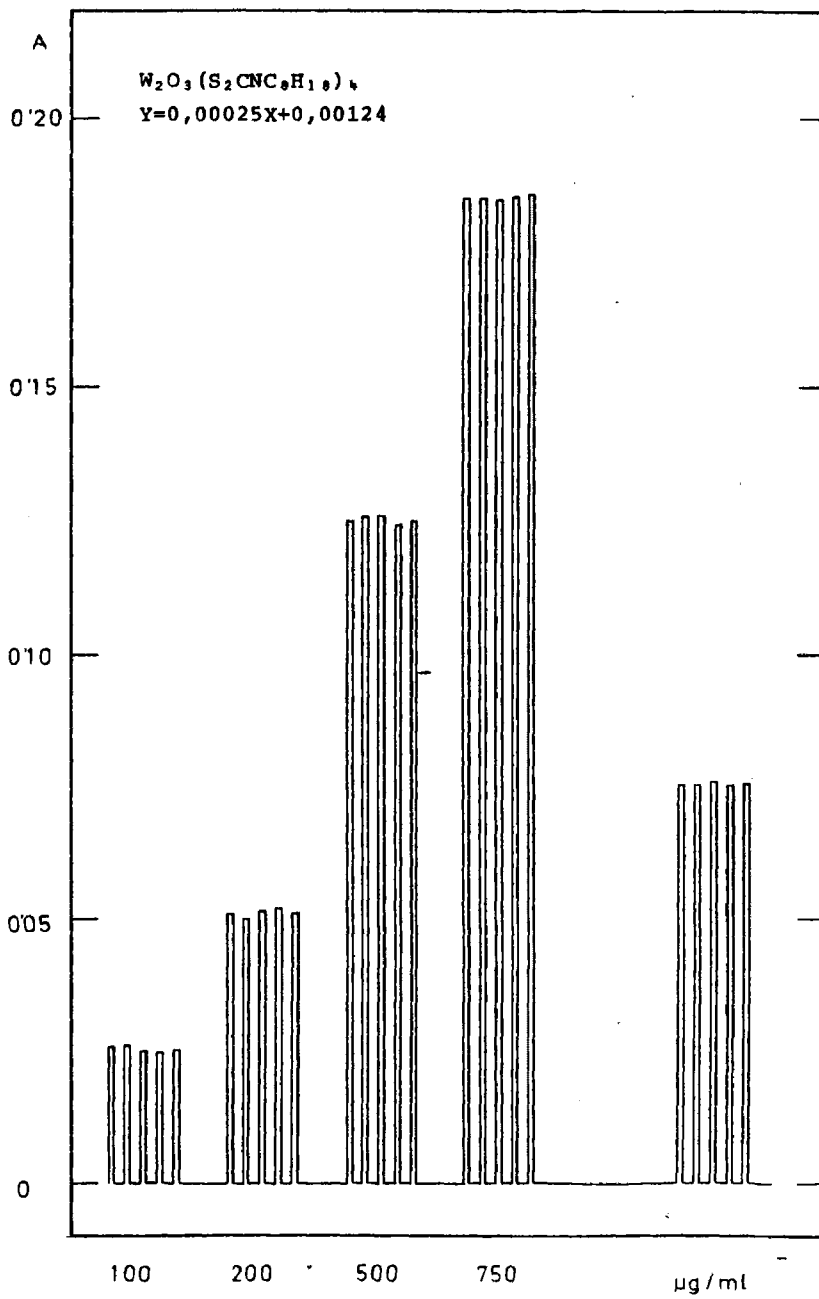


Fig. V.1.- Recta de calibrado



A Fig. V.2.- Análisis de Wolframio.

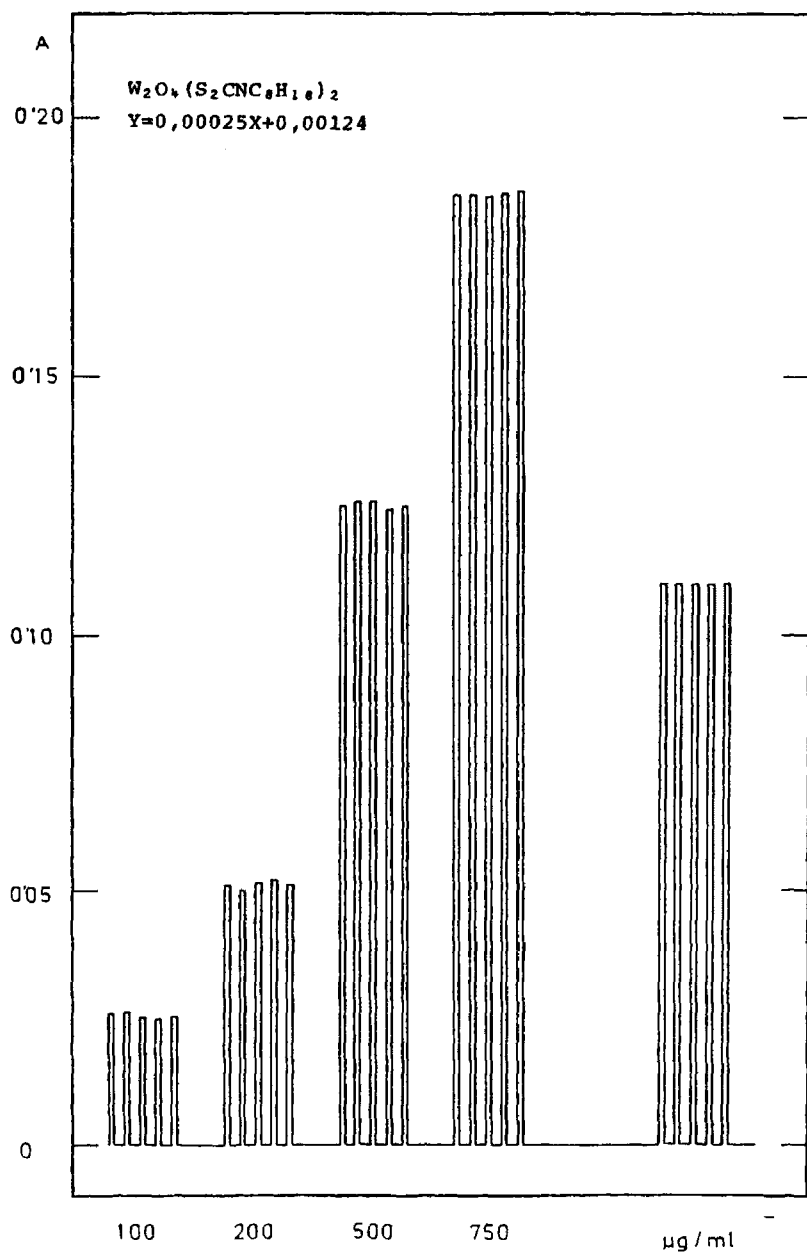


Fig. V.3.- Análisis de Wolframio.

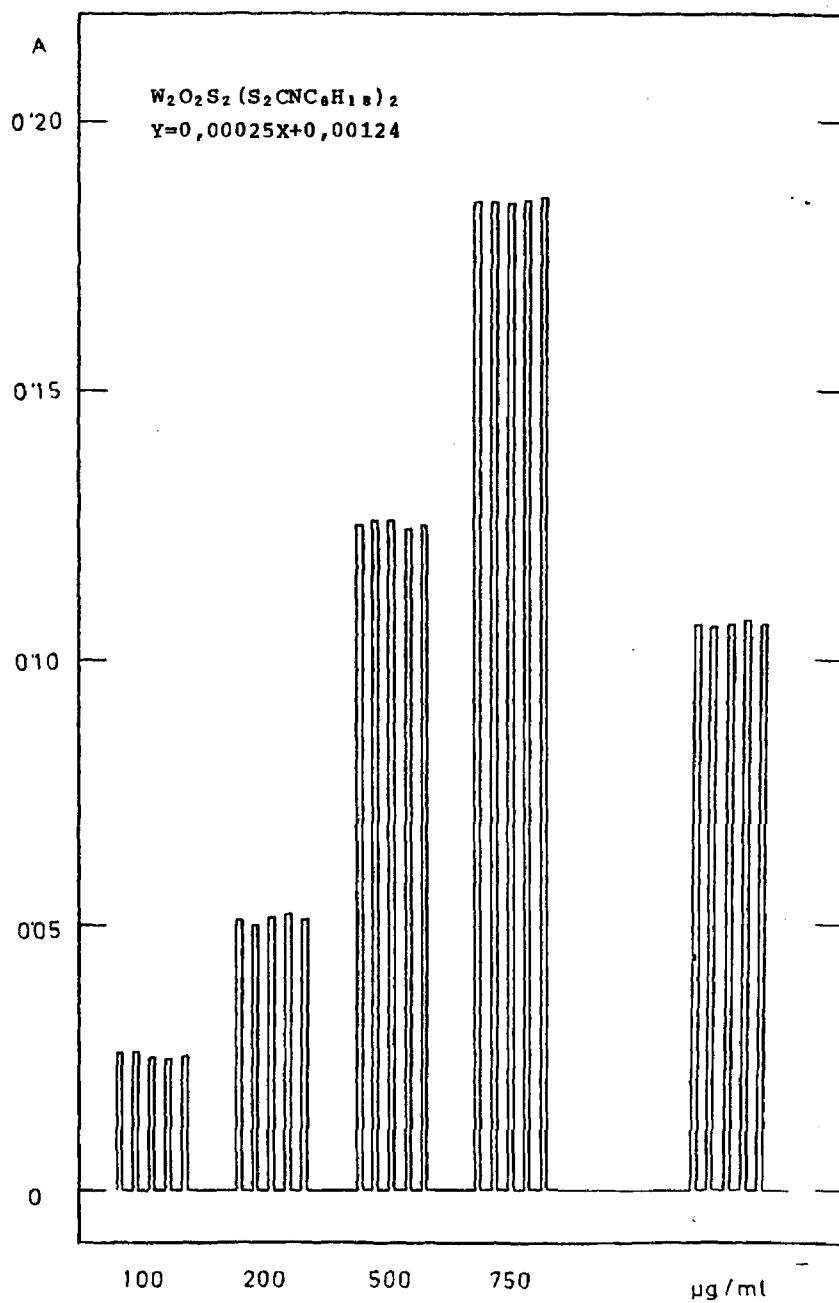


Fig. V.4.- Análisis de Wolframio.

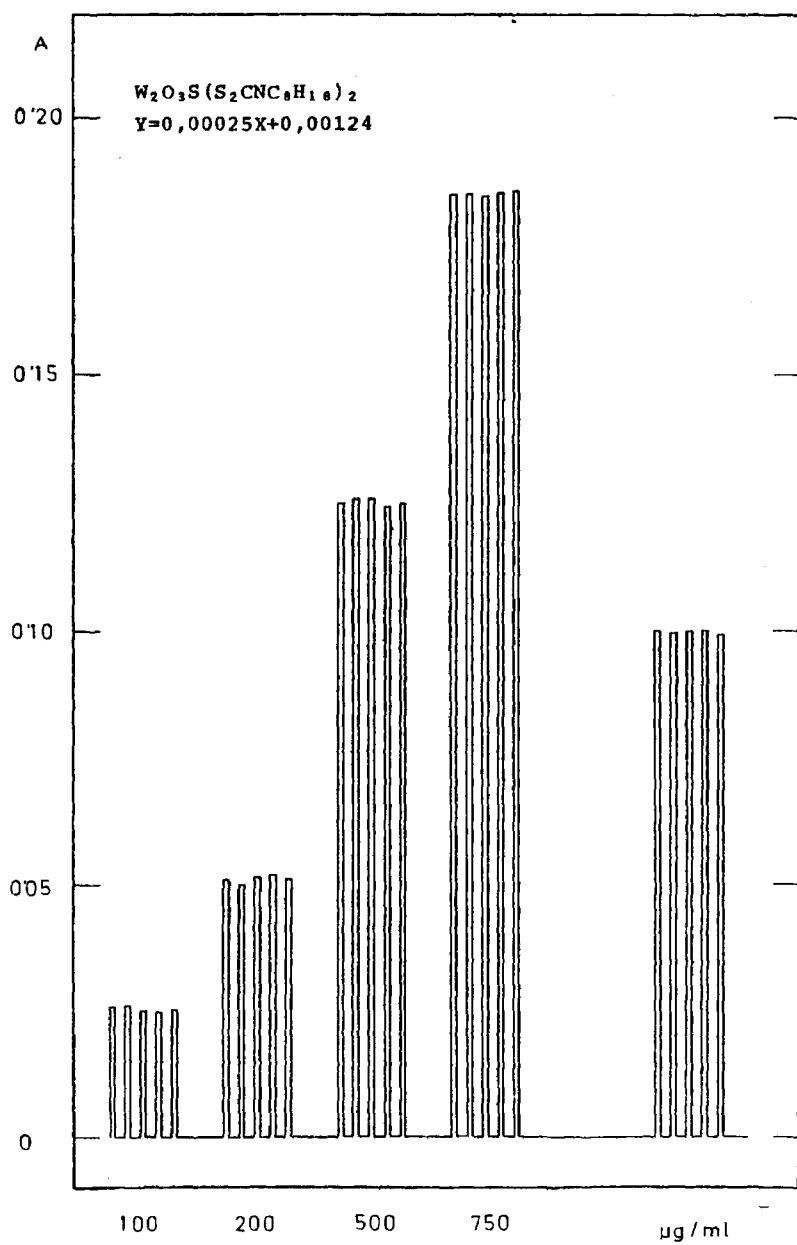


Fig. V.5.- Análisis de Wolframio.

= T = A = B = L = A = V . 2 =

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M^i \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₄	22	2,0	-0,051587	-270	312	0,61
	22	2,2	-0,322240	-397	185	0,47
	22	2,4	-0,357955	-441	141	0,41
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₂	22	2,0	-0,328571	-276	21	0,16
	22	2,2	-0,348810	-293	4	0,07
	22	2,4	-0,355952	-299	-2	Diamagnético
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₂	22	2,0	-0,362385	-316	1	0,04
	22	2,2	-0,368119	-321	-4	Diamagnético
	22	2,4	-0,370413	-323	-6	Diamagnético
W ₂ O ₃ S (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₂	22	2,0	-0,355140	-304	3	0,06
	22	2,2	-0,364486	-312	-5	Diamagnético
	22	2,4	-0,367991	-315	-8	Diamagnético

= T = A = B = L = A = V . 3 =

		$W_2O_3(S_2CNC_6H_{18})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_6H_{18})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{18})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{18})_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1510	1508	1508	1506
ν	C-S (cm^{-1})	1057	1055	1055	1060
ν_s	W=O (cm^{-1})	940	943	947	945
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	818	816	—	814
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	449	442	—	435
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	470	475
ν_s	W-S _p (cm^{-1})	—	—	370	368

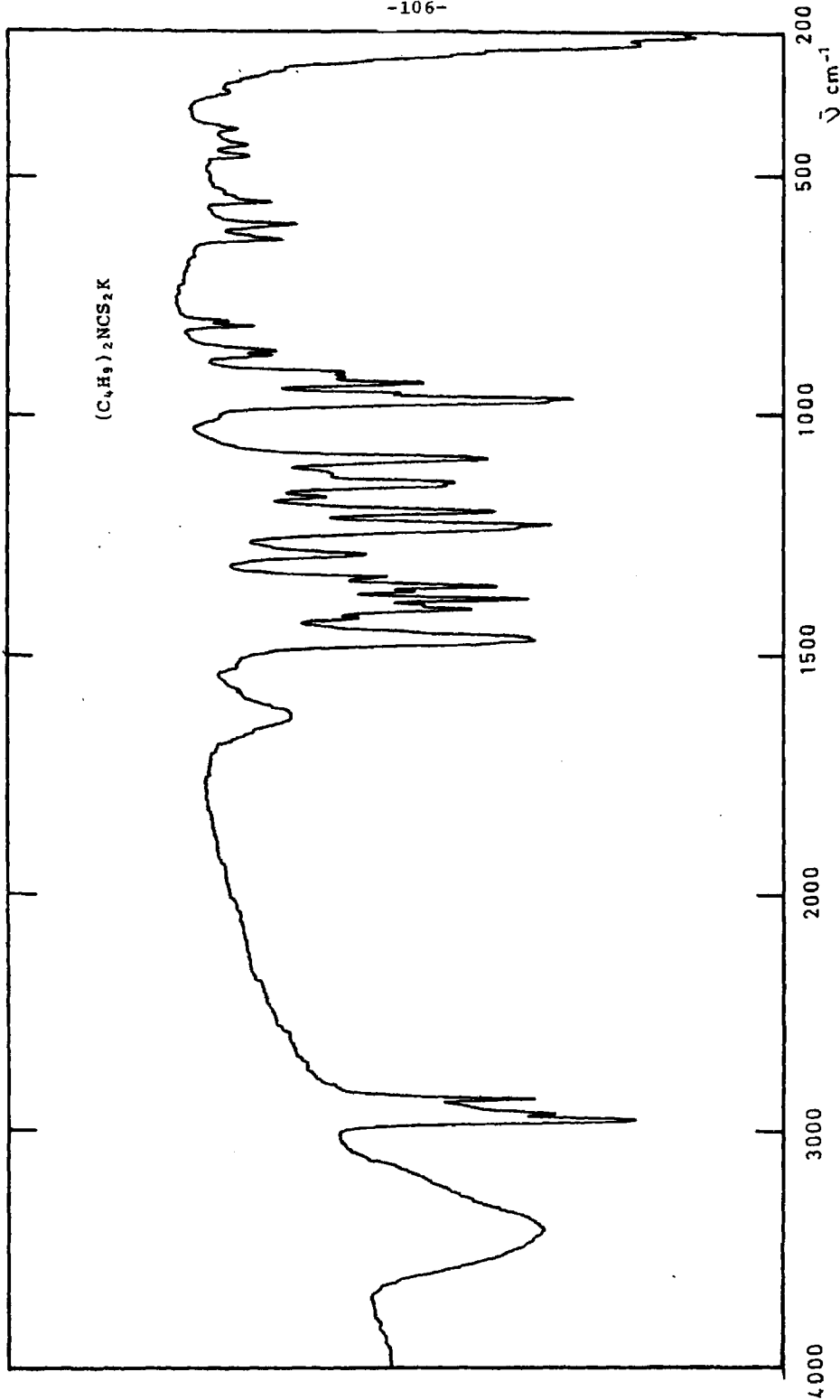


Fig. V.6.- Espectro infrarrojo.

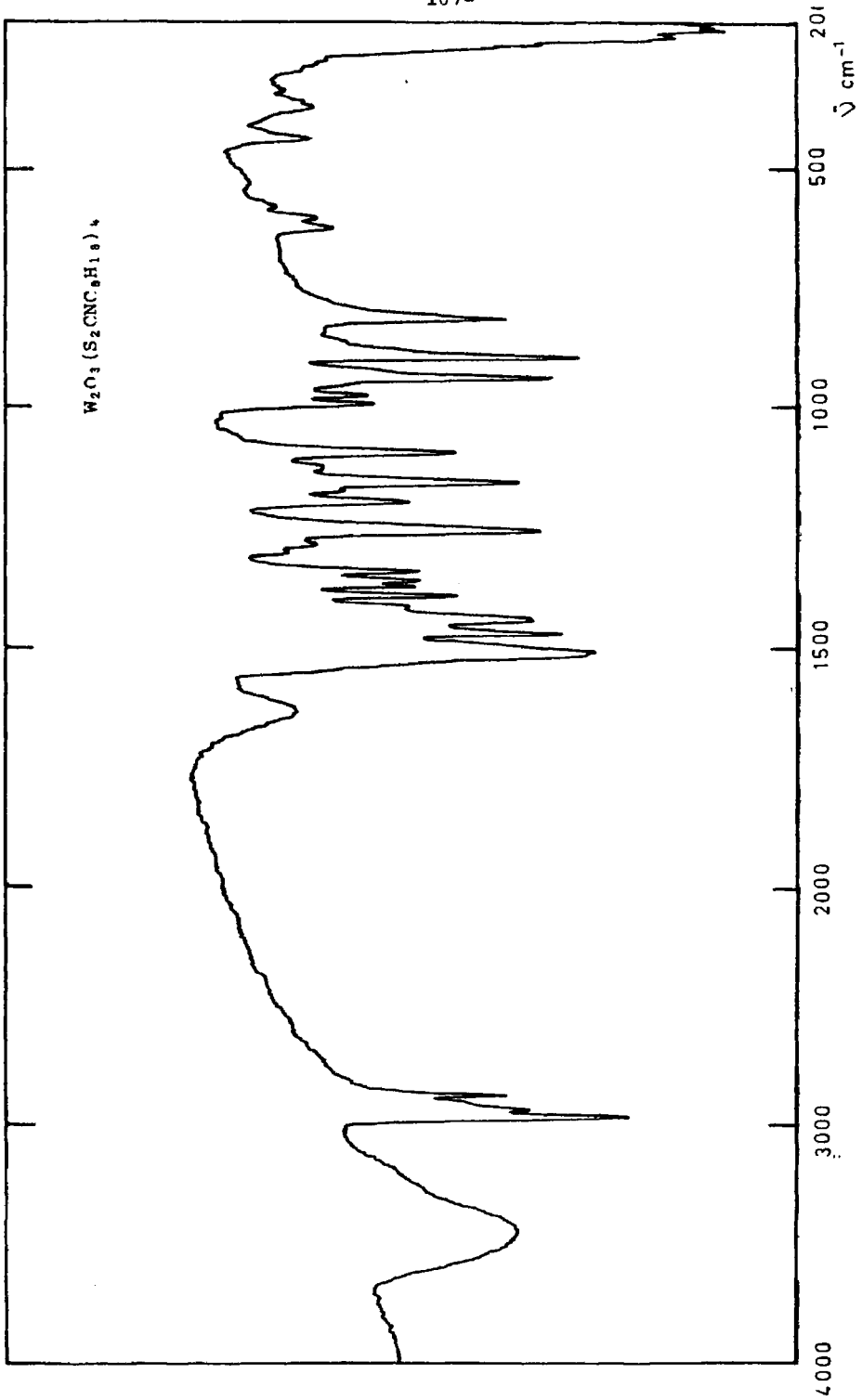


Fig. V.7.- Espectro infrarrojo.

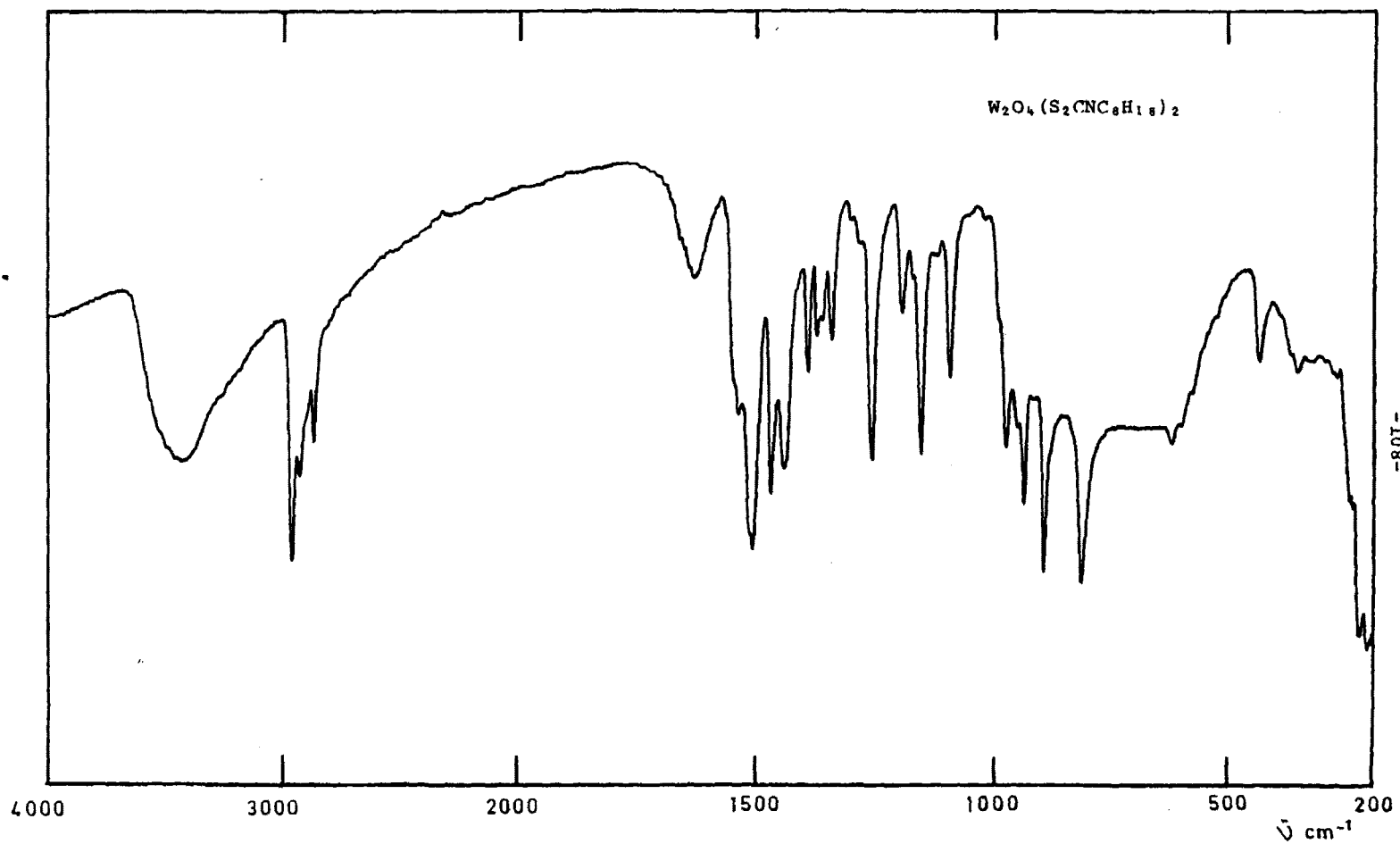


Fig. V.8.- Espectro infrarrojo.

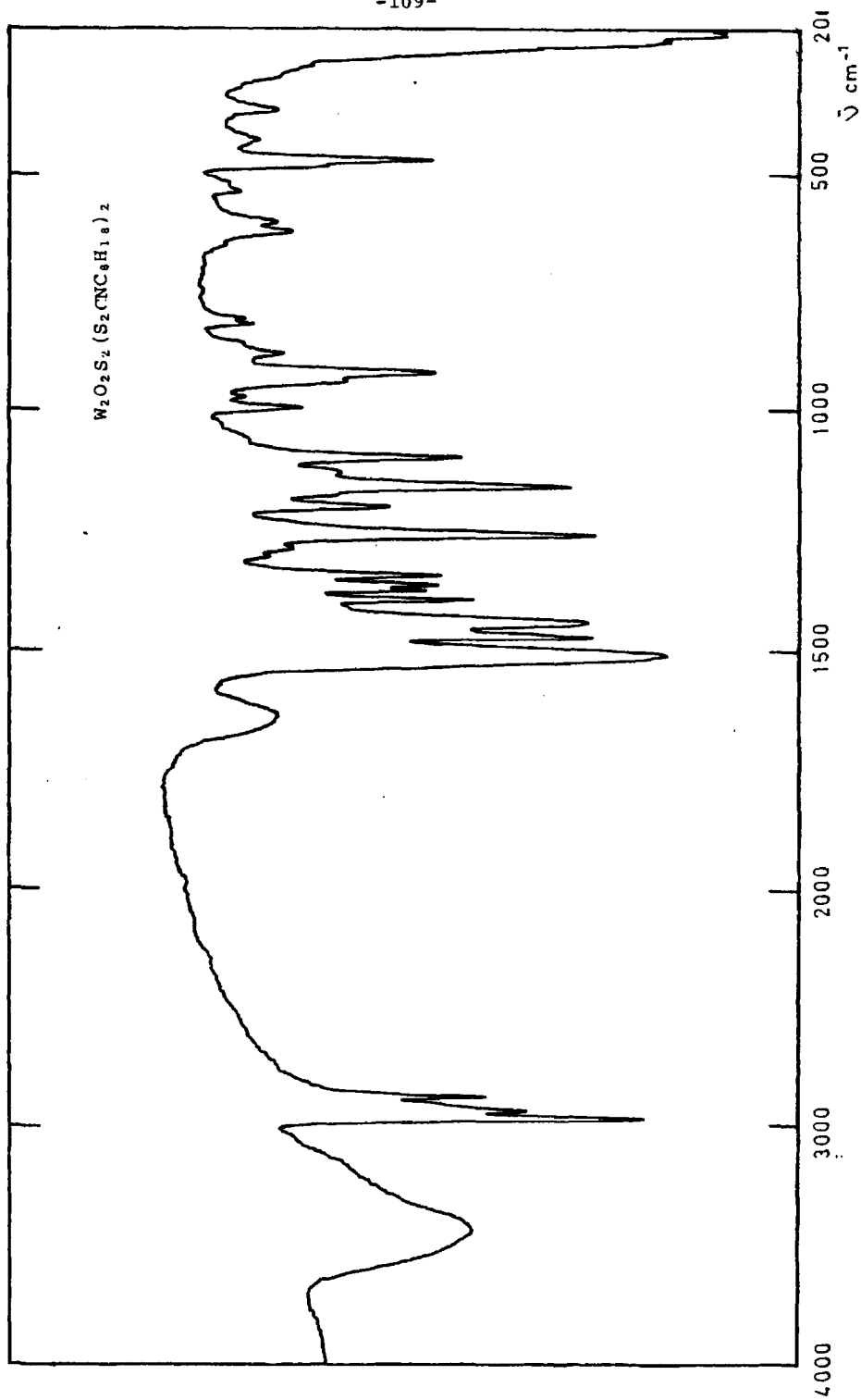


Fig. V.9.- Espectro infrarrojo.

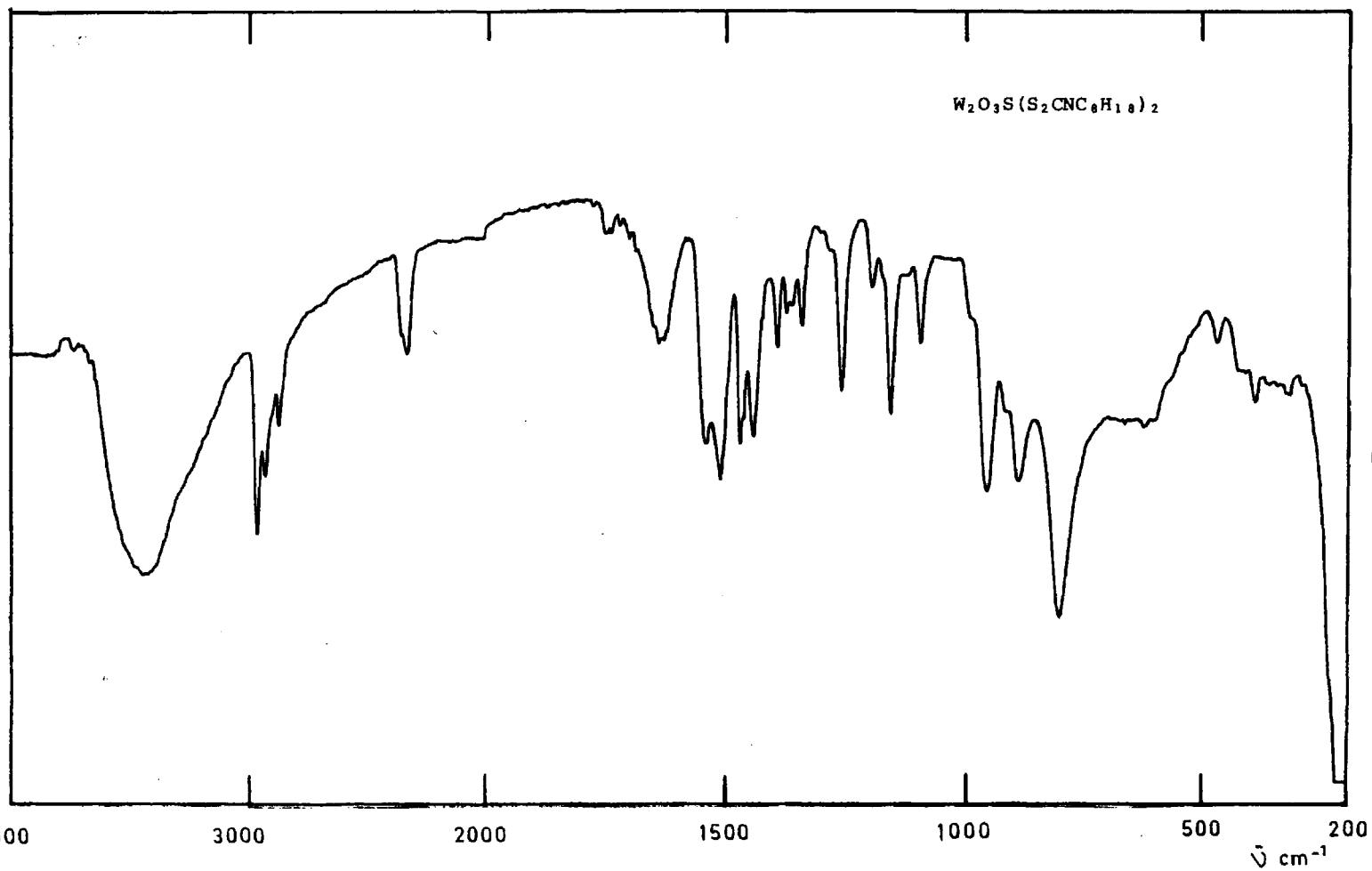


Fig. V.10.- Espectro infrarrojo.

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$W_2O_3(S_2CNC_6H_5)_4$	DMSO	712	14.044	61	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		585(h)	17.094	259	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		465	21.505	4.817	Transferencia de carga
		400	25.000	9.902	Transferencia de carga
		348(h)	28.735	23.325	Intralingando
		308	32.467	48.744	Intralingando
		268	37.313	36.021	Intralingando
$W_2O_4(S_2CNC_6H_5)_2$	DMSO	644(h)	15.527	98	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		570(h)	17.543	351	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		486	20.576	2.719	Transferencia de carga
		422	23.696	6.324	Transferencia de carga
		350(h)	28.571	10.816	Intralingando
		305(h)	32.786	21.223	Intralingando
		268	37.313	46.702	Intralingando
$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_5)_2$	DMSO	660(h)	15.151	121	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		555(h)	18.018	647	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		480	20.833	5.318	Transferencia de carga
		442(h)	22.624	7.063	Transferencia de carga
		422	23.696	8.792	Transferencia de carga
		347	28.818	14.354	Intralingando
		303(h)	33.003	24.703	Intralingando
		272	36.764	55.061	Intralingando
$W_2O_3S(S_2CNC_6H_5)_2$	DMSO	649(h)	15.408	177	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		575(h)	17.391	595	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		469	21.321	5.121	Transferencia de carga
		441(h)	22.675	4.645	Transferencia de carga
		426	23.474	9.716	Transferencia de carga
		350	28.571	16.024	Intralingando
		302(h)	33.112	29.783	Intralingando
		271	36.900	35.040	Intralingando



ultravioleta. Los correspondientes espectros electrónicos, se muestran en las figuras V-11 a V-14.

V.6. DTA, TG y DSC

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla V-5. Los correspondientes termogramas, se muestran en las figuras V-15 a V-18.

Discusión de resultados

El complejo de fórmula $W_2O_3(S_2CNC_8H_{18})_4$, asignada a partir de los análisis realizados, presenta un valor del momento magnético de $\mu = 0,61$ M.B., por lo que le asignamos una estructura dímera con acoplamiento de spines a través de un átomo de oxígeno puente.

El enlace W-O puente, se detecta en el espectro i.r. de este compuesto, por dos bandas que se manifiestan a unas frecuencias de 818 y 449 cm^{-1} y que corresponden a los modos de vibración antisimétrico y simétrico, respectivamente.

Otras bandas que se producen en el espectro i.r. de este dímero, son las correspondientes a la vibración de tensión del enlace C-N y C-S, que se registran, respectivamente, a 1.510 y a 1.057 cm^{-1} .

A 940 cm^{-1} , se presenta una banda que corresponde a la vibración de tensión del enlace W=O, y al igual que en todos los

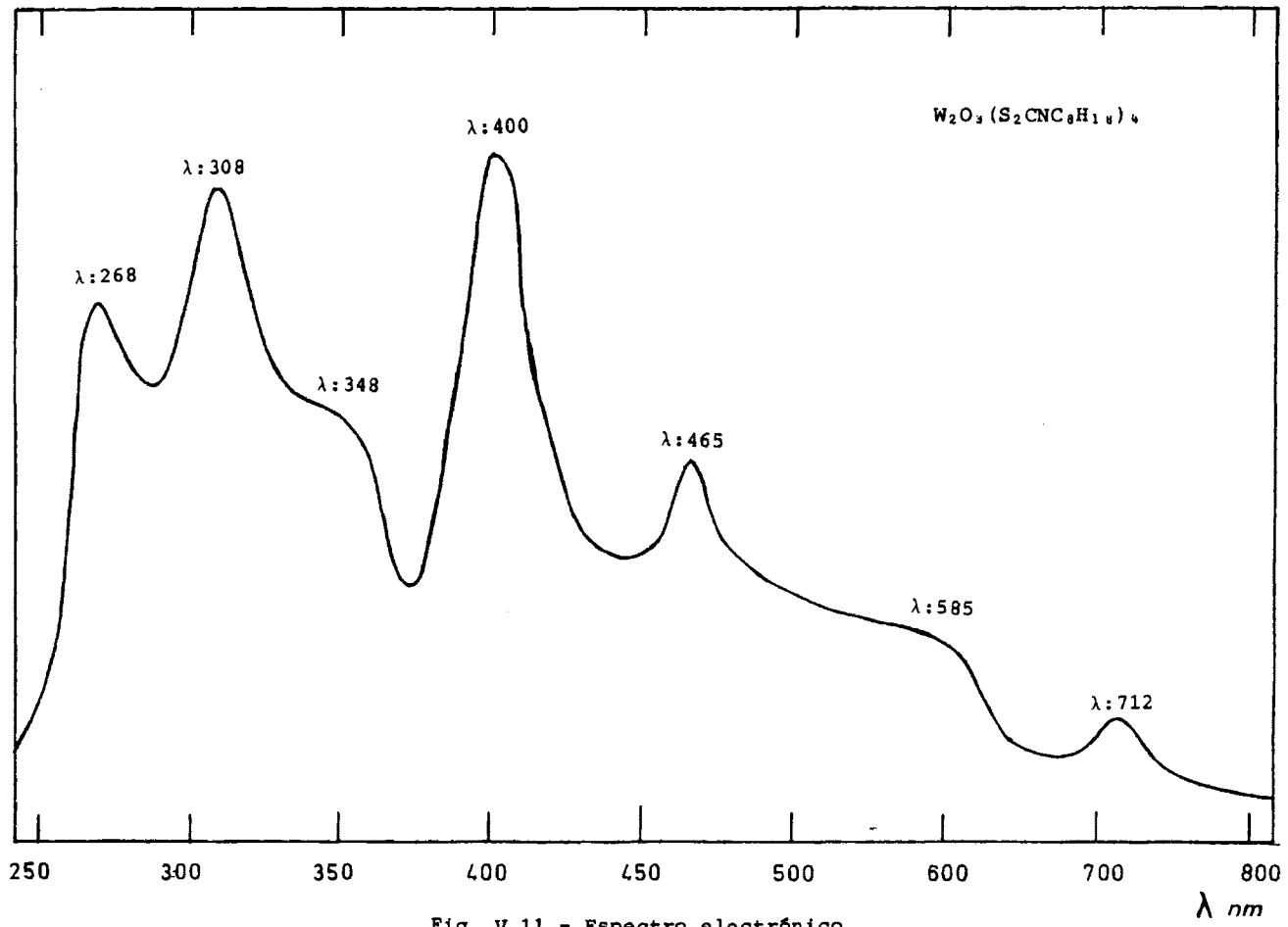


Fig. V.11.- Espectro electrónico.

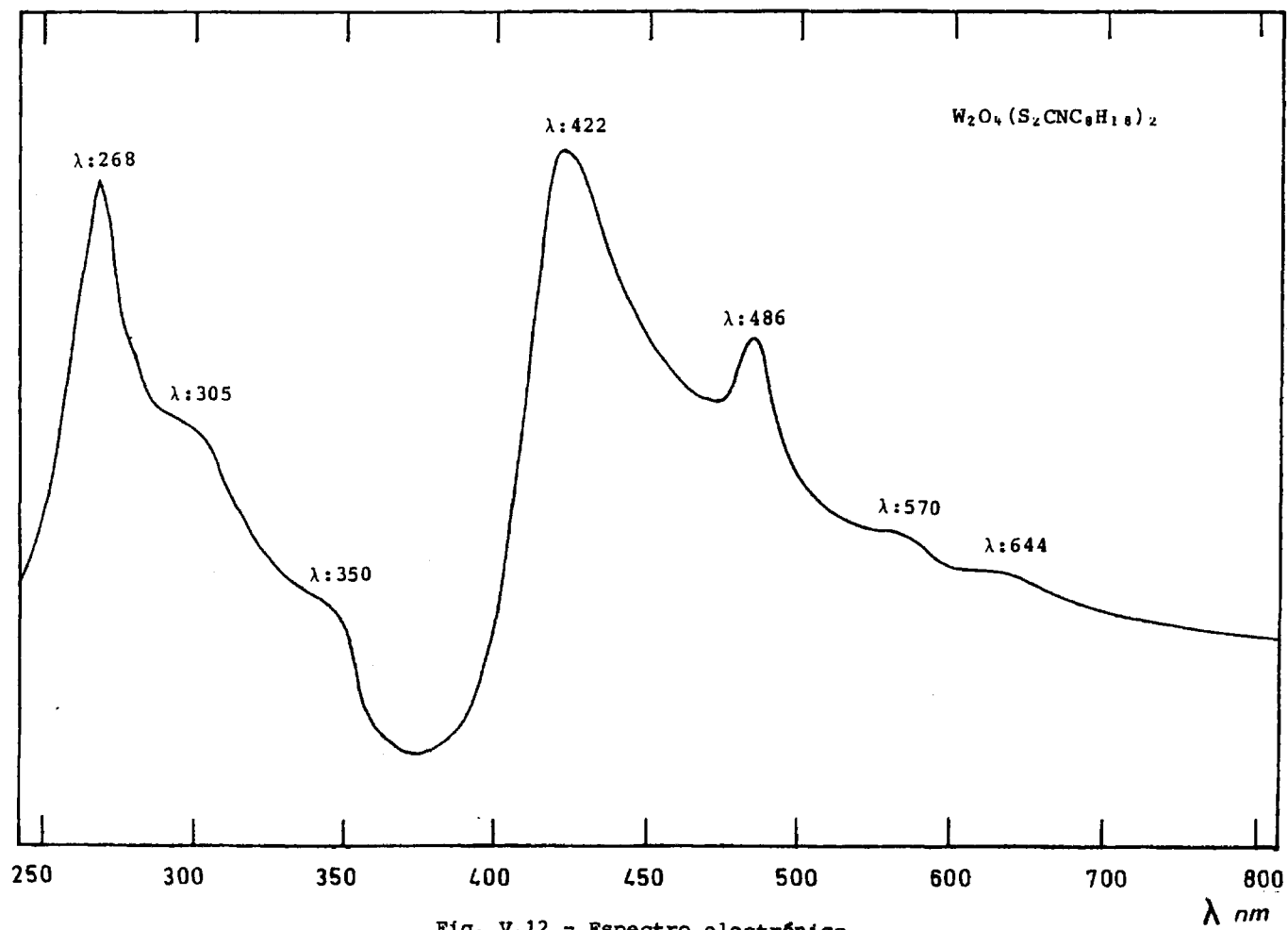


Fig. V.12.- Espectro electrónico.

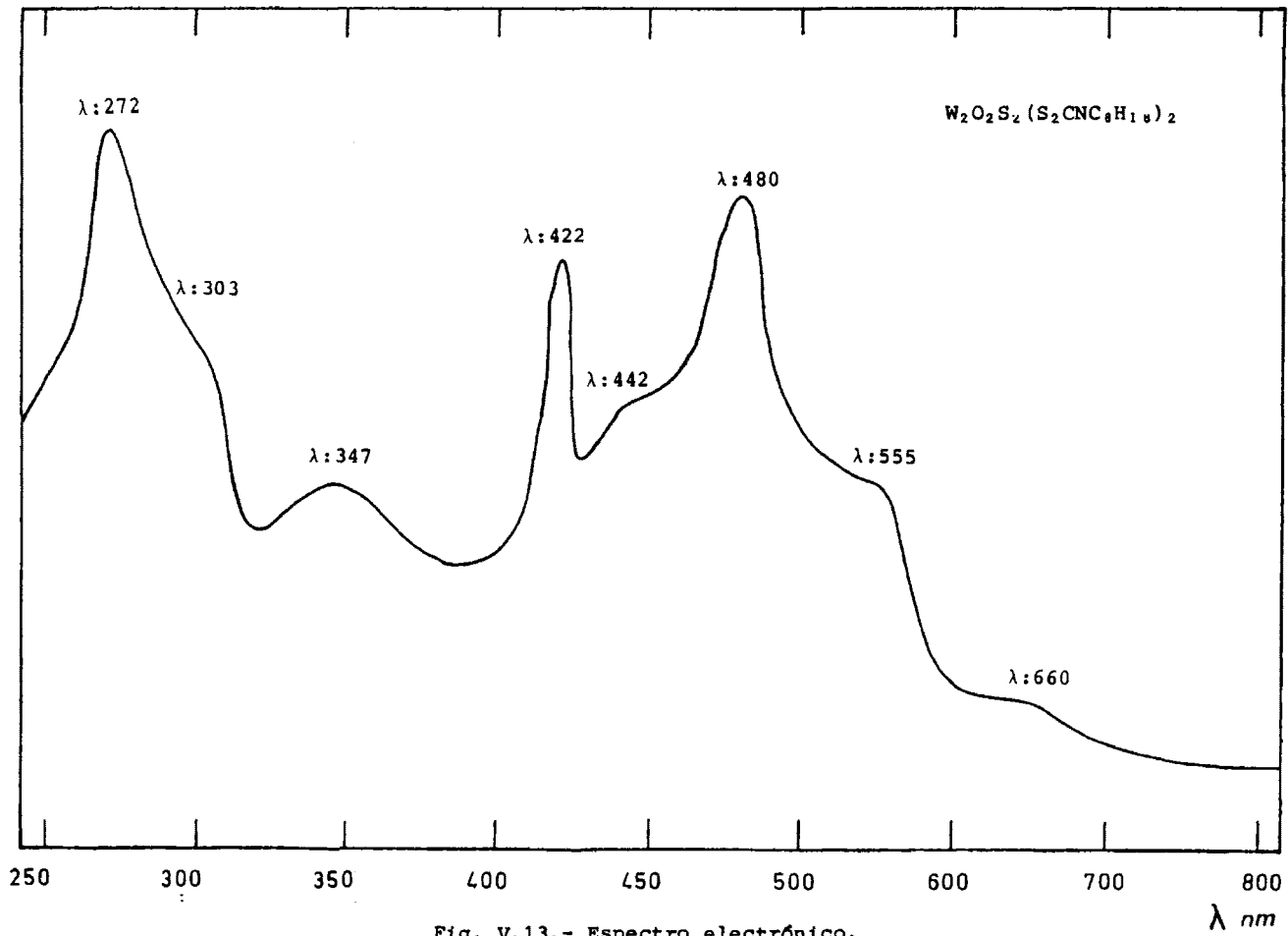


Fig. V.13.- Espectro electrónico.

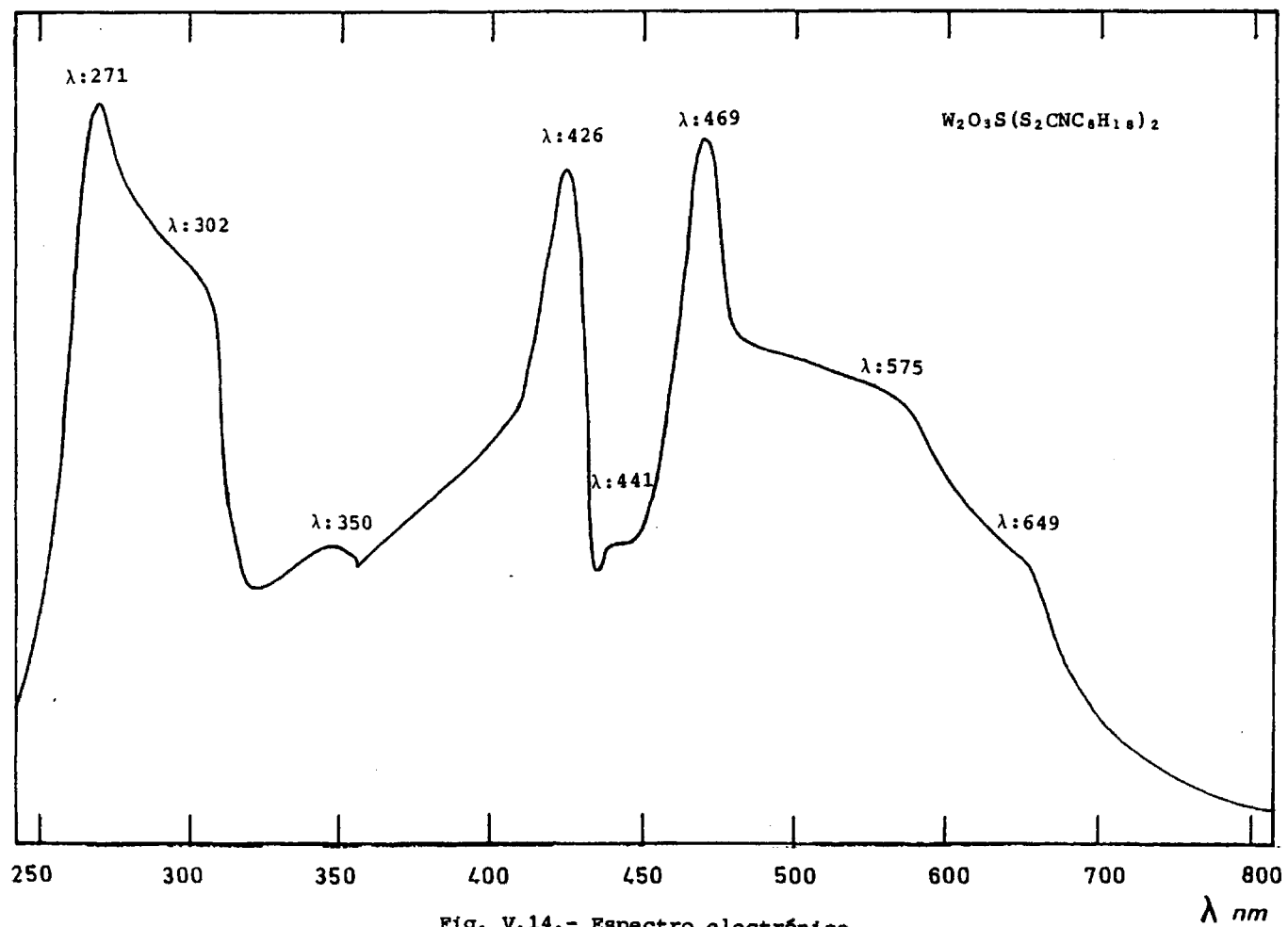


Fig. V.14.- Espectro electrónico.

- T A B L A V . 5 -

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_8H_{18})_4$	65-215°	Exotérmico	37,01	36,85	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	240-325°	Exotérmico	29,89	29,95	$W_2O_3S_4$
	350-475°	Exotérmico	11,76	11,55	$W_2O_3S_2$
	495-510°	Exotérmico	3,33	3,40	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_8H_{18})_2$	55-270°	Exotérmico	27,14	27,01	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	310-395°	Exotérmico	18,95	18,81	$W_2O_4S_2$
	425-505°	Exotérmico	6,45	6,62	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{18})_2$	85-125°	Exotérmico	13,07	13,19	$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_9)_2$
	175-245°	Exotérmico	15,04	15,20	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	280-370°	Exotérmico	18,01	17,85	$W_2O_2S_4$
	400-460°	Exotérmico	12,12	12,19	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_8H_{18})_2$	60-180°	Exotérmico	13,31	13,39	$W_2O_3S(S_2CNC_4H_9)_2$
	205-275°	Exotérmico	15,36	15,49	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	300-350°	Exotérmico	18,47	18,32	$W_2O_3S_3$
	365-460°	Exotérmico	9,37	9,45	WO_3

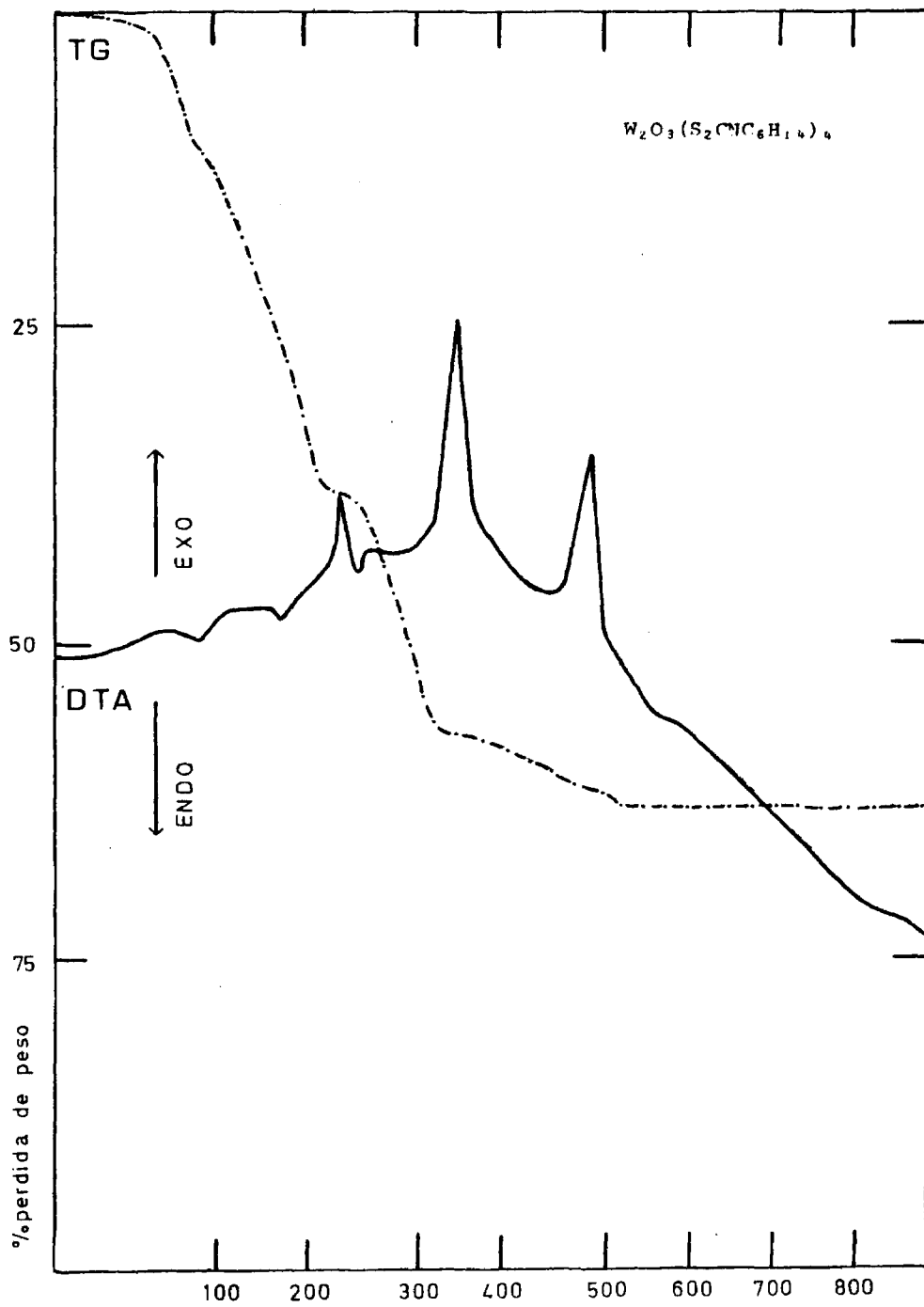


Fig. V.15.- DTA y TG.

°C

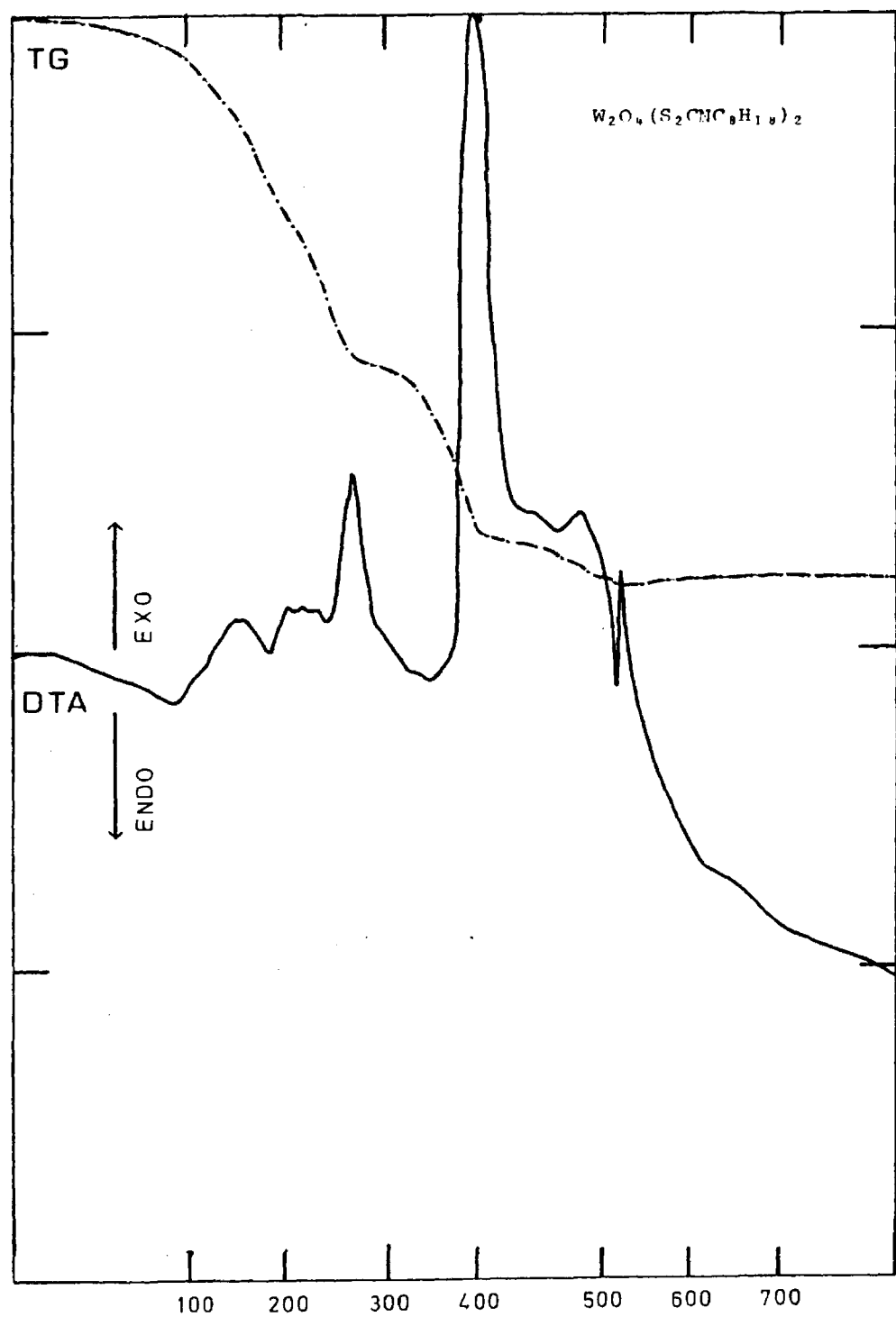


Fig. V.16.- DTA y TG.

°C

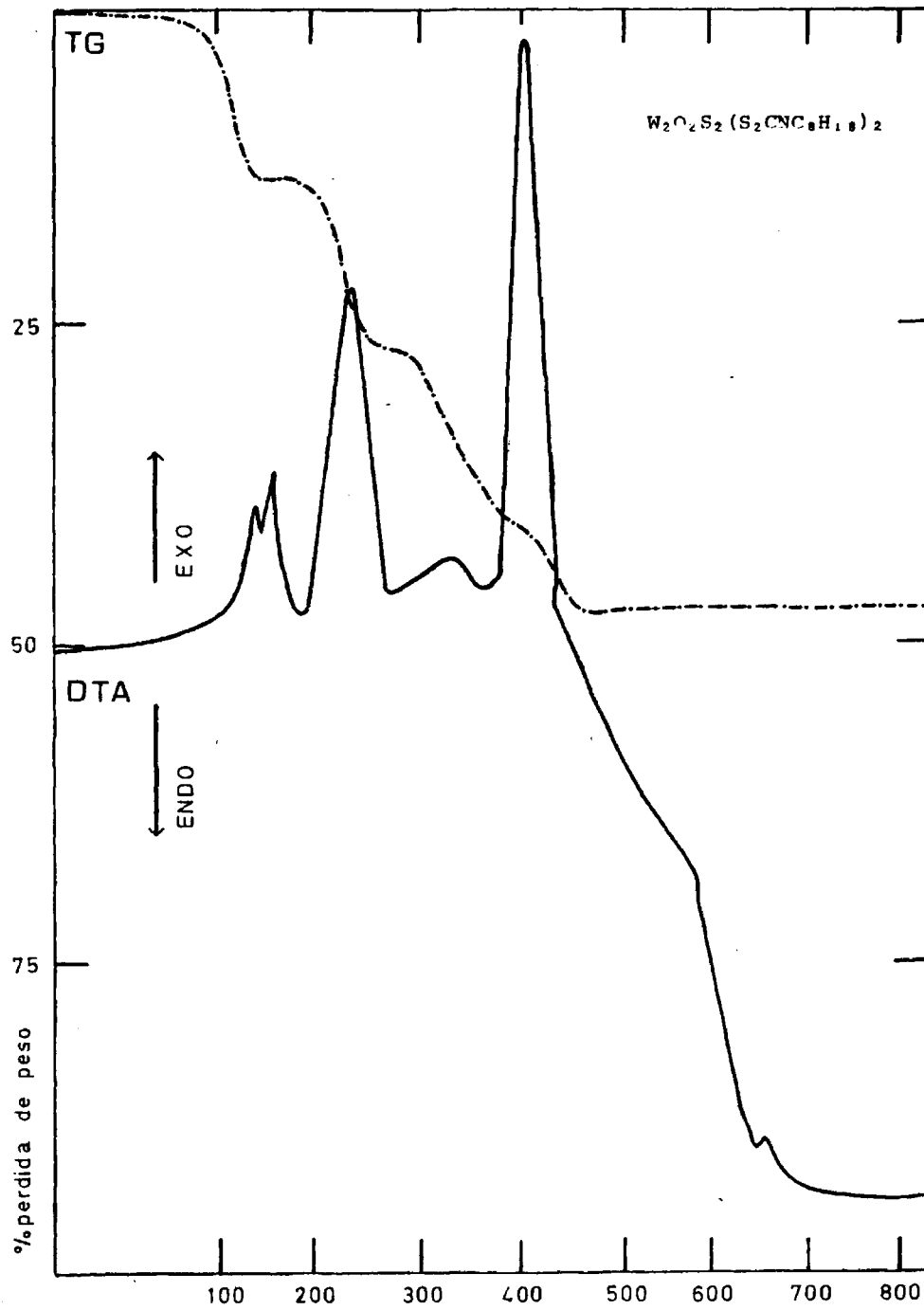


Fig. V.17.- DTA y TG.

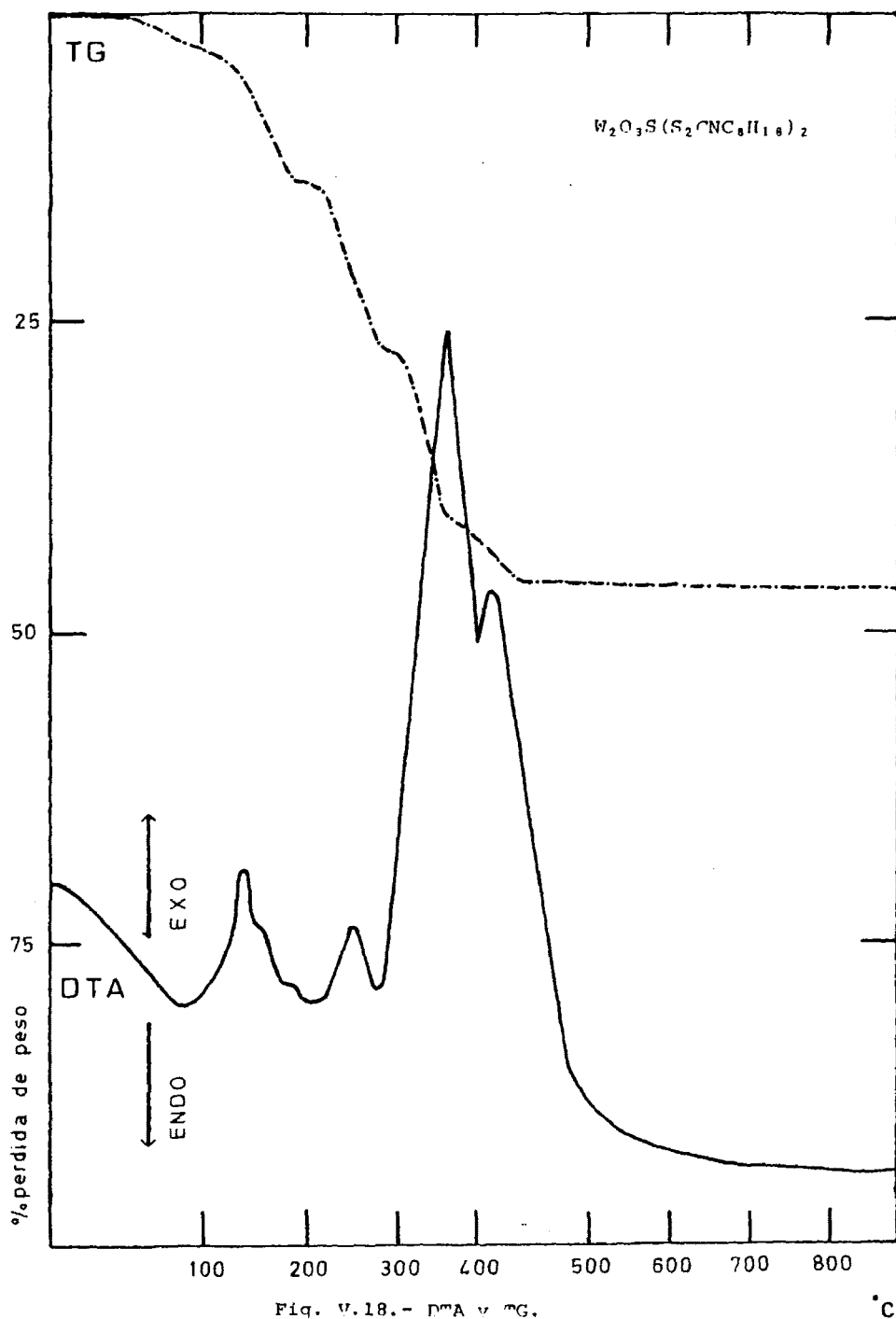


Fig. V.18.- DTA y TG.

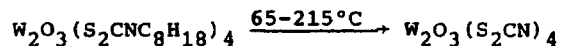
°C

complejos con fórmula similar, estudiados en esta memoria, atribuimos una disposición cis para los dos enlaces W=O presentes en la estructura del complejo dímero de fórmula $W_2O_3(S_2CNC_8H_{18})_4$.

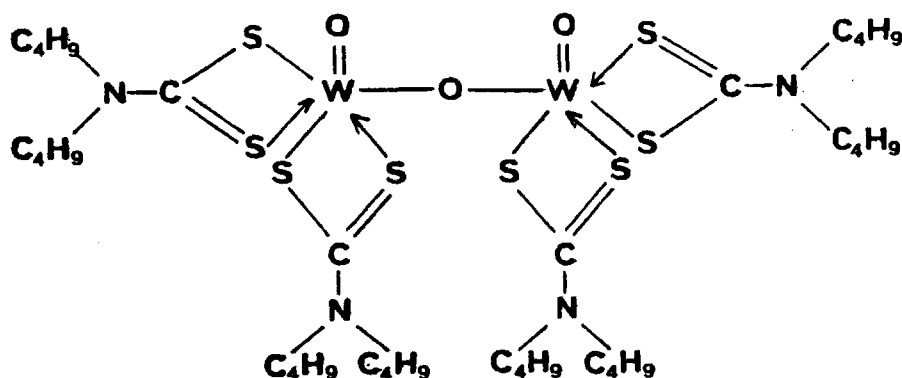
El espectro electrónico de este compuesto, muestra en zona visible, una banda a 712 nm, un hombro a 585 nm y dos bandas más a 465 y 400 nm, que las asignamos respectivamente a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ y las dos restantes a transiciones de transferencia de carga.

En zona ultravioleta, se manifiesta un hombro a 348 nm. y dos bandas a 308 y 268 nm que las atribuimos a transiciones intraligando.

El DTA, TG y DSC de este compuesto presenta en un primer paso la pérdida de todos los radicales isobutilo entre 65°C-215°C, según el siguiente proceso:



Asignamos pues, una estructura dímica de estequiometría 2:1 e índice de coordinación 6, para el complejo estudiado.



El complejo de fórmula asignada $W_2O_4(S_2CNC_8H_{18})_2$ y estequiometría 1:1, presenta un valor del momento magnético de 0,16 M.B., lo que nos hace suponer, al igual que ocurre en los complejos de fórmula similar $W_2O_4LL_2$, estudiados en esta memoria, la presencia de especies dimeras de W(V), con apareamiento de spines entre los dos átomos de W, a través de un enlace metal-metal, en el enlace puente $\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ W \\ \diagup \\ O \end{matrix}$.

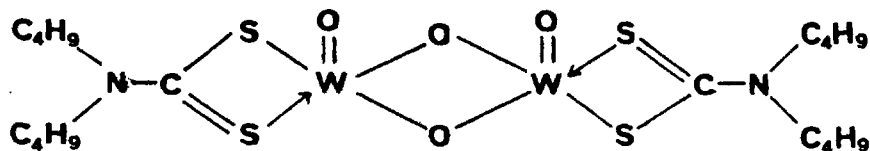
Este complejo presenta en su espectro i.r., una banda a 943 cm^{-1} , que atribuimos al modo de vibración simétrica del enlace $W=O$, y dos bandas a 816 y 442 cm^{-1} , atribuibles a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica de un enlace $W-O$ puente. Otras bandas que se manifiestan en el espectro i.r., son las correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces $C-N$ (1.508 cm^{-1}) y $C-S$ (1.056 cm^{-1}).

El espectro electrónico, muestra en zona visible, dos hombros a 644 y 570 nm, que los asignamos a transiciones del tipo: ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente. Las dos bandas que aparecen a 486 y 422 nm, las atribuimos a transferencia de carga.

Tres transiciones que aparecen en zona ultravioleta a 350(h), 305(h) y 268 nm, las atribuimos a transiciones intraligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, respectivamente.

El estudio por DTA, TG y DSC, presenta un primer proceso exotérmico entre 55-270° C, que corresponde a la pérdida de los radicales isobutil, a diferencia con el complejo de fórmula similar, pero usando como ligando di-isopropil dtc, W_2O_4 (di-isopropil dtc)₂, el cual perdía los radicales isopropilo en dos pasos. A continuación, se da la combustión total, obteniéndose finalmente WO_3 a 505°C.

La estructura de este complejo, en concordancia con los datos analíticos, resulta ser:



El complejo de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{18})_2$, al realizar los análisis, presenta un bajo valor de momento magnético: $\mu = 0,04$ M.B. Al ser la especie prácticamente diamagnética, se puede predecir una estructura dímera para este complejo. El acoplamiento de spines se puede realizar a través de un enlace directo metal-metal, como ocurrió en el caso de los complejos dímeros de fórmula $W_2O_4L_2$ con puente díoxo $W \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{smallmatrix} W$, o bien a través de los átomos de azufre puente $W \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \diagup \\ S \end{smallmatrix} W$, lo cual favorecería el acoplamiento de spines.

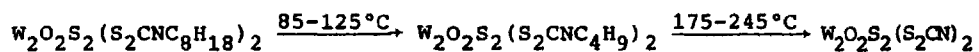
En el espectro i.r. de este complejo, se manifiestan dos bandas a 470 y 370 cm^{-1} , que atribuimos a la vibración de tensión antisimétrica y simétrica del enlace W-S puente. Otra banda que asignamos al modo de vibración simétrico del enlace W=O, se registra a 947 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, se detectan a 1.508 y a 1.055 cm^{-1} , respectivamente.

El espectro electrónico presenta dos hombros en zona visible a 660 y 555 nm, que atribuimos a transiciones d-d, del tipo $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$, y $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$, respectivamente. Otras tres transiciones se registran en la misma zona a 480, 442(h) y 422 nm. que las asignamos a transferencia de carga.

En zona ultravioleta, aparecen tres transiciones a 347, 303(h) y 272 nm, que corresponden a transiciones intraligando.

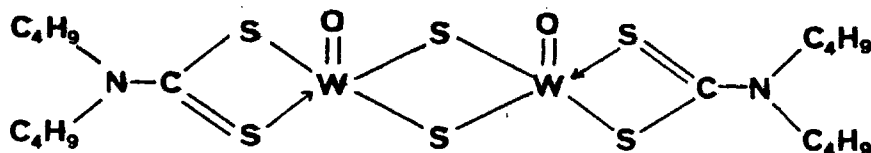
En el DTA, TG y DSC de este complejo, se aprecia la pérdida de los radicales isobutil, a través de dos procesos exotérmicos, que se producen entre 85-125°C y 175-245°C, respectivamen-

te.



Al final se produce la combustión de la materia orgánica, para formar WO_3 a $460^\circ C$.

Asignamos pues, una estructura dímera para este complejo, estequiometría 1:1 e índice de coordinación 5, que sería la siguiente:



El complejo de fórmula asignada $W_2O_3S(S_2CNC_8H_{18})_2$, estequiometría 1:1 y pentacoordinado, presenta un valor del momento magnético de 0,06 M.B., valor que al igual que en el complejo estudiado anteriormente, de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{18})_2$, es muy bajo, con lo cual le asignamos una estructura dímera con acoplamiento de spines a través de los átomos del puente $W \begin{smallmatrix} O \\ S \end{smallmatrix} W$, o bien, mediante un enlace directo metal-metal.

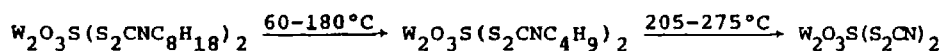
El espectro i.r. de este compuesto, registra cuatro bandas correspondientes a los enlaces puente W-S y W-O. La vibración de tensión simétrica y antisimétrica debidas al enlace W-S puente,

se manifiesta a 368 y 475 cm^{-1} y las correspondientes al enlace W-O puente, a 435 y 814 cm^{-1} .

Las bandas que asignamos a las vibraciones de tensión de los enlaces W=O terminal, C-N y C-S, se observan respectivamente a 945, a 1.506 y a 1.060 cm^{-1} .

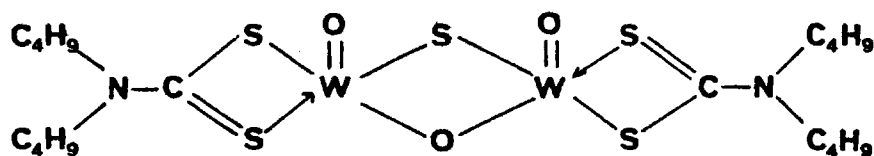
En el espectro electrónico, se registran en zona visible, cinco transiciones a 649(h), 575(h), 469, 441(h) y 426 nm. Las dos primeras las atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y las tres siguientes a transferencia de carga. En zona ultravioleta, aparecen tres bandas a 350, 302(h) y 271 nm, que las asignamos a transiciones intraligando del tipo $n + \pi^*$, $\pi + \pi^*$ y $n + \sigma^*$, respectivamente.

En el DTA, TG y DSC, se observa un primer paso en el cual se pierden dos radicales isobutil entre 60-180°C y en un segundo paso se pierden los dos radicales isobutil restantes, en el intervalo de 205-275°C, ambos procesos son exotérmicos, y responderían a la siguiente reacción:



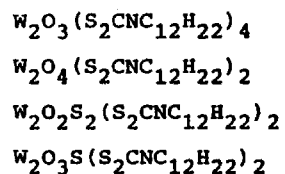
El proceso continúa hasta combustión total, obteniéndose WO_3 a una temperatura de 460°C.

Por todo ello, la estructura que asignamos a este compuesto y que se corresponde con los datos analíticos encontrados, es:



VI. Complejos de Wolframio (V) con Diciclo exil ditiocarbamato

Se han obtenido los siguientes complejos de Wolframio (V) con diciclo exil dtc.



VI.1. Obtenciones

VI.1.1. Diciclo exil ditiocarbamato potásico

Se disuelven 11 g. (0,2 moles) de KOH en 10 ml. de agua en caliente, se deja enfriar y una vez frío, se añaden 36 g. de diciclo exil amina. Se enfría al chorro y se añade gota a gota y enfriando al chorro de agua, 15 g. de S₂C. Durante esta operación, se efectúa una fuerte agitación y precipita un sólido que se separa por filtración a vacío y se disuelve en acetona.

Se deja en nevera 24 horas, y precipita un polvo de color amarillo pálido, que se separa por filtración y se deseca sobre P_2O_5 .

VI.1.2. $W_2O_3(S_2CNC_{12}H_{22})_4$

Se disuelven 1,65 g. (0,005 moles) de wolframato sódico en 30 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, para evitar la formación de polímeros. Se calienta a ebullición durante 10 minutos. A esta solución una vez fría, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se prepara otra disolución de 2,95 g. (0,01 moles) de dicitio-exil dte potásico en 40 ml. de etanol. Esta disolución la mezclamos con la de wolframato preparada anteriormente. La solución resultante se acidula con ácido acético 2N gota a gota y agitando continuamente hasta pH=5. La solución se vuelve morada y precipita un sólido de igual color, el cual se separa por filtración a vacío y se lava con una mezcla de agua-etanol (50%), a ebullición varias veces.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío, obteniéndose un polvo morado que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 55%.

VI.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_{12}H_{22})_2$

Se prepara una disolución de 3,3 g. (0,01 moles) de wol

framato sódico en 40 ml. de agua, se le añade NaOH 0,1N hasta que $pH=8-9$, y se calienta a ebullición durante 10 minutos, una vez fría esta disolución, le añadimos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se disuelven 2,95 g. (0,01 moles) de di-ciclo-exil dte potásico en 35 ml. de etanol. Se juntan ambas disoluciones y la solución final presenta una coloración amarillenta, sobre la cual se agrega HCl 2N gota a gota y con agitación - hasta $pH=2$, obteniéndose un precipitado de color morado, que se separa por filtración a vacío.

Se lava el sólido obtenido, con una mezcla de agua-etanol al 50% en caliente y se filtra a vacío, obteniéndose un sólido de color morado que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 70%.

VI.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$

Se prepara una disolución de 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 35 ml. de agua, a la cual le añadimos NaOH 0,1N hasta $pH=8-9$. Calentamos a ebullición durante 10 minutos y se deja enfriar.

Por otro lado, se disuelven 2,95 g. (0,01 moles) de di-ciclo-exil dte potásico en 40 ml. de etanol. Se mezcla con la disolución anterior, y la solución resultante se hace reaccionar con corriente de SH_2 durante 30 minutos, enfriando exteriormente

con baño de hielo.

La solución toma color marrón y se guarda en nevera durante 48 horas, al cabo de las cuales, se añade gota a gota ácido acético 2N hasta pH=4-5, con agitación continua, y precipita un sólido de color marrón. Se filtra a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50% en caliente y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 76%.

VI.1.5. $W_2O_3S(S_2CNC_{12}H_{22})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua y le adicionamos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos.

A esta disolución, una vez fría, le añadimos HCl 2N gota a gota hasta pH=4, a continuación, se pasa corriente de SH_2 durante 30 minutos en baño de hielo. Se deja reposar en nevera durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo, se le adiciona una solución de 2,95 g. (0,01 moles) de diciclo exil dte potásico disuelto en 30 ml. de etanol. La mezcla así obtenida, se acidula con ácido acético 2N hasta pH=4-5. Se obtiene un precipitado de color marrón, el cual se aísla por filtración a vacío. Se lava repetidas veces con mezcla de agua-etanol al 50%.

El residuo se filtra a vacío y en caliente, y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 75%.

VI.2. Análisis

Los análisis realizados por los métodos descritos anteriormente para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla VI-1.

La recta de calibrado obtenida en el análisis espectrofotométrico por Absorción Atómica del Wolframio, corresponde a la ecuación:

$$Y = 0,00025 X + 0,00124$$

y que se representa en la figura VI-1. Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica se muestran en las figuras VI-2 a VI-5.

VI.3. Momentos magnéticos

La medida de susceptibilidades magnéticas por el método de Gouy para estos complejos, da los resultados que se muestran en la Tabla VI-2.

VI.4. Espectros Infrarrojos

Los espectros i.r., registrados por la técnica de la pastilla de KBr en estado sólido, se muestran en las figuras VI-7 a VI-10, y las asignaciones de bandas en la Tabla VI-3.

= T = A = B = L = A = VI = 1 =

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_{12}H_{22})_4$	43,33	6,11	3,88	17,77	25,55	43,62	6,02	3,92	17,62	25,57
$W_2O_4(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	33,05	4,66	2,96	13,55	38,98	33,09	4,61	2,99	13,40	39,21
$W_2O_2S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	31,96	4,50	2,86	19,67	37,70	32,07	4,43	2,91	19,52	37,81
$W_2O_3S(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	32,50	4,58	2,91	16,66	38,33	32,56	4,50	2,85	16,79	38,24

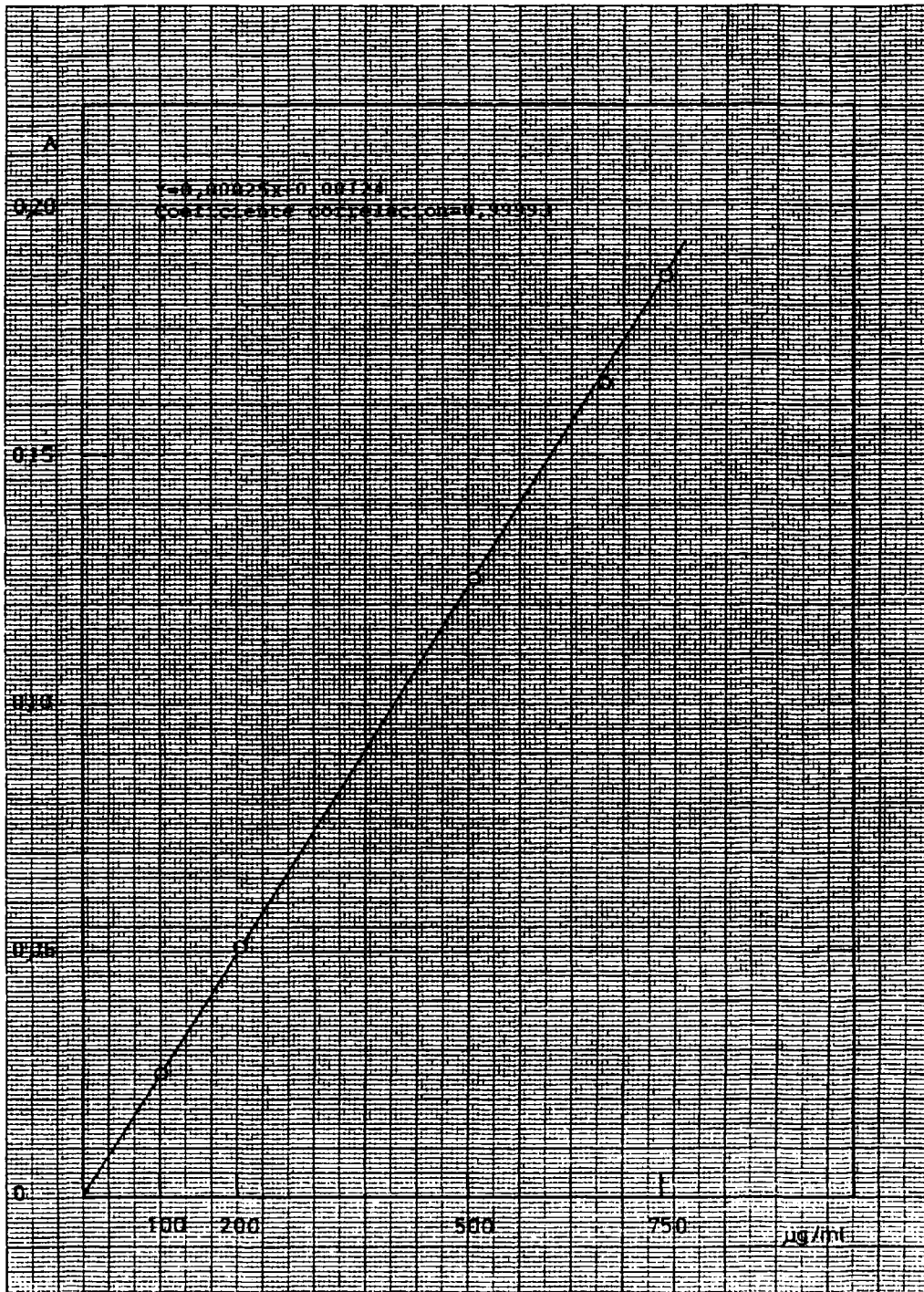


Fig. VI.1.- Recta de calibrado

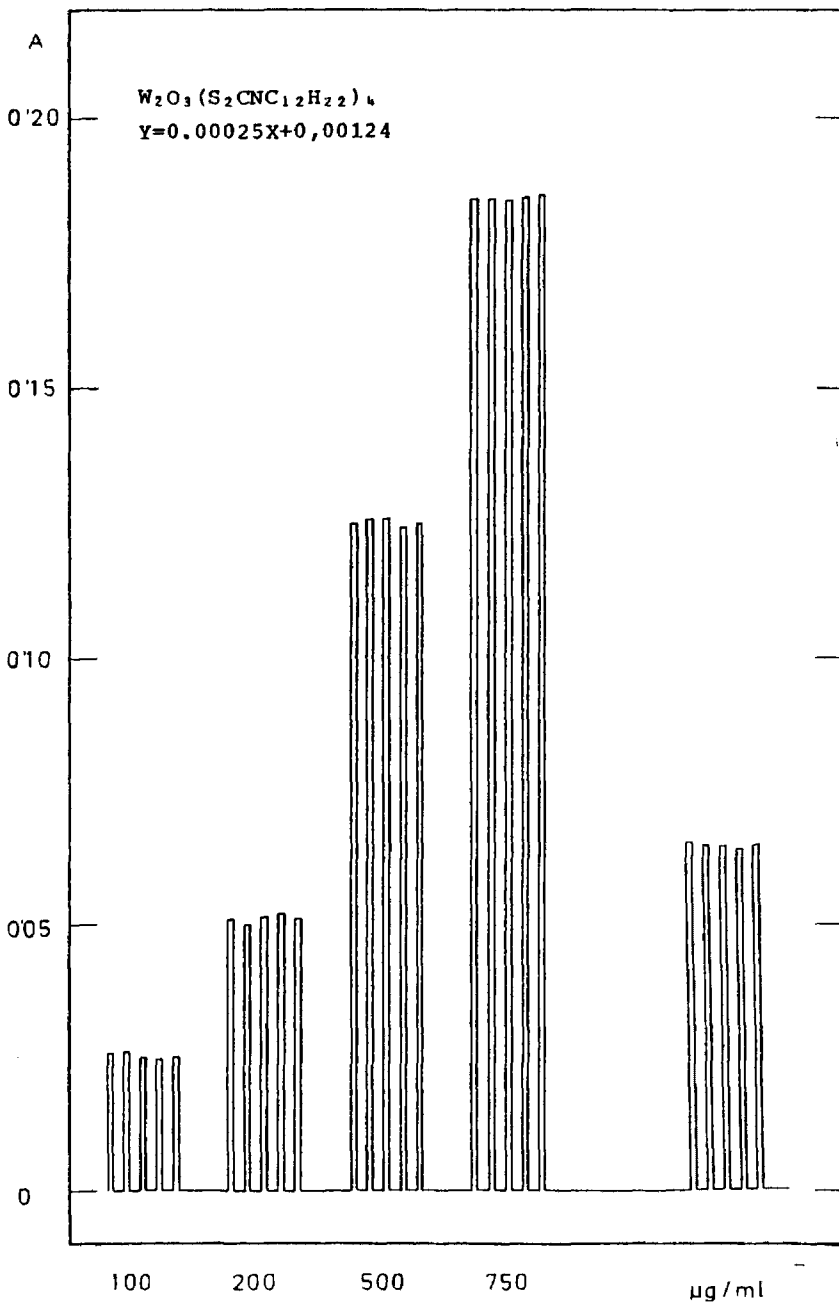


Fig. VI.2.- Análisis de Wolframio.

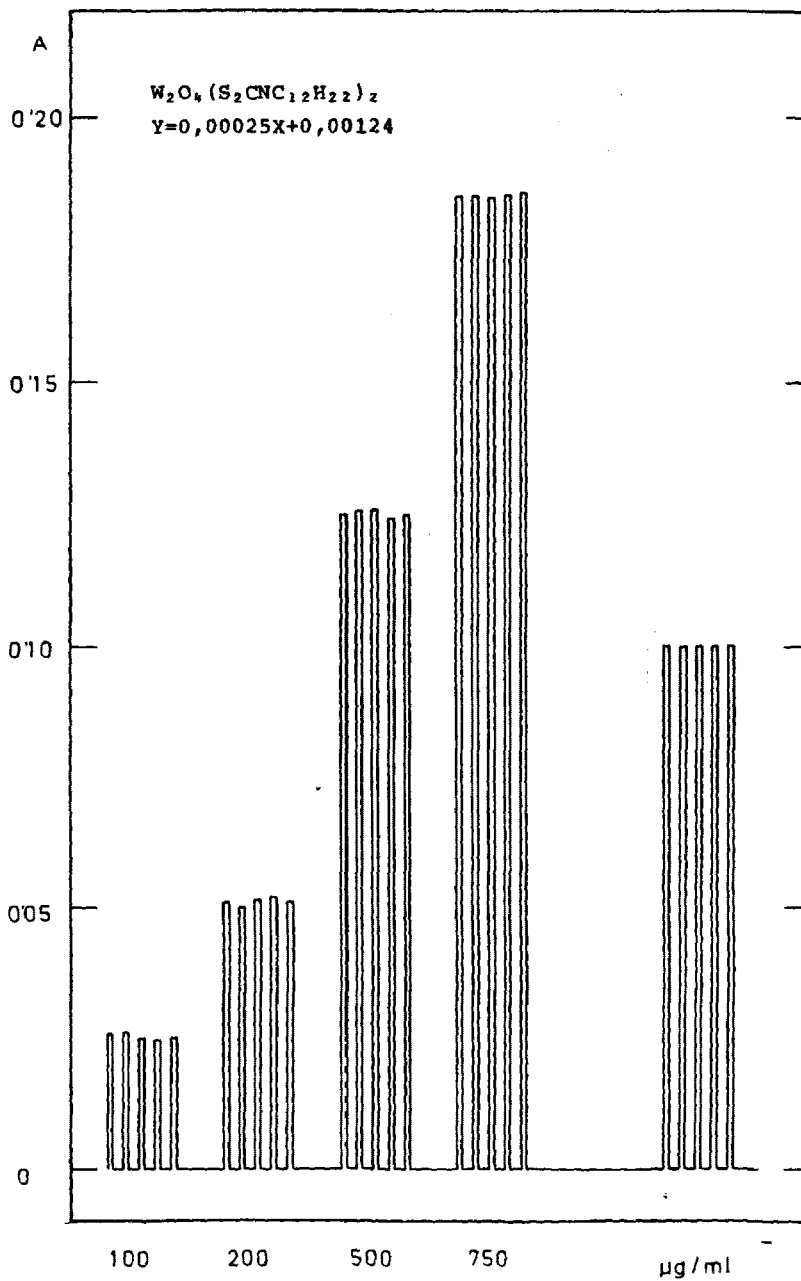


Fig. VI.3.- Análisis de Wolframio.

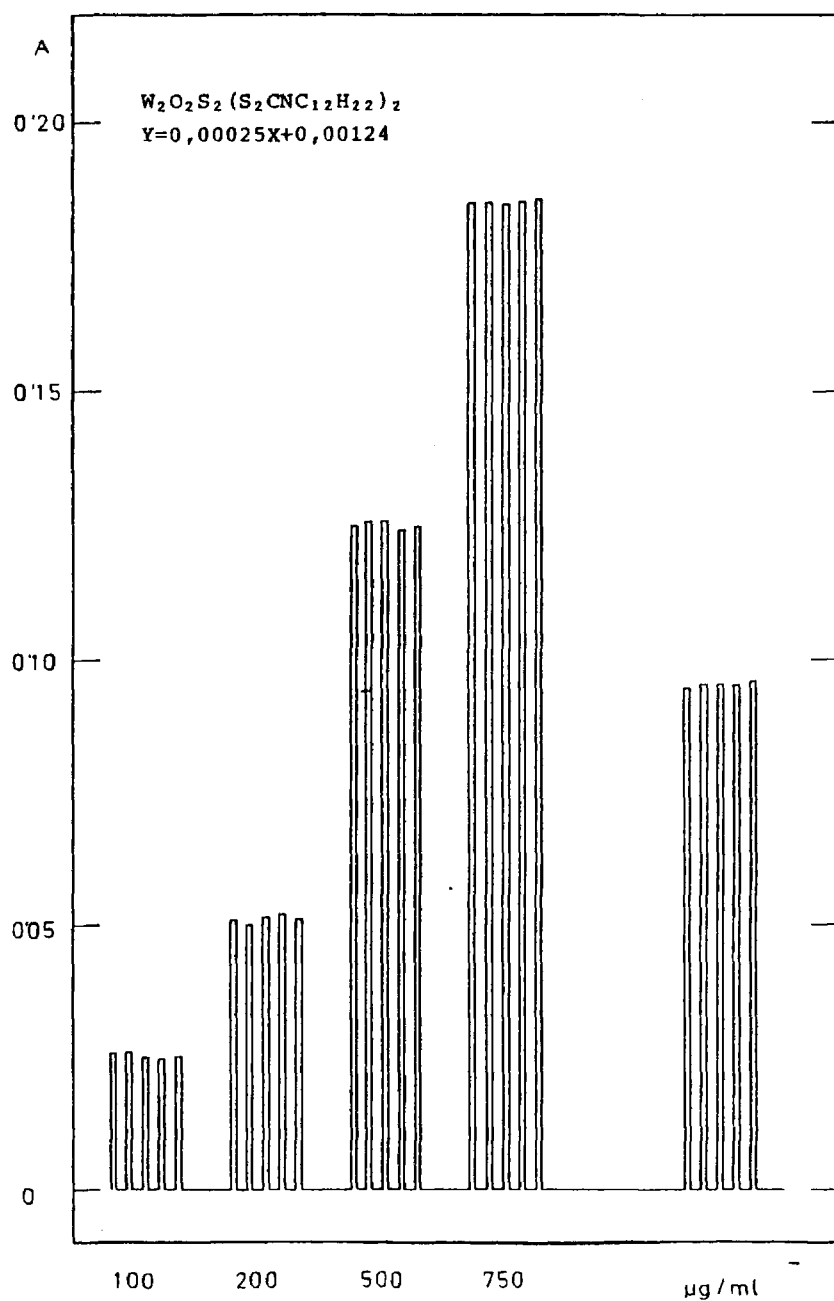


Fig. VI.4.- Análisis de Wolframio.

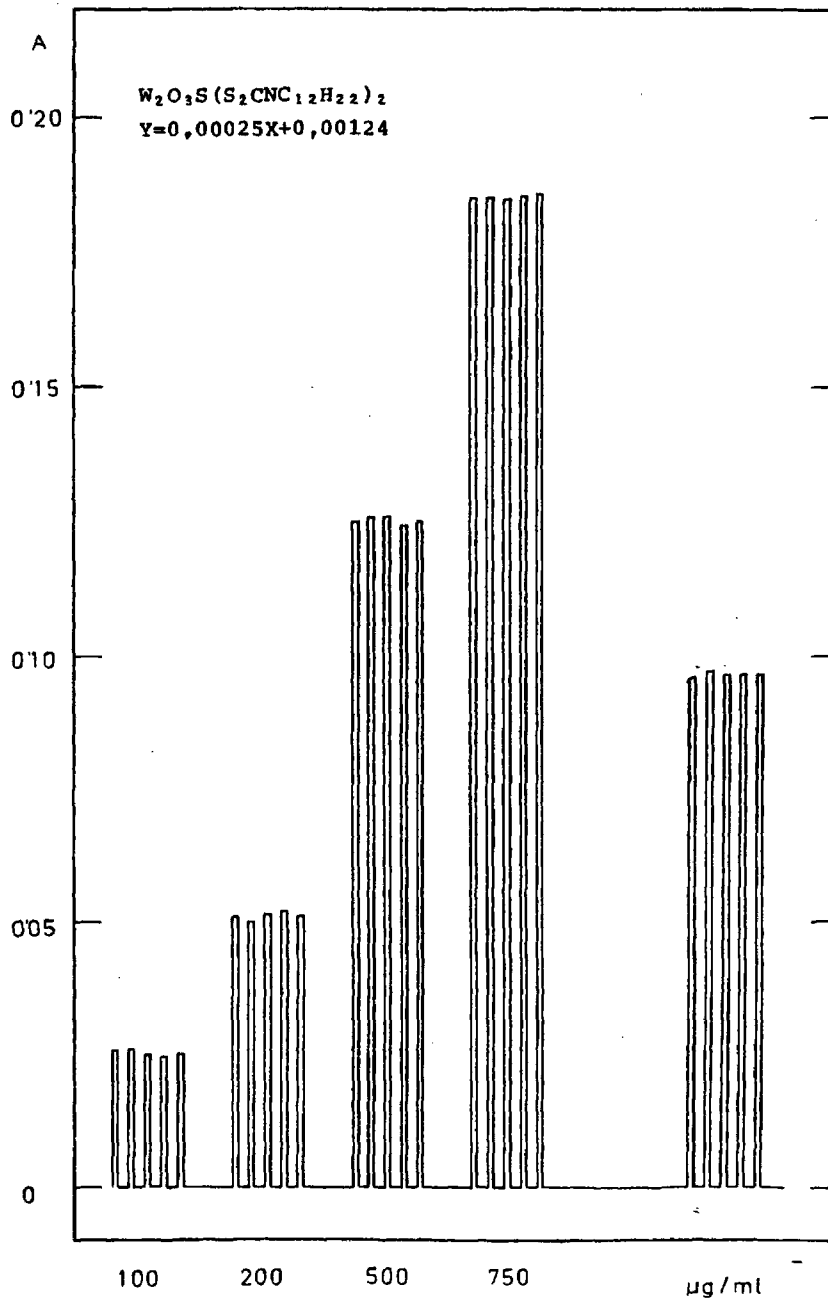


Fig. VI.5.- Análisis de Wolframio.

T_A_B_L_A_VI_2

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi'_M \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC _{1,2} H _{2,2}) ₄	21	2,0	-0,347222	-500	202	0,49
	21	2,2	-0,393750	-567	135	0,40
	21	2,4	-0,423611	-610	92	0,33
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC _{1,2} H _{2,2}) ₂	21	2,0	-0,377119	-356	1	0,04
	21	2,2	-0,381356	-359	-3	Diamagnético
	21	2,4	-0,382415	-361	-4	Diamagnético
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC _{1,2} H _{2,2}) ₂	22	2,0	-0,392418	-383	-6	Diamagnético
	22	2,2	-0,394467	-385	-8	Diamagnético
	22	2,4	-0,397541	-388	-11	Diamagnético
W ₂ O ₃ S (S ₂ CNC _{1,2} H _{2,2}) ₂	22	2,0	-0,382292	-367	0,1	0,01
	22	2,2	-0,389583	-374	-7	Diamagnético
	22	2,4	-0,392708	-377	-10	Diamagnético

T A B L E VI.3

		$W_2O_3(S_2CNC_{12}H_{22})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_{12}H_{22})_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1458	1471	1460	1450
ν	C-S (cm^{-1})	1133	1131	1128	1139
ν_s	W=O (cm^{-1})	936	937	943	940
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	824	821	—	824
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	454	451	—	448
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	476	479
ν_s	W-S _p (cm^{-1})	—	—	375	376

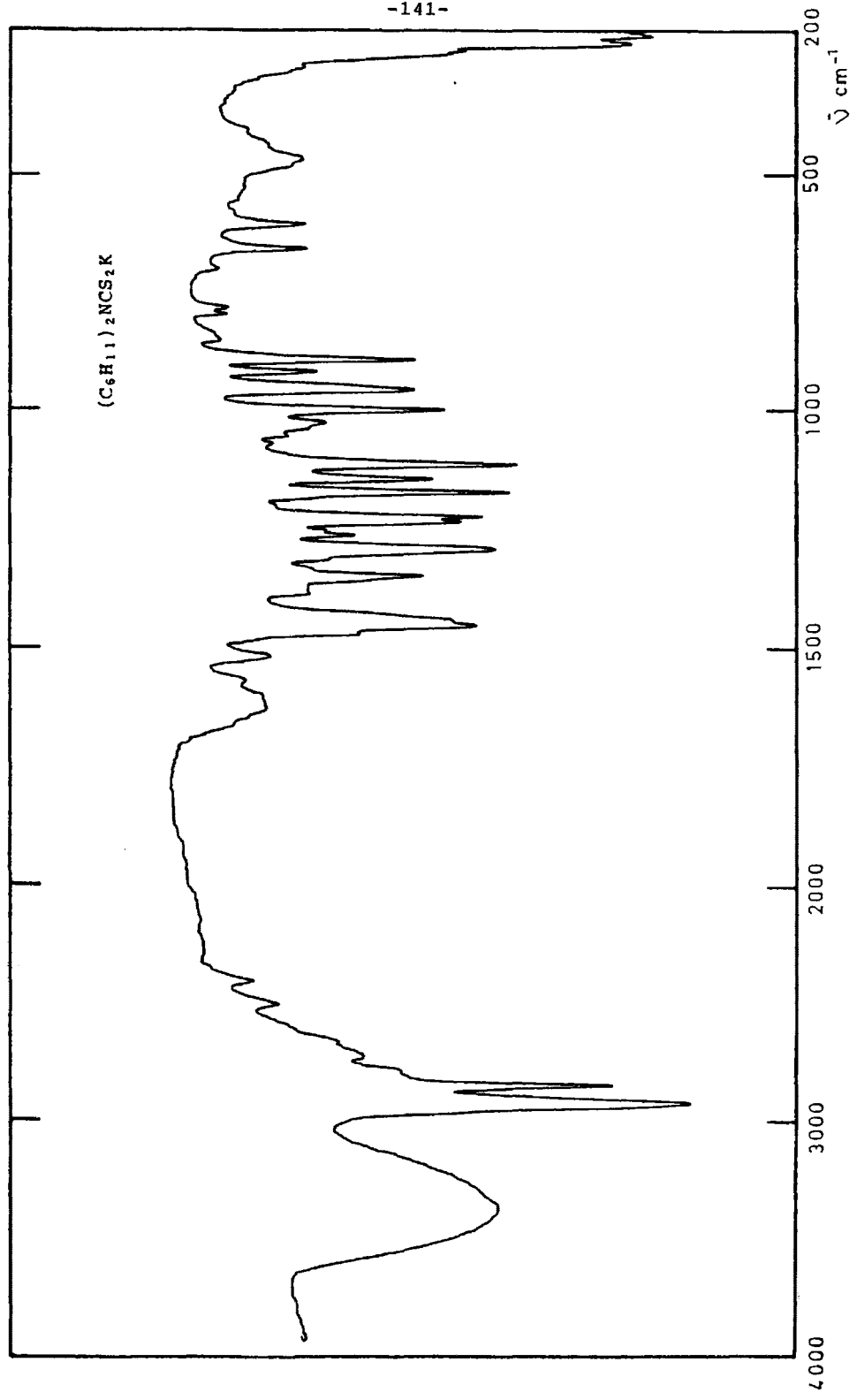


Fig. VI.6.- Espectro infrarrojo.

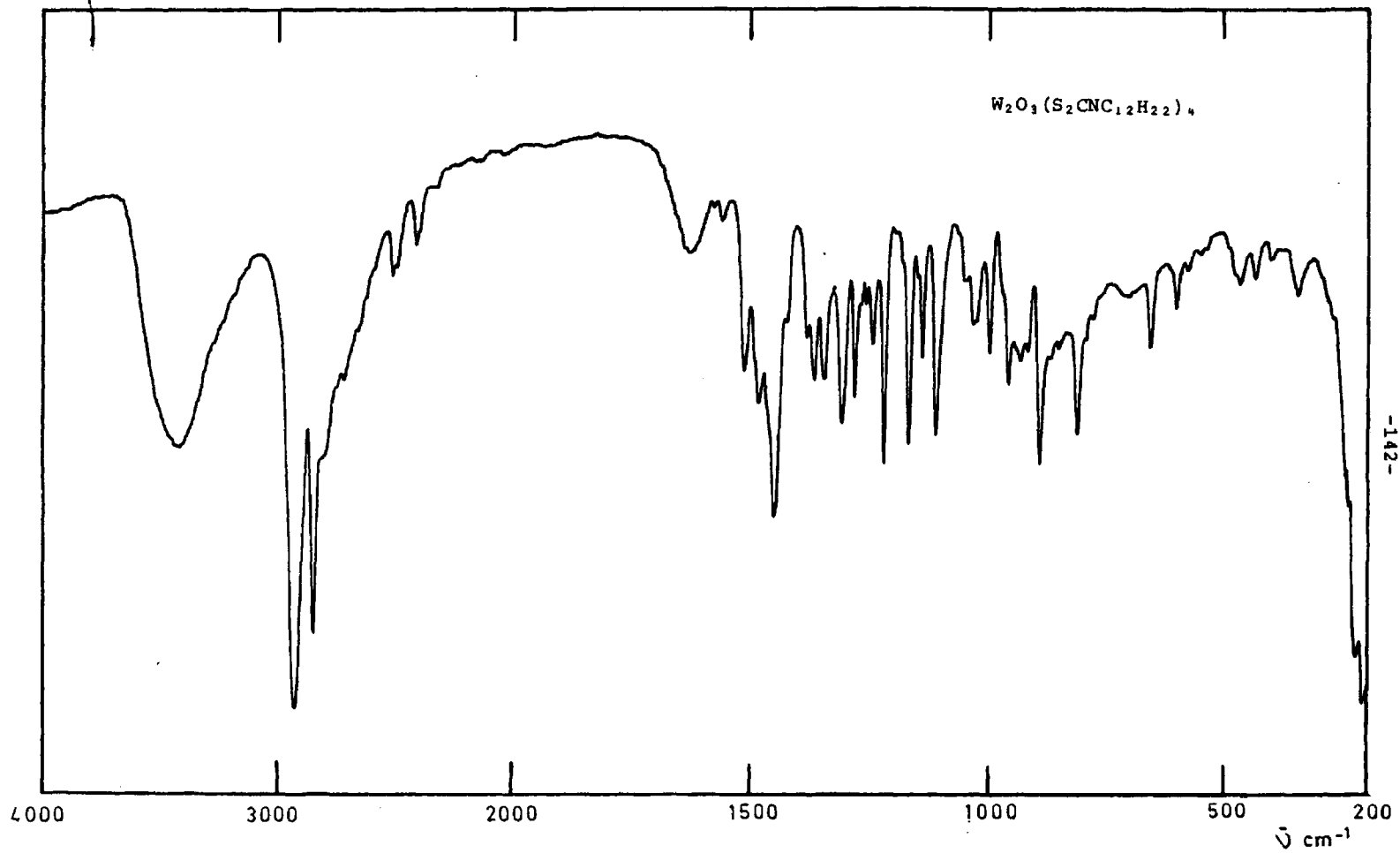


Fig. VI.7.- Espectro infrarrojo.

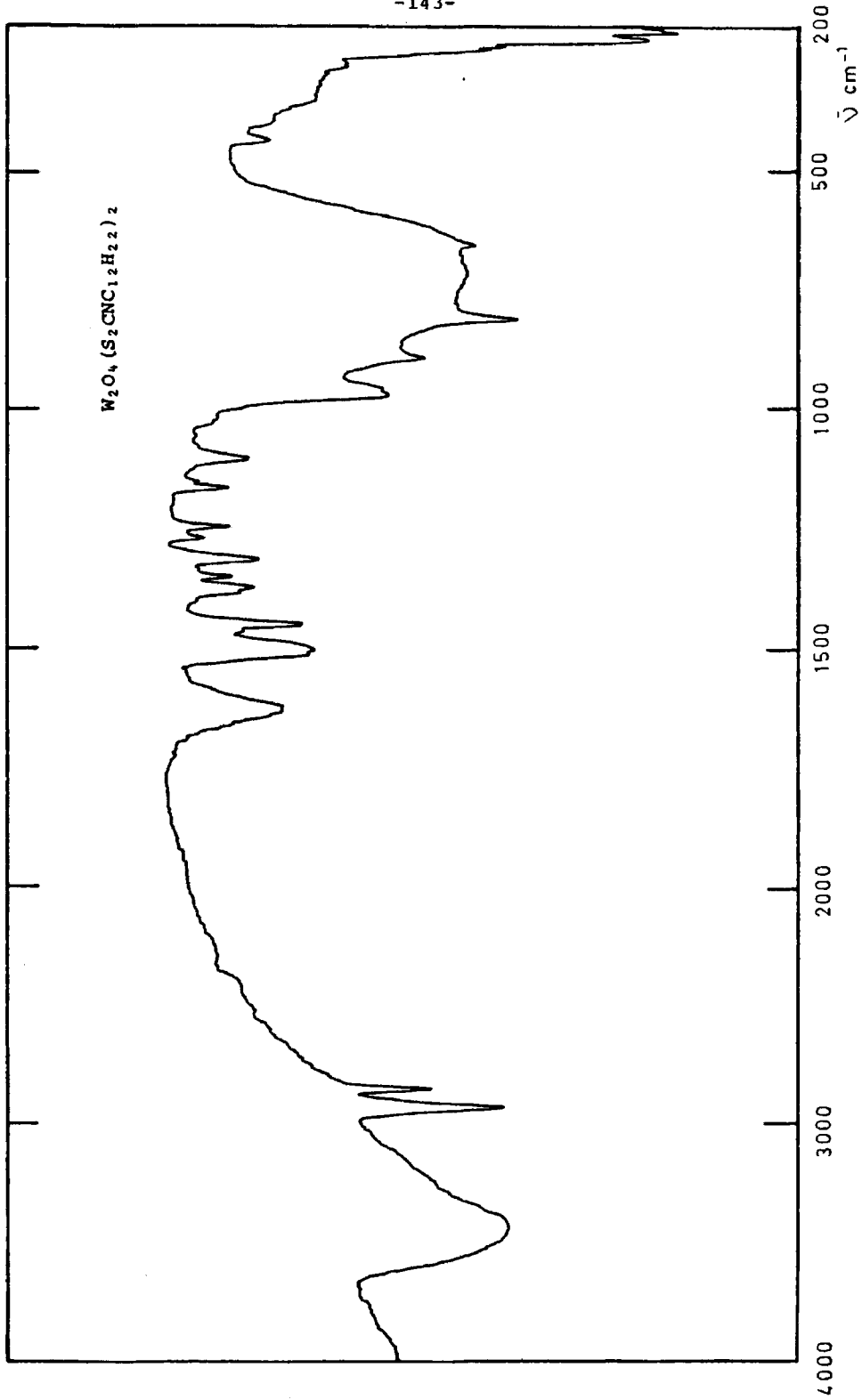


Fig. VI.8.- Espectro infrarrojo.

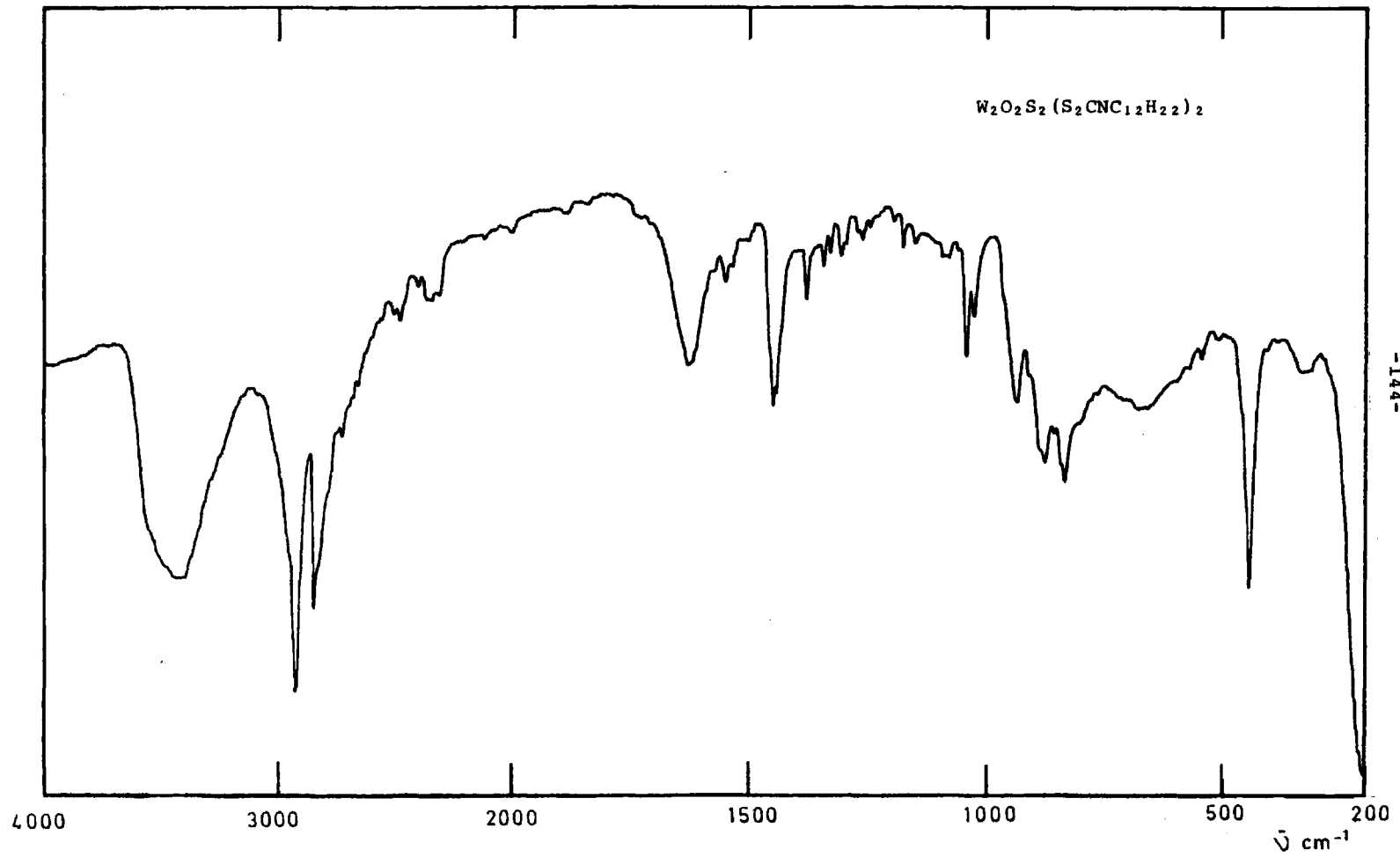


Fig. VI.9.- Espectro infrarrojo.

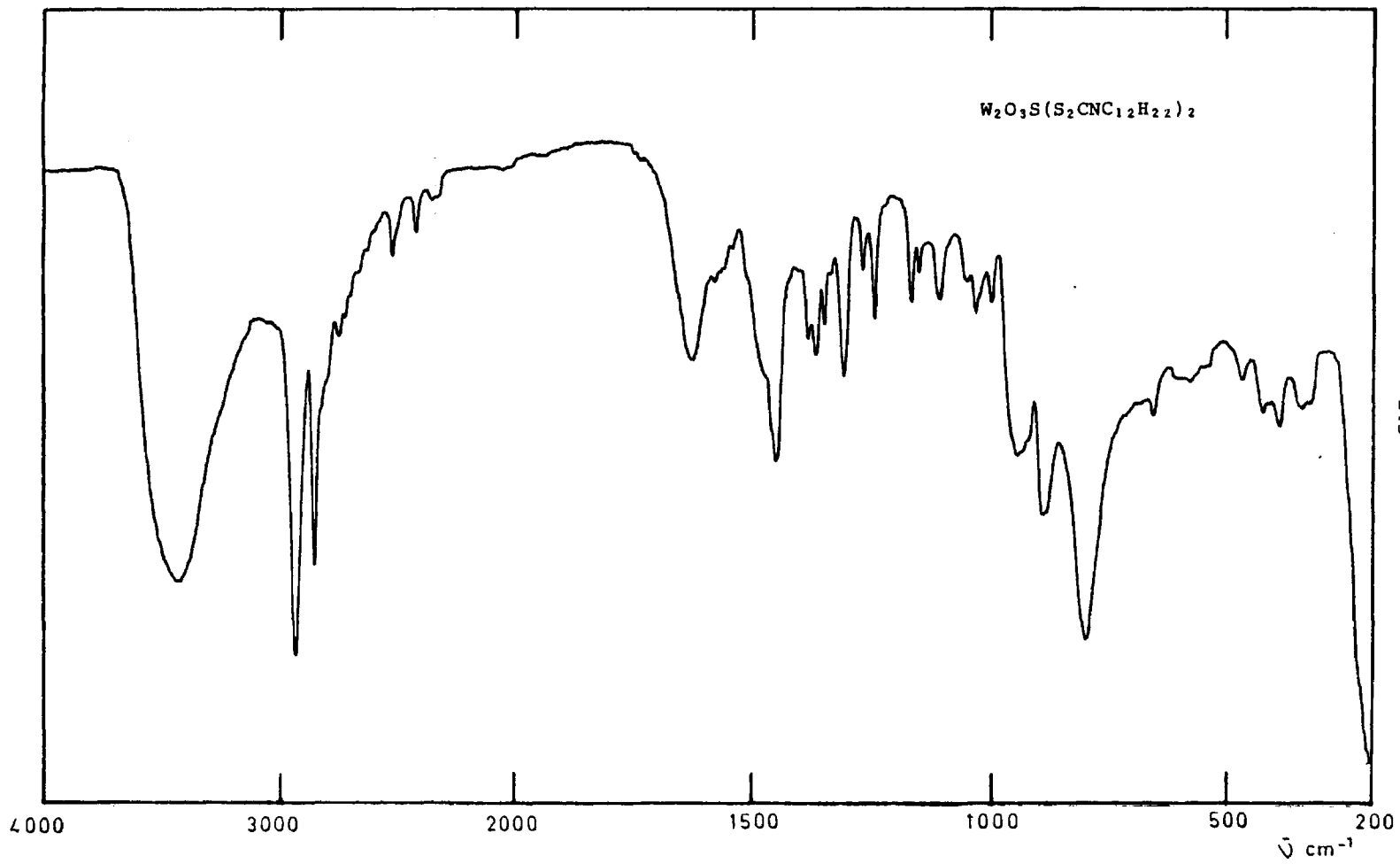


Fig. VI.10.- Espectro infrarrojo.

El espectro i.r. del ligando, dicitelo exil dte potásico, se muestra en la figura VI-6.

VI.5. Espectros Electrónicos

Se han realizado sobre disoluciones de los complejos en dimetilsulfóxido, con los resultados que se dan en la Tabla VI-4, y los correspondientes espectros se representan en las figuras - VI-11 a VI-14.

VI.6. DTA, TG y DSC

Los análisis realizados para estos complejos se muestran en las figuras VI-15 a VI-18, y los resultados obtenidos, en la Tabla VI-5.

Discusión de resultados

El primer complejo de esta serie, de fórmula asignada $W_2O_3(S_2CNC_{12}H_{22})_4$ y dímero, según los resultados de los análisis presenta un momento magnético de 0,49 M.B. El bajo valor de éste, nos hace suponer una estructura dímera con acoplamiento de spines, realizado a través del átomo de oxígeno puente. El enlace W-O-W, se puede detectar por dos bandas que se manifiestan a 454 y a 824 cm^{-1} , en el espectro i.r. de este compuesto y que asignamos al modo de vibración simétrico y antisimétrico, respectivamente, de dicho enlace W-O-W puente.

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$W_2O_3(S_2CNC_{12}H_{22})_4$	DMSO	714	14.005	78	$^2B_2 \longrightarrow ^2E(I)$
		600 (h)	16.666	310	$^2B_2 \longrightarrow ^2B_1$
		473	21.141	3.192	Transferencia de carga
		410	24.390	9.374	Transferencia de carga
		342	29.239	15.987	Intraligando
		304	32.894	50.128	Intraligando
		268	37.313	65.403	Intraligando
$W_2O_4(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	DMSO	647 (h)	15.455	81	$^2B_2 \longrightarrow ^2E(I)$
		564 (h)	17.730	497	$^2B_2 \longrightarrow ^2B_1$
		473	21.141	1.280	Transferencia de carga
		420	23.809	4.753	Transferencia de carga
		344	29.069	8.009	Intraligando
		302 (h)	33.112	24.316	Intraligando
		272	36.764	51.493	Intraligando
$W_2O_2S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	DMSO	680 (h)	14.705	126	$^2B_2 \longrightarrow ^2E(I)$
		580 (h)	17.241	459	$^2B_2 \longrightarrow ^2B_1$
		472	21.241	3.933	Transferencia de carga
		443 (h)	22.573	5.054	Transferencia de carga
		418	23.923	7.318	Transferencia de carga
		340	29.411	12.356	Intraligando
		305	32.786	28.907	Intraligando
270	37.037	36.514	Intraligando		
$W_2O_3S(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	DMSO	650 (h)	15.384	105	$^2B_2 \longrightarrow ^2E(I)$
		558 (h)	17.921	519	$^2B_2 \longrightarrow ^2B_1$
		473	21.141	5.986	Transferencia de carga
		443	22.573	4.072	Transferencia de carga
		420	23.809	12.123	Transferencia de carga
		345	28.985	17.012	Intraligando
		306 (h)	32.679	36.904	Intraligando
269	37.174	45.098	Intraligando		

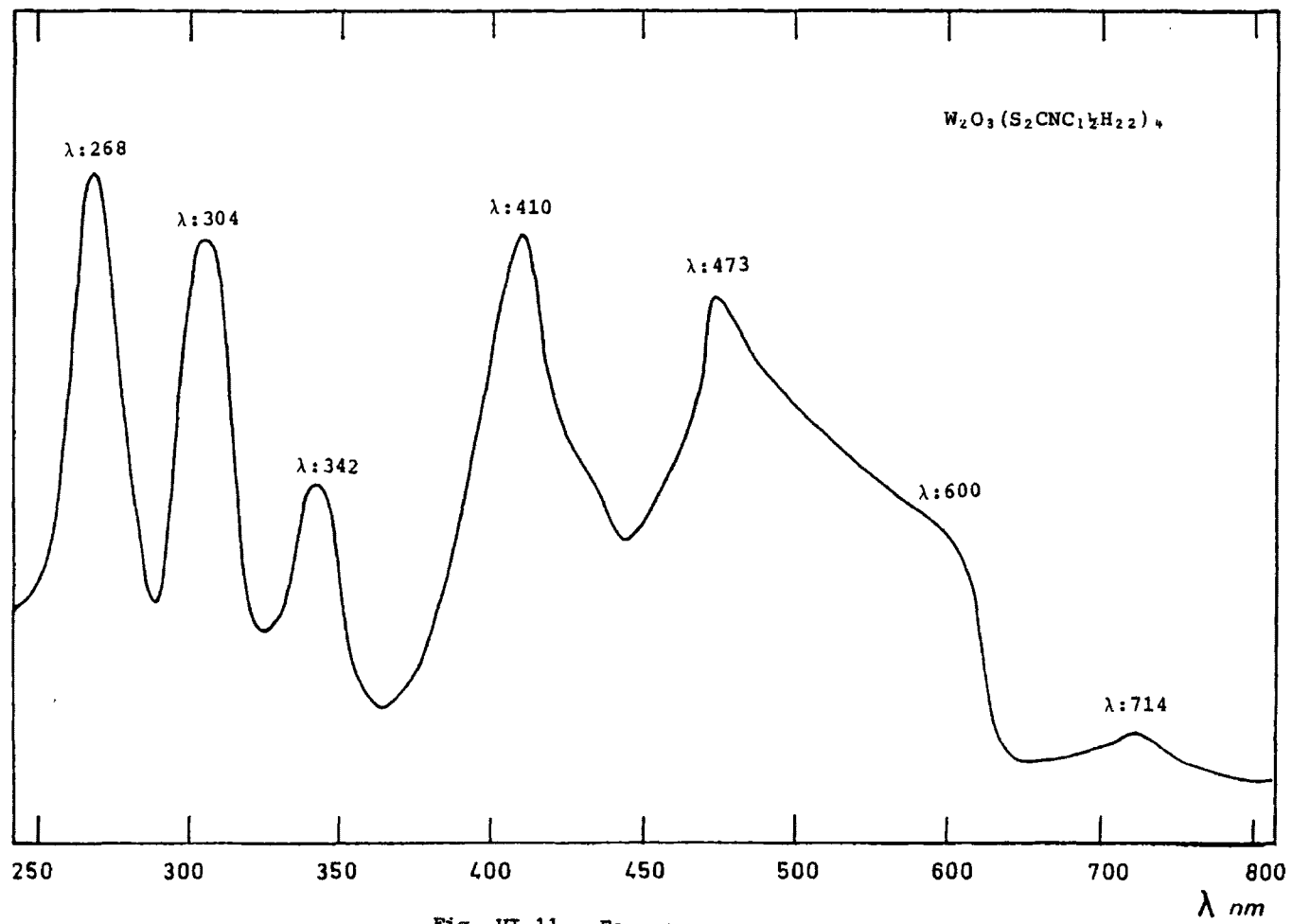


Fig. VI.11.- Espectro electrónico.

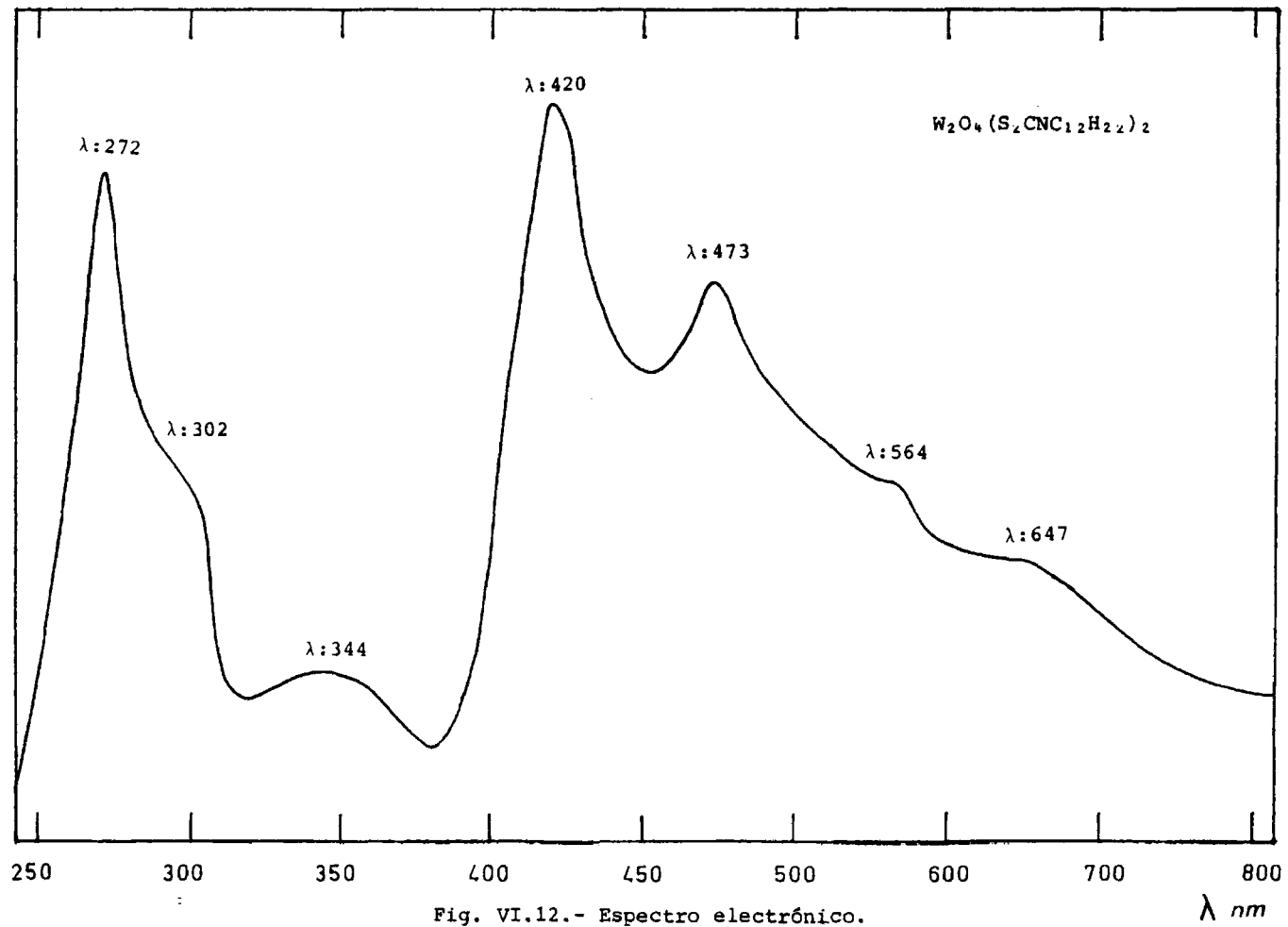
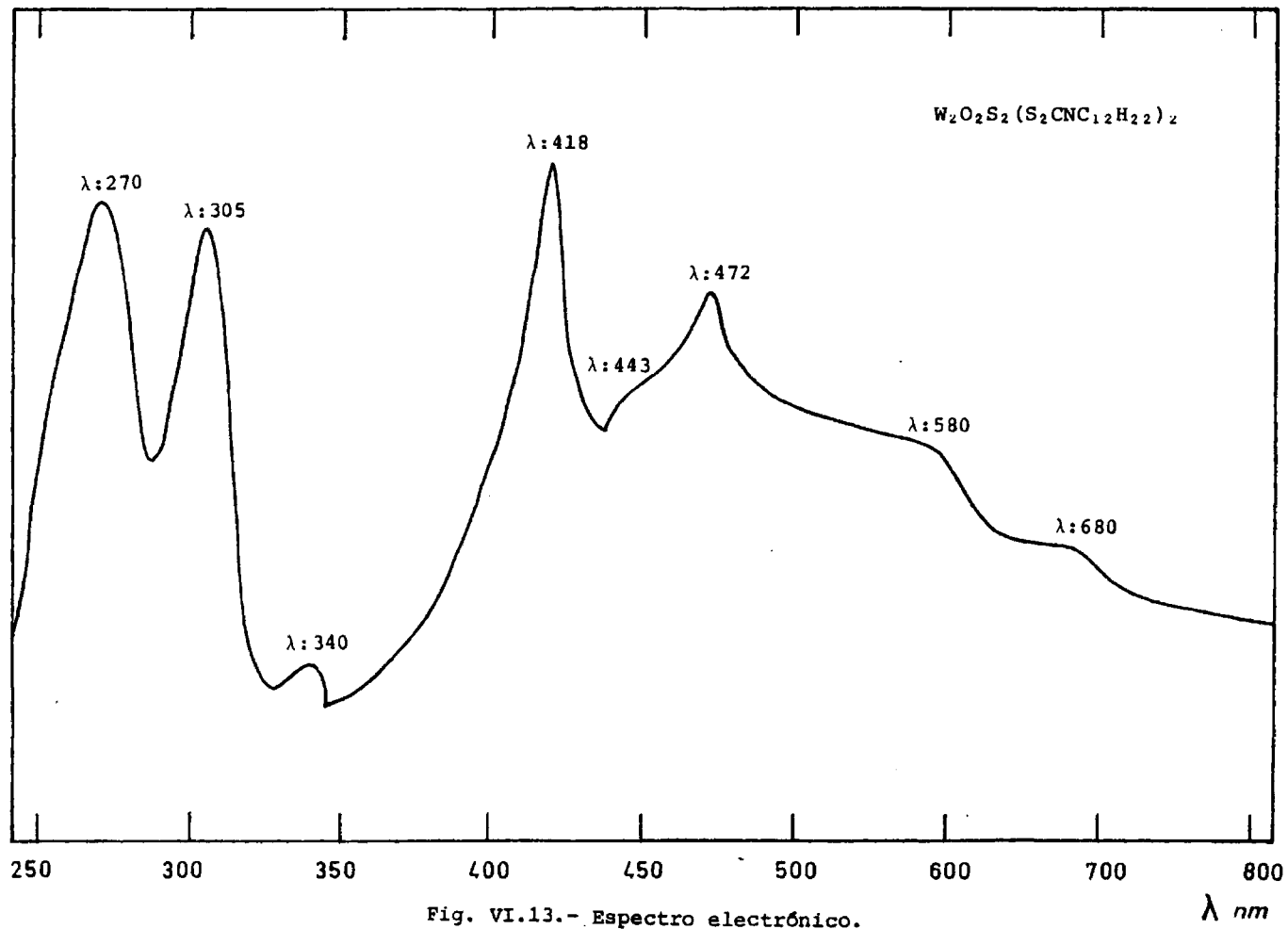


Fig. VI.12.- Espectro electrónico.



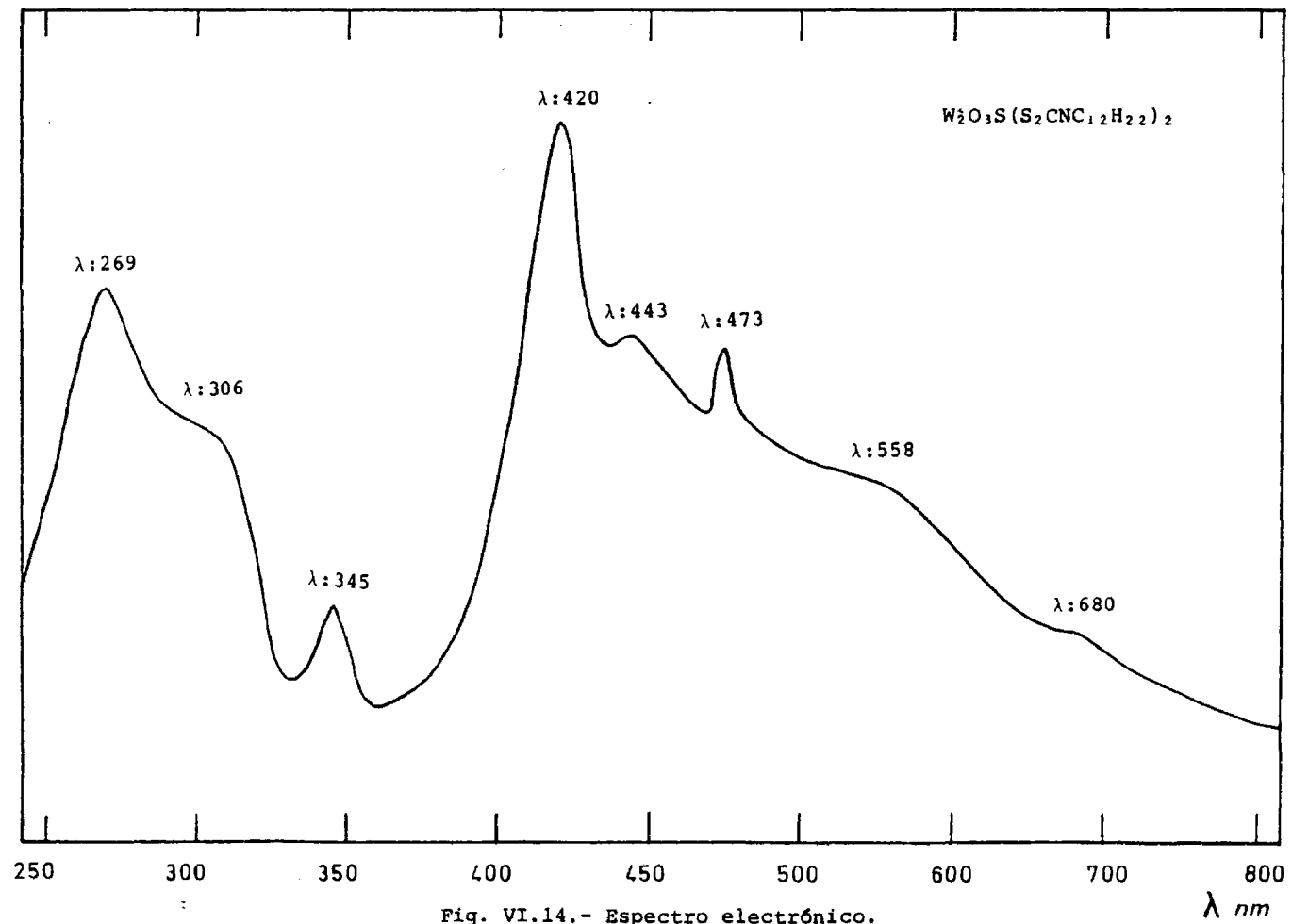
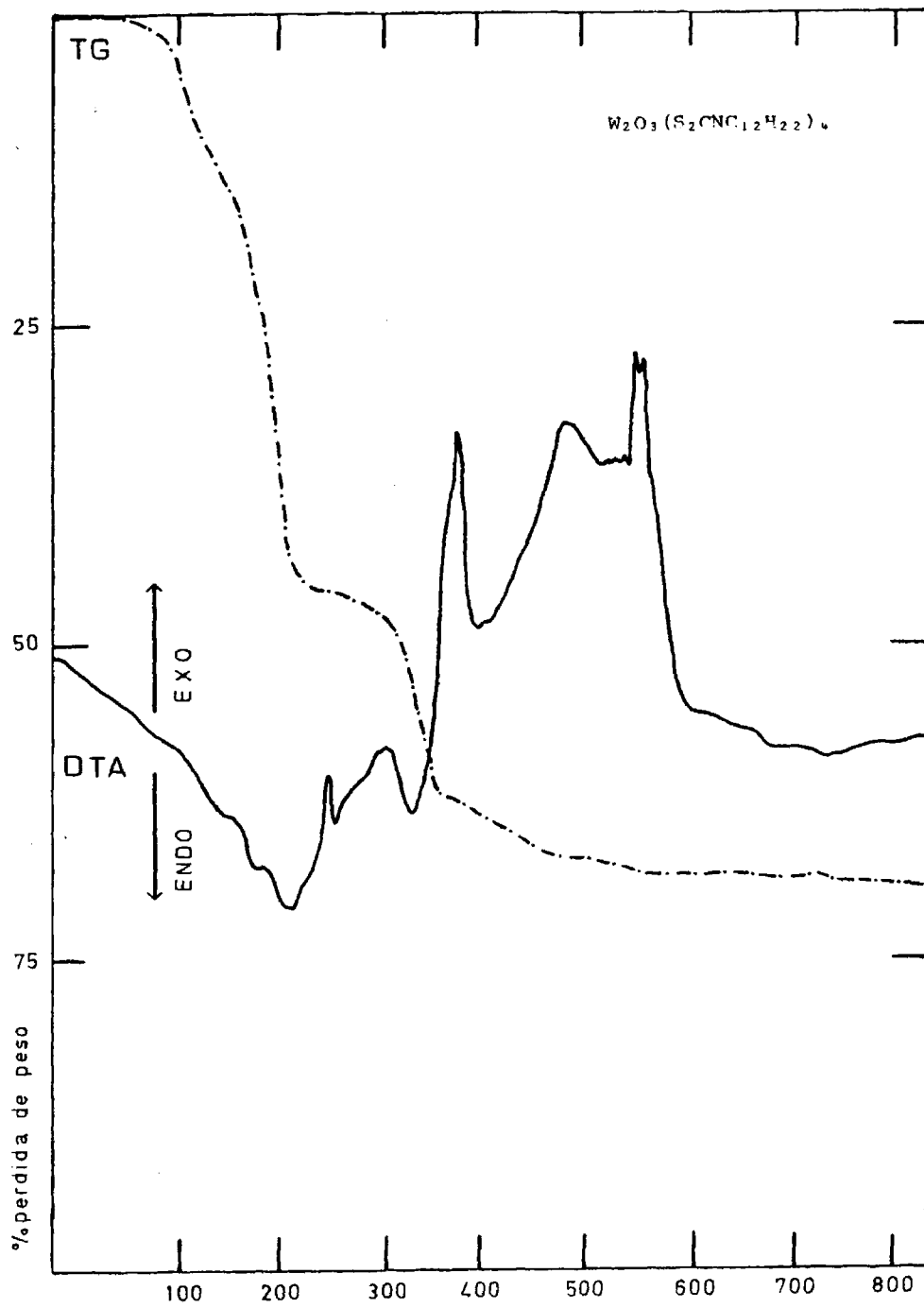


Fig. VI.14.- Espectro electrónico.

T A B L A VI.5

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_{12}H_{22})_4$	85-225°	Exotérmico	46,11	45,20	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	270-365°	Exotérmico	29,89	30,00	$W_2O_3S_4$
	385-475°	Exotérmico	11,89	11,90	$W_2O_3S_2$
	530-555°	Exotérmico	3,33	3,20	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	55-225°	Exotérmico	17,58	17,71	$W_2O_4(S_2CNC_6H_{11})_2$
	265-370°	Exotérmico	21,33	21,22	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	405-480°	Exotérmico	18,95	19,07	$W_2O_4S_2$
	530-555°	Exotérmico	6,45	6,32	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	95-250°	Exotérmico	17,00	16,63	$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{11})_2$
	280-460°	Exotérmico	20,49	20,32	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	480-560°	Exotérmico	18,01	18,37	$W_2O_2S_4$
	575-620°	Exotérmico	12,12	12,17	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_{12}H_{22})_2$	65-235°	Exotérmico	17,29	17,14	$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{11})_2$
	295-350°	Exotérmico	20,90	20,71	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	400-485°	Exotérmico	18,47	18,60	$W_2O_3S_3$
	505-550°	Exotérmico	9,37	9,22	WO_3



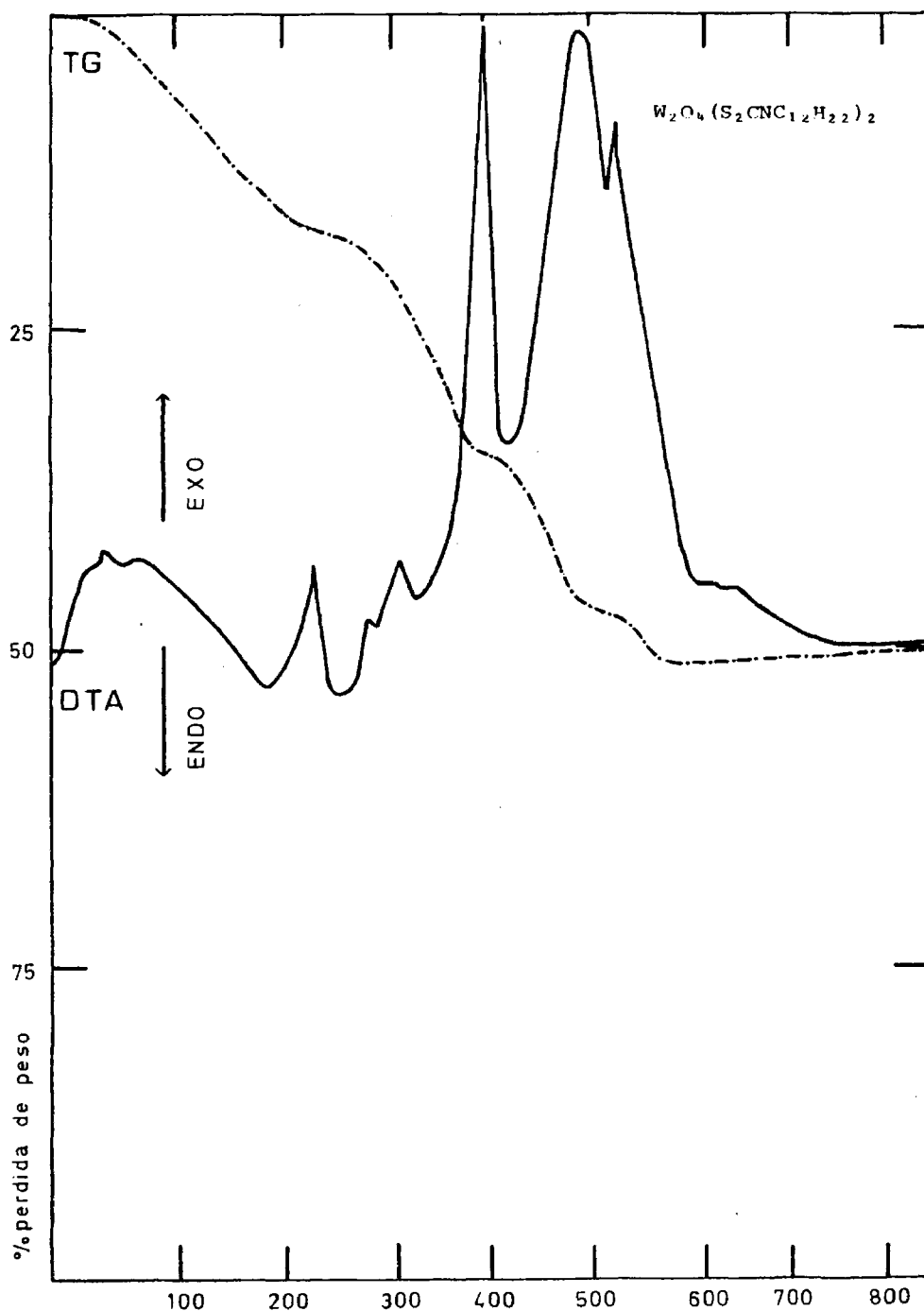


Fig. VI.16.- DTA y TG.

°C

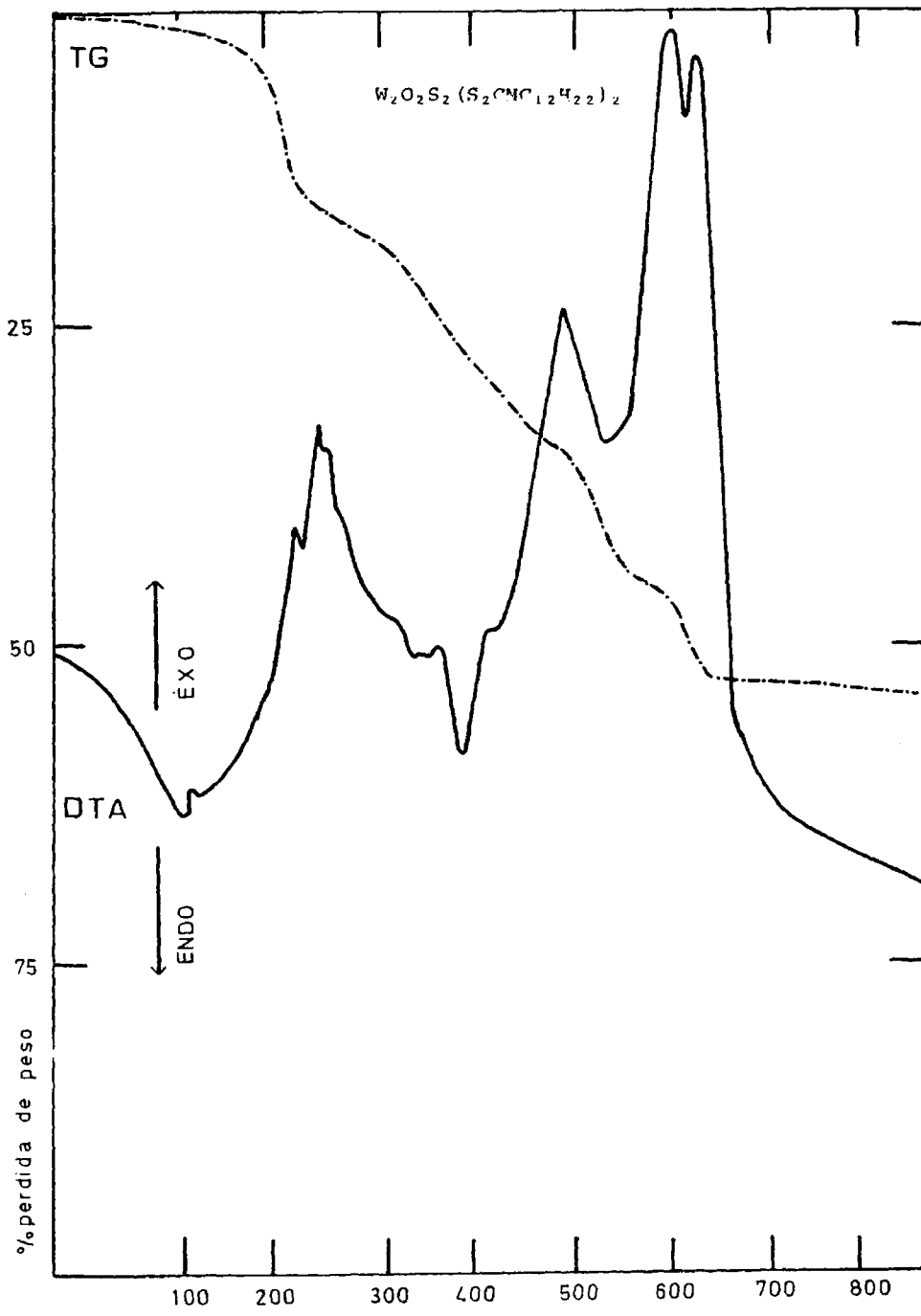


Fig. VI.17.- DTA v TG.

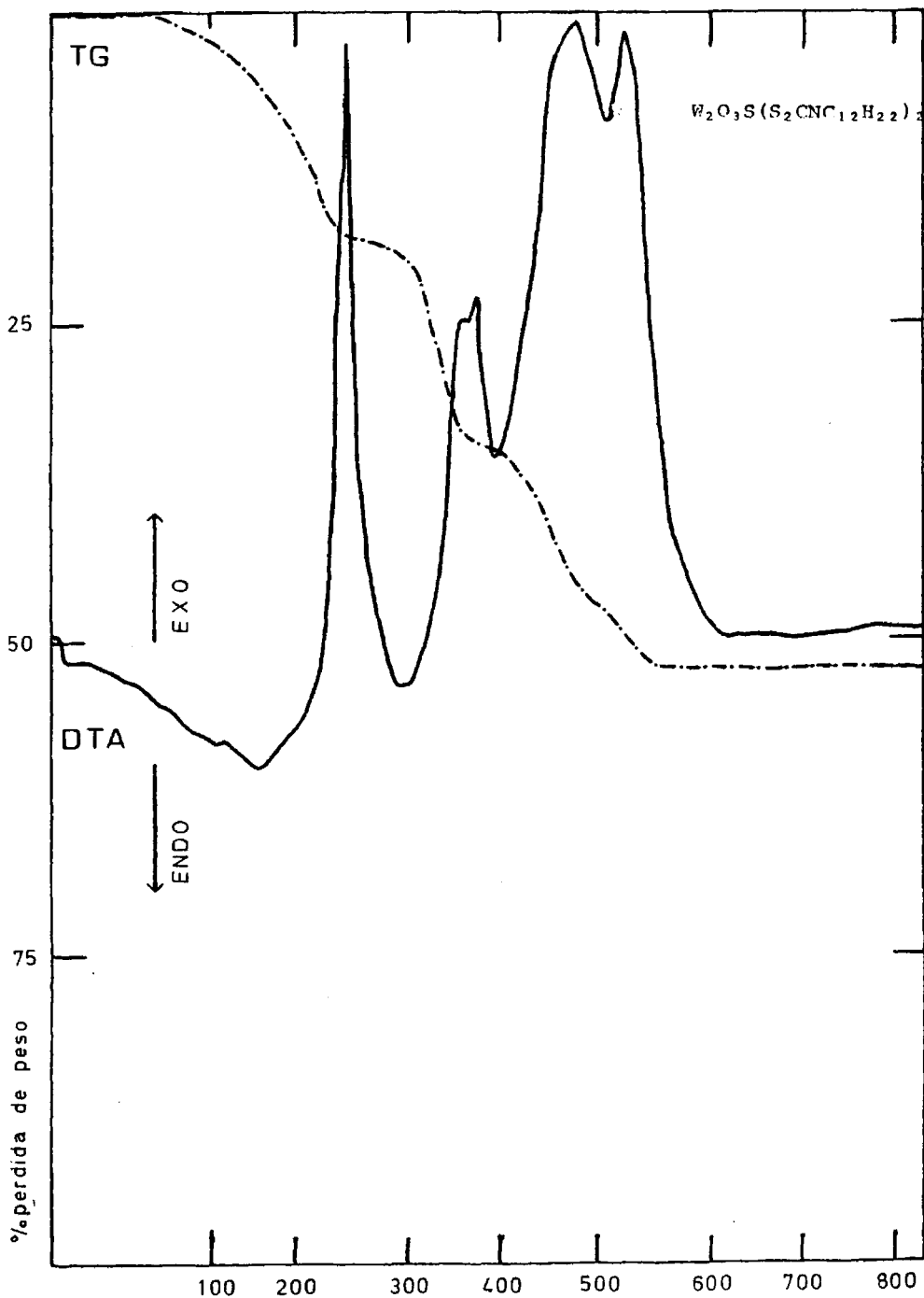


Fig. VI.18.- DTA v TG.

°C

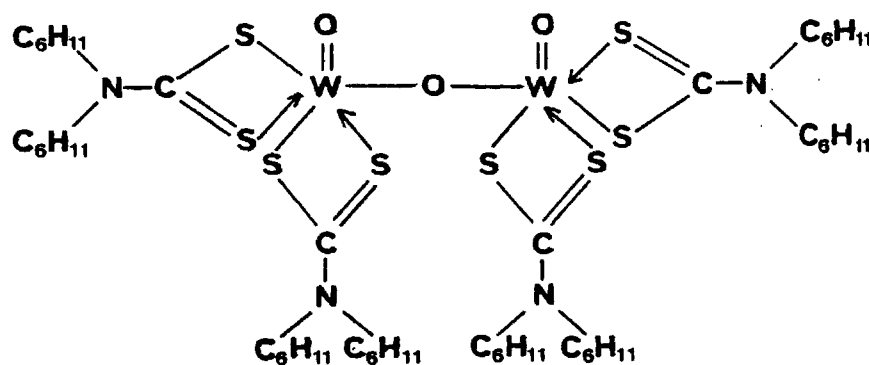
Las bandas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces W=O terminal, C-N y C-S, se registran respectivamente a 936, 1.458 y 1.133 cm^{-1} .

En el espectro electrónico del complejo dímero con puente monoxo y fórmula $\text{W}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_{12}\text{H}_{22})_4$, se manifiestan en zona visible, una banda a 714 nm y un hombro a 600 nm, que atribuimos a transiciones d-d, del tipo ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$, y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$, respectivamente, según el diagrama de Balhausen-Gray para una posible estructura octaédrica distorsionada. Dos bandas que se registran a 473 y 410 nm, las asignamos a transferencia de carga.

En zona ultravioleta, aparecen tres bandas a 342, 304 y 268 nm. que las asignamos a transiciones intraligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, respectivamente.

En el DTA, TG y DSC de este compuesto dímero, se manifiesta un primer proceso exotérmico entre 85-225°C que corresponde a la pérdida de todos los radicales ciclo exil. A continuación, se produce la combustión, obteniéndose finalmente WO_3 a 555°C.

Por todo ello, asignamos una estructura dímica y estequiometría 2:1, al compuesto de fórmula $\text{W}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_{12}\text{H}_{22})_4$, del tipo que se observa en la figura siguiente:



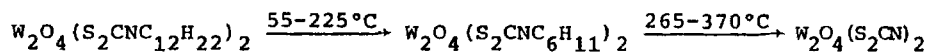
El compuesto de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_{12}H_{22})_2$, concordante con los análisis realizados, tiene un momento magnético calculado de 0,04 M.B., lo que nos hace asignarle una estructura dímera.

En el espectro i.r., se observa una banda a 937 cm^{-1} , que la asignamos al modo de vibración simétrico del enlace $W=O$. Las bandas correspondientes a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace puente dioxo $W\begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix}W$, se registran a 451 y 821 cm^{-1} , respectivamente. A 1.471 cm^{-1} y a 1.131 cm^{-1} , aparecen dos bandas que las atribuimos respectivamente, a la vibración de tensión de los enlaces C-N y C-S.

El espectro electrónico, en zona visible, da dos hombros a 647 y 580 nm, que los atribuimos a transiciones d-d y dos bandas a 473 y 420 nm que las asignamos a transferencia de carga, con lo

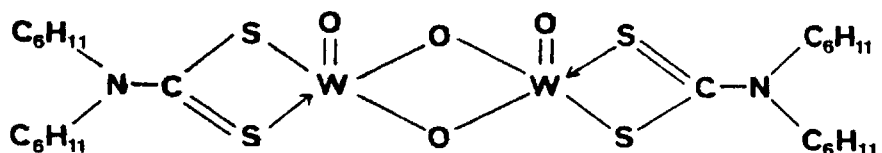
que sugerimos una posible estructura de dos pirámides cuadradas, unidas por la base. En zona ultravioleta, se registran tres transiciones a 344, 302(h) y 272 nm, que las atribuimos a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se registran primeramente dos pérdidas sucesivas a intervalos de temperatura de 55-225°C y 265-370°C, que corresponden a dos procesos, ambos exotérmicos, de pérdida de los radicales ciclo exil.



Posteriormente, se produce una combustión, y se da la formación de WO_3 a 555°C.

Según estos datos, atribuimos una estructura dímera a este complejo y estequiometría 1:1.



El compuesto de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$, asignada a partir de los datos analíticos, presenta un carácter diamagnético, que lo atribuimos al acoplamiento de spines que se puede dar a través de un enlace directo metal-metal, o bien, a través de los átomos de azufre puente $W \begin{matrix} S \\ \text{---} \\ S \end{matrix} W$, por lo que atribuimos una estructura

dímera para este compuesto.

En el espectro i.r., las bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace W-S puente, se manifiestan a 375 y 476 cm^{-1} , valores que son similares a la de otros complejos de fórmula análoga $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{LL}_2$, estudiados en esta memoria.

Otras bandas que se manifiestan en el espectro i.r. de este complejo dímero, son a 943, 1.460 y 1.128 cm^{-1} . La primera banda la asignamos a la vibración del enlace W=O, la segunda a 1.460 cm^{-1} , la atribuimos a la vibración del enlace C-N y la última banda a 1.128 cm^{-1} , al modo de vibración del enlace C-S.

En la zona visible del espectro electrónico, se registran dos hombros a 680 y 580 nm, que los atribuimos a transiciones del tipo ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$, y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$, respectivamente. Tres transiciones aparecen a 472, 443(h) y 418 nm, las asignamos a transferencia de carga, aunque el hombro que se detecta a 443 nm, corresponde a una transferencia de carga del tipo:

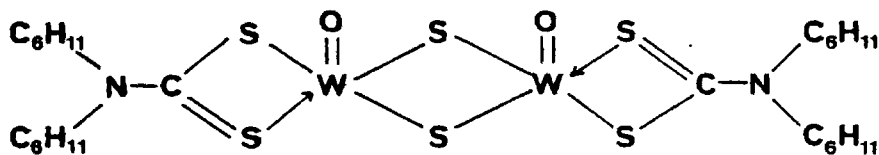


En zona ultravioleta, este complejo presenta tres bandas a 340, 305 y 270 nm, que las asignamos a transiciones intraligando.

En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa en un primer paso la pérdida de dos radicales ciclo exil en un intervalo de temperatura entre 95-250°C y en un segundo paso, la pérdida de los

dos radicales ciclo exil restantes, entre 280-460°C, ambos procesos son exotérmicos. Posteriormente, se realiza la combustión, obteniéndose WO_3 a 620°C.

Asignamos para el complejo dímero de fórmula definida como $W_2O_3S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$ pentacoordinado y estequiometría 1:1, la siguiente estructura:



El complejo $W_2O_3S_2(S_2CNC_{12}H_{22})_2$, presenta un valor del momento magnético de 0,01 M.B., es decir, prácticamente diamagnético, con lo que al igual que en los complejos estudiados anteriormente, con enlace puente dioxo y ditio, le asignamos una estructura dímera.

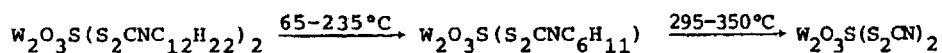
El espectro i.r. de este complejo, muestra bandas a 376, 479, 448 y 824 cm^{-1} . Las dos primeras las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente, mientras que las dos últimas, las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace puente W-O, correspondientes al enlace $W \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ O \end{matrix} W$.

La banda que aparece a 940 cm^{-1} , la asignamos a la vi-

bración de tensión simétrica de un enlace W=O, y las que aparecen a 1.450 y 1.139 cm^{-1} , las atribuimos a los modos de vibración de los enlaces C-N y C-S, respectivamente.

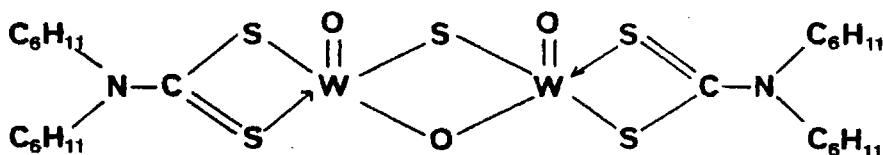
El espectro electrónico, muestra en zona visible, dos hombros a 650 y 558 nm, que asignamos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, y tres bandas a 473, 443 y 420 nm, corresponden a transferencia de carga. En zona ultravioleta, se observan dos bandas a 345 y 269 nm y un hombro a 306 nm, que atribuimos a transiciones intraligando. Con estos datos, sugerimos para el complejo de fórmula $W_2O_3S(S_2CNC_{12}H_{22})_2$, una estructura de dos pirámides cuadradas, unidas por una arista de la base.

En el DTA, TG y DSC de este complejo, se aprecia la pérdida de los radicales ciclo exil, a través de dos procesos exotérmicos, que se producen entre 65-235°C y 295-350°C, respectivamente.



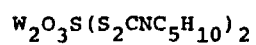
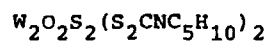
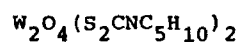
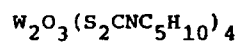
A continuación se da la combustión de toda la materia orgánica y se forma finalmente a 550°C, WO_3 .

Por todo ello, asignamos una estructura dímera de estequiometría 1:1, para este compuesto, del tipo que se muestra en la siguiente figura:



VII. Complejos de Wolframio (V) con Piperidín ditiocarbamato

Se han obtenido los siguientes complejos de Wolframio(V) con piperidín dtc:



VII.1. Obtenciones

VII.1.1. Piperidín ditiocarbamato potásico.

Se disuelven 11 g. de KOH en 10 ml. de H₂O, en caliente. Se enfría y se añaden 17 g. de piperidina, se agita y se enfría al chorro de agua.

Se añaden 15 g. de S₂C gota a gota, enfriando y agitando constantemente. Una vez terminada esta operación, se continúa agitando media hora más. Se filtra a vacío y se separa un sólido

crystalino, que se deseca sobre P_2O_5 . Este producto, se purifica por recristalización en etanol absoluto hirviente. Se deja estar 24 horas y se recoge un polvo cristalino amarillo claro.

VII.1.2. $W_2O_3(S_2CNC_5H_{10})_4$

Se disuelven 1,65 g. (0,005 moles) de Wolframato sódico en 30 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, para evitar la formación de polímeros. Se calienta a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se prepara una disolución de 1,99 g. (0,01 moles) de piperidín dicit. potásico disuelto en 30 ml. de agua. Se añade sobre esta disolución, la de wolframato sódico preparada anteriormente. La disolución resultante la acidulamos con ácido acético 2N, gota a gota y agitando continuamente hasta pH=5.

La solución toma coloración violeta y se obtiene un precipitado de color morado que lo separamos por filtración a vacío y se lava con una mezcla de agua y etanol al 50% en caliente.

El residuo se filtra a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 58%.

VII.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_5H_{10})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en

40 ml. de agua, a continuación le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución, una vez fría, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se prepara una disolución de 1,99 g. (0,01 moles) de piperidín dtc. potásico en 30 ml. de agua, la cual se mezcla con la solución de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$, preparada anteriormente.

A la solución así obtenida, le añadimos HCl 2N gota a gota y agitando hasta pH=2, y precipitación total. La solución va tomando color violeta cada vez más intenso y precipita un sólido de color morado que lo separamos por filtración a vacío y lo lavamos repetidas veces con mezcla de agua-etanol al 50% y en caliente.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío y se deja de secar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 70%.

VII.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_5H_{10})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en 30 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución, una vez fría, se le añade una disolución de 1,99 g. (0,01 moles) de piperidín dtc. potásico disuelto en 30 ml. de agua.

La solución obtenida de la mezcla de las dos anteriores

se trata con corriente de SH_2 durante 30 minutos, enfriando exteriormente con baño de hielo. Transcurrido el tiempo de reacción, la solución presenta un color marrón y la dejamos en reposo en nevera durante 48 horas.

Pasado este tiempo, le adicionamos gota a gota y agitando, ácido acético 2N hasta $\text{pH}=4-5$, con lo que precipita un sólido marrón, que se filtra a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50%.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío, obteniéndose un polvo marrón que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 85%.

VII.1.5. $\text{W}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 40 ml. de agua, adicionándole NaOH 0,1N hasta $\text{pH}=8-9$, y calentando a ebullición durante 10 minutos. Cuando esta disolución se ha enfriado la acidulamos con HCl 2N hasta $\text{pH}=4$, y sobre la cual se pasa corriente de SH_2 durante 30 minutos en baño de hielo, obteniéndose una solución de color verde. Se deja en reposo durante 24 horas en nevera, una vez transcurrido este tiempo, se le añade una solución de 1,99 g. (0,01 moles) de piperidín dicitratado potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la mezcla así obtenida, le adicionamos gota a gota y con agitación continua, ácido acético 2N hasta $\text{pH}=4-5$ y precipita

ción total. Se obtiene un precipitado de color marrón, que se aísla filtrándolo a vacío. Se lava con mezcla de agua-etanol al 50% y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 82%.

VII.2. Análisis

Los análisis realizados por los métodos descritos anteriormente para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla VII-1.

La recta de calibrado obtenida en el análisis espectrofotométrico por Absorción Atómica del Wolframio, corresponde a una ecuación:

$$Y = 0,00026 X + 0,00163$$

y que se representa en la Fig. VII-1.

Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica, para los distintos valores de concentración del metal en estos complejos, se indican en las figuras VII-2 a VII-5.

VII.3. Momentos Magnéticos

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas encontradas y los valores de los momentos magnéticos calculados, a diferentes intensidades del campo, se muestran en la Tabla VII-2.

T A B L A VII.1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_5H_{10})_4$	27,27	3,78	5,30	24,24	34,84	27,41	3,83	5,15	24,22	34,87
$W_2O_4(S_2CNC_5H_{10})_2$	19,14	2,65	3,72	17,02	48,93	19,10	2,69	3,81	17,05	48,85
$W_2O_2S_2(S_2CNC_5H_{10})_2$	18,36	2,55	3,57	24,48	46,93	18,30	2,61	3,64	24,31	46,98
$W_2O_3S(S_2CNC_5H_{10})_2$	18,75	2,60	3,64	20,83	47,91	18,65	2,71	3,65	20,70	47,98

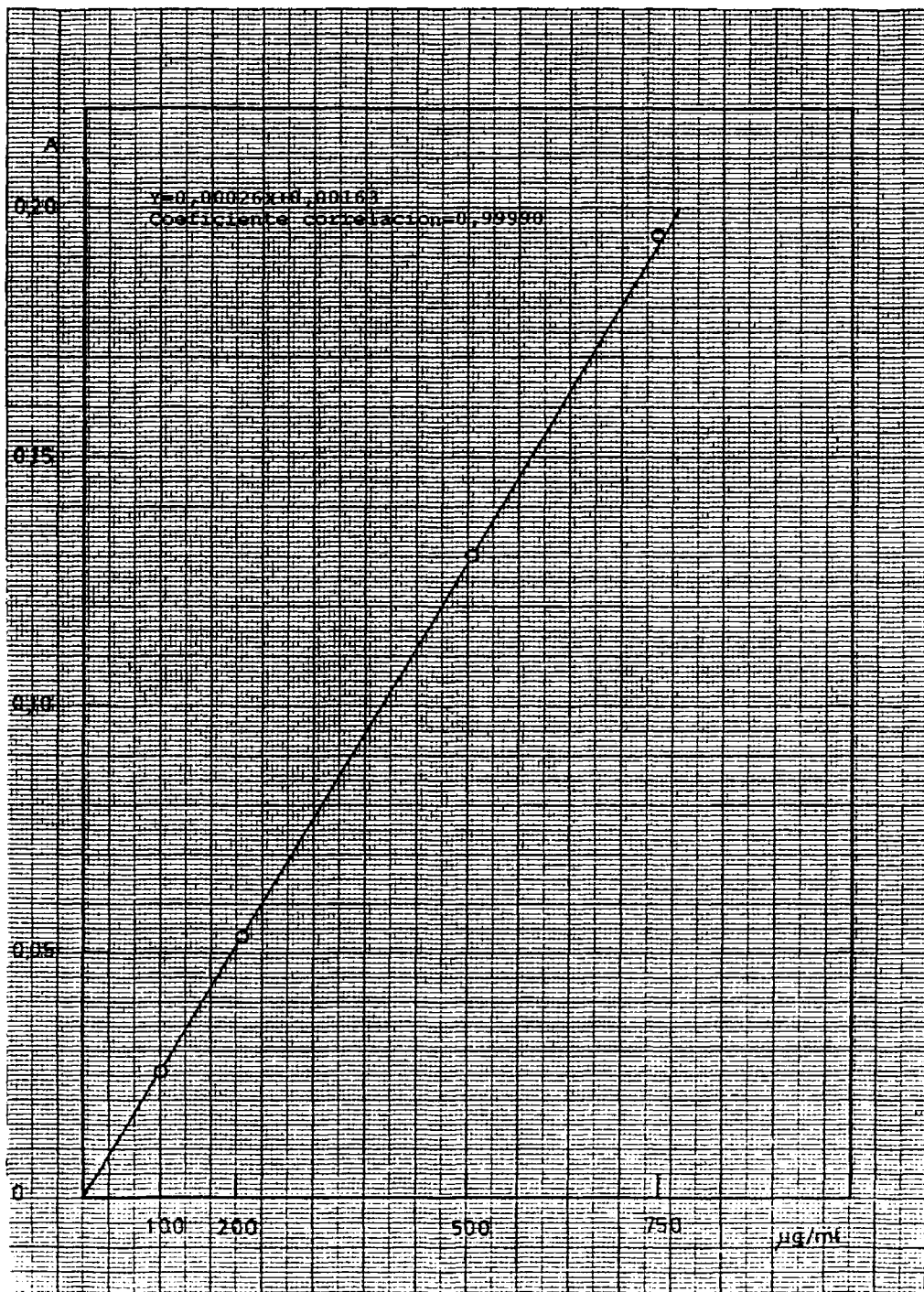


Fig. VII.1.- Recta de calibrado

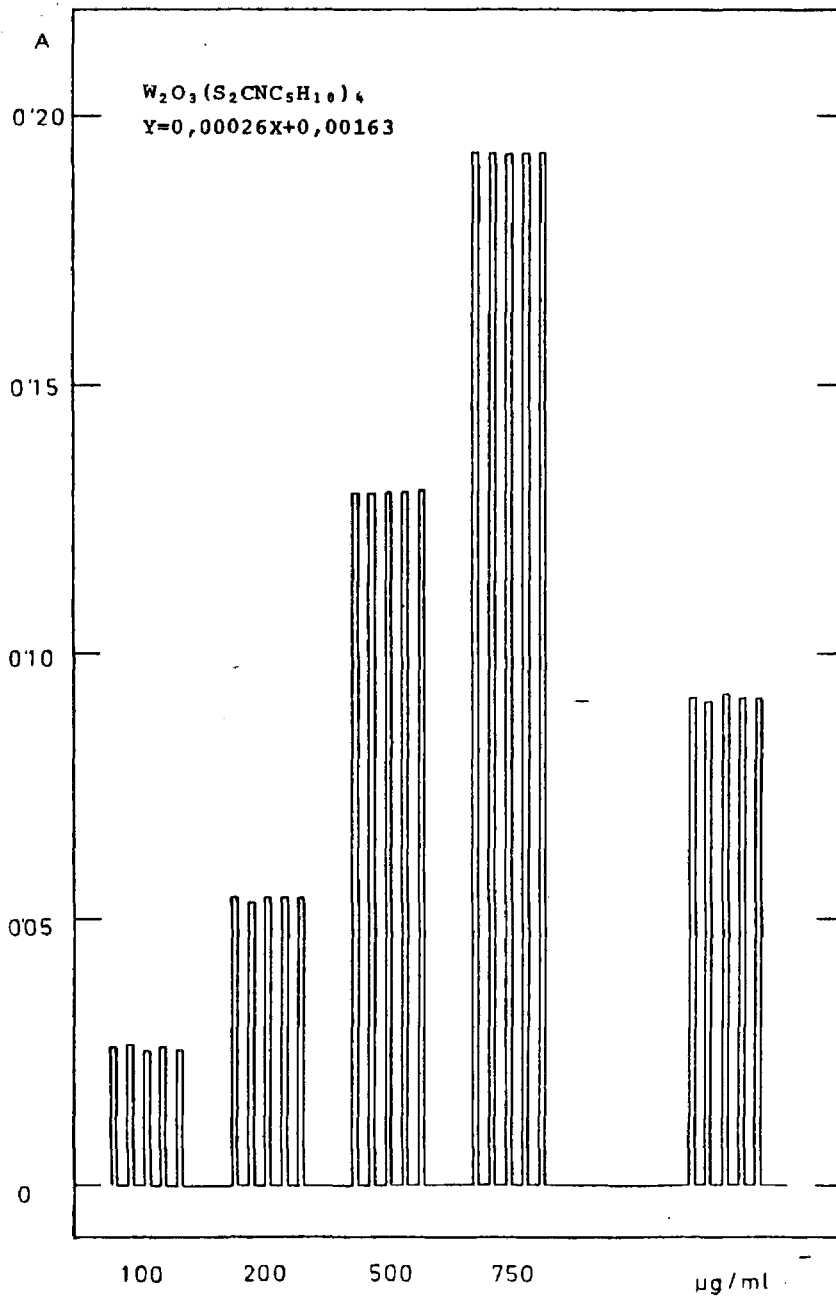


Fig. VII.2.- Análisis de Wolframio.

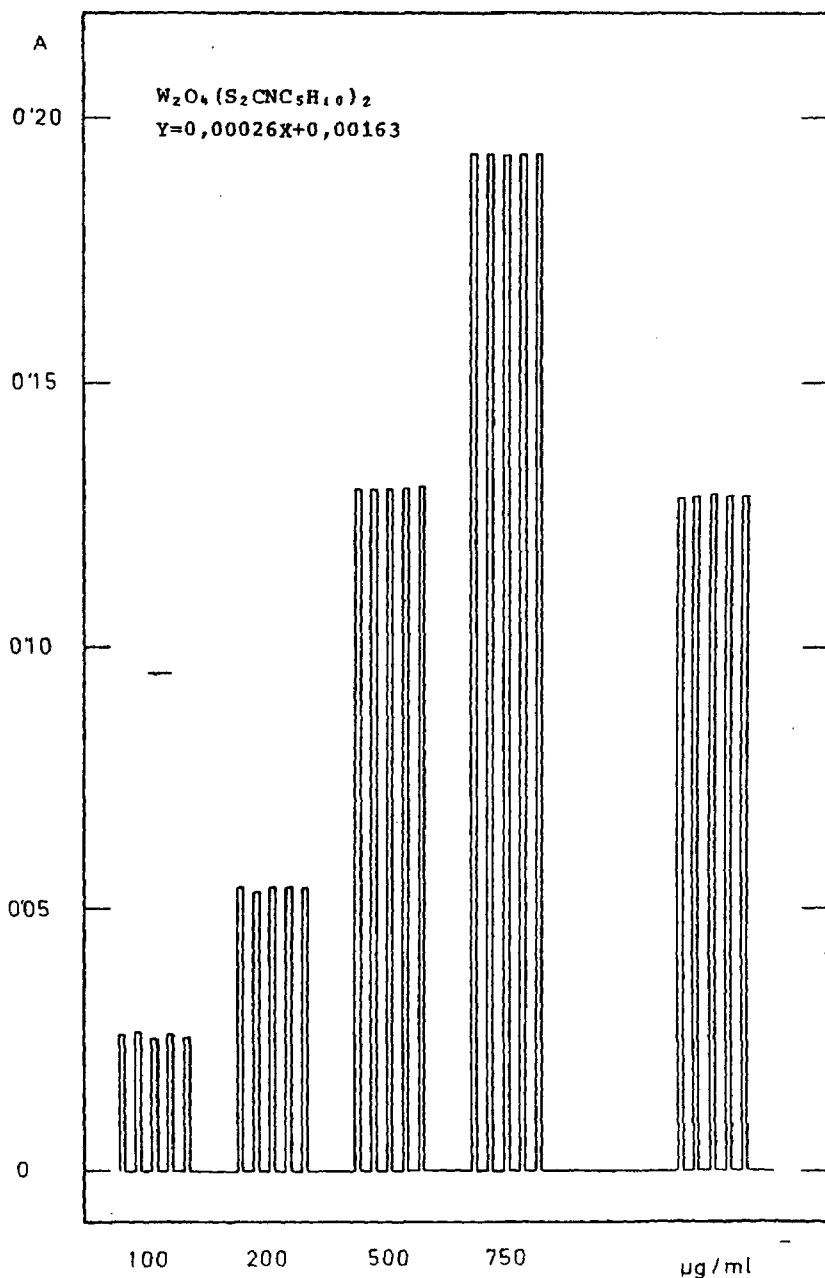


Fig. VII.3.- Análisis de Wolframio.

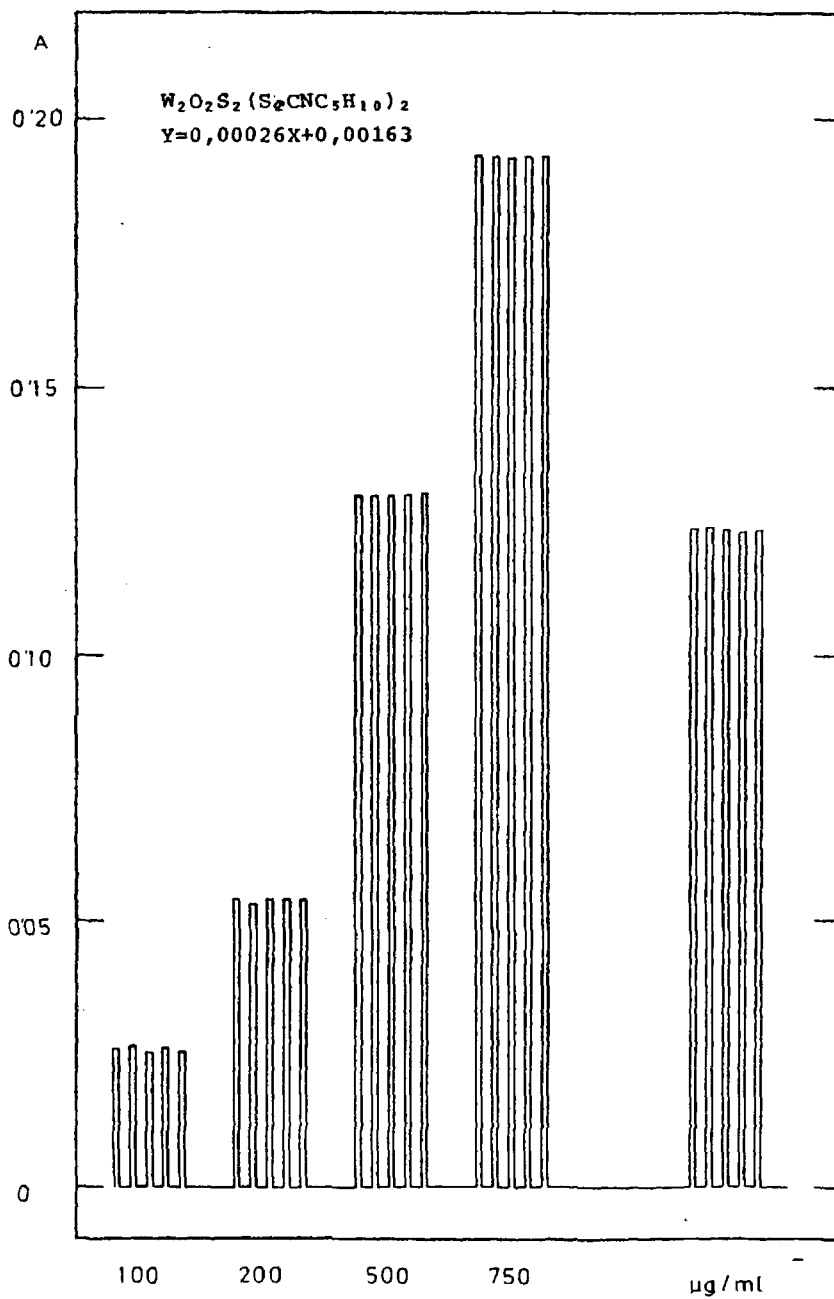


Fig. VII.4.- Análisis de Wolframio.

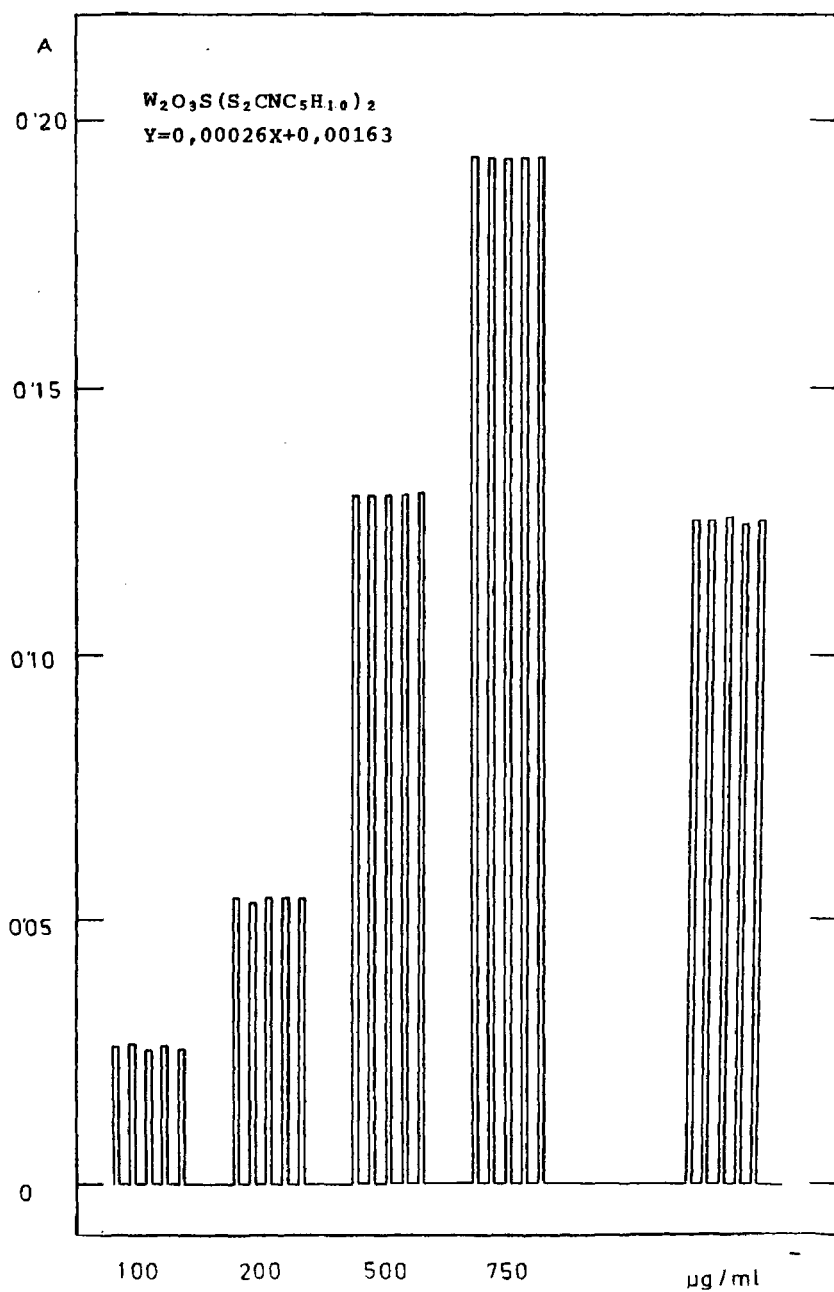


Fig. VII.5.- Análisis de Wolframio.

VII.4. Espectros Infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos, han sido realizados por la técnica de la pastilla de KBr.

En la tabla VII-3, se indican las principales bandas asignadas. Con fines comparativos, se ha registrado el espectro del ligando piperidín dtc. potásico, que se presenta en la figura VII-6. Los correspondientes espectros infrarrojos de estos complejos, se muestran en las figuras VII-7 a VII-10.

VII.5. Espectros Electrónicos

Los espectros electrónicos de los complejos, se han determinado sobre disoluciones de los productos en dimetil sulfóxido. En la Tabla VII-4, se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta. Los correspondientes espectros electrónicos se muestran en las figuras VII-11 a VII-14.

VII.6. DTA, TG y DSC

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno. Los resultados se dan en la Tabla VII-5.

Los correspondientes termogramas, se muestran en las figuras VII-15 a VII-18.

T A B L A VII.2

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^5$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^5$ (cgs)	$\chi_M' \cdot 10^6$	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₄	20,5	2,0	-0,090909	-96	294	0,59
	20,5	2,2	-0,228219	-241	149	0,42
	20,5	2,4	-0,277462	-293	97	0,34
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₂	20,5	2,0	-0,242021	-182	19	0,15
	20,5	2,2	-0,257979	-194	7	0,09
	20,5	2,4	-0,267287	-201	0,3	0,02
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₂	21	2,0	-0,281888	-221	0,7	0,03
	21	2,2	-0,288265	-226	-5	Diamagnético
	21	2,4	-0,293367	-230	-9	Diamagnético
W ₂ O ₃ S(S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₂	21	2,0	-0,270833	-208	3	0,06
	21	2,2	-0,276041	-212	-1	Diamagnético
	21	2,4	-0,278646	-214	-3	Diamagnético

= T A B L E V I I 3 =

		$W_2O_3(S_2CNC_5H_{10})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_5H_{10})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_5H_{10})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_5H_{10})_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1518	1516	1514	1519
ν	C-S (cm^{-1})	1040	1109	1039	1108
ν_s	W=O (cm^{-1})	940	943	948	945
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	818	815	—	815
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	446	440	—	437
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	470	476
ν_s	W-S _p (cm^{-1})	—	—	368	368

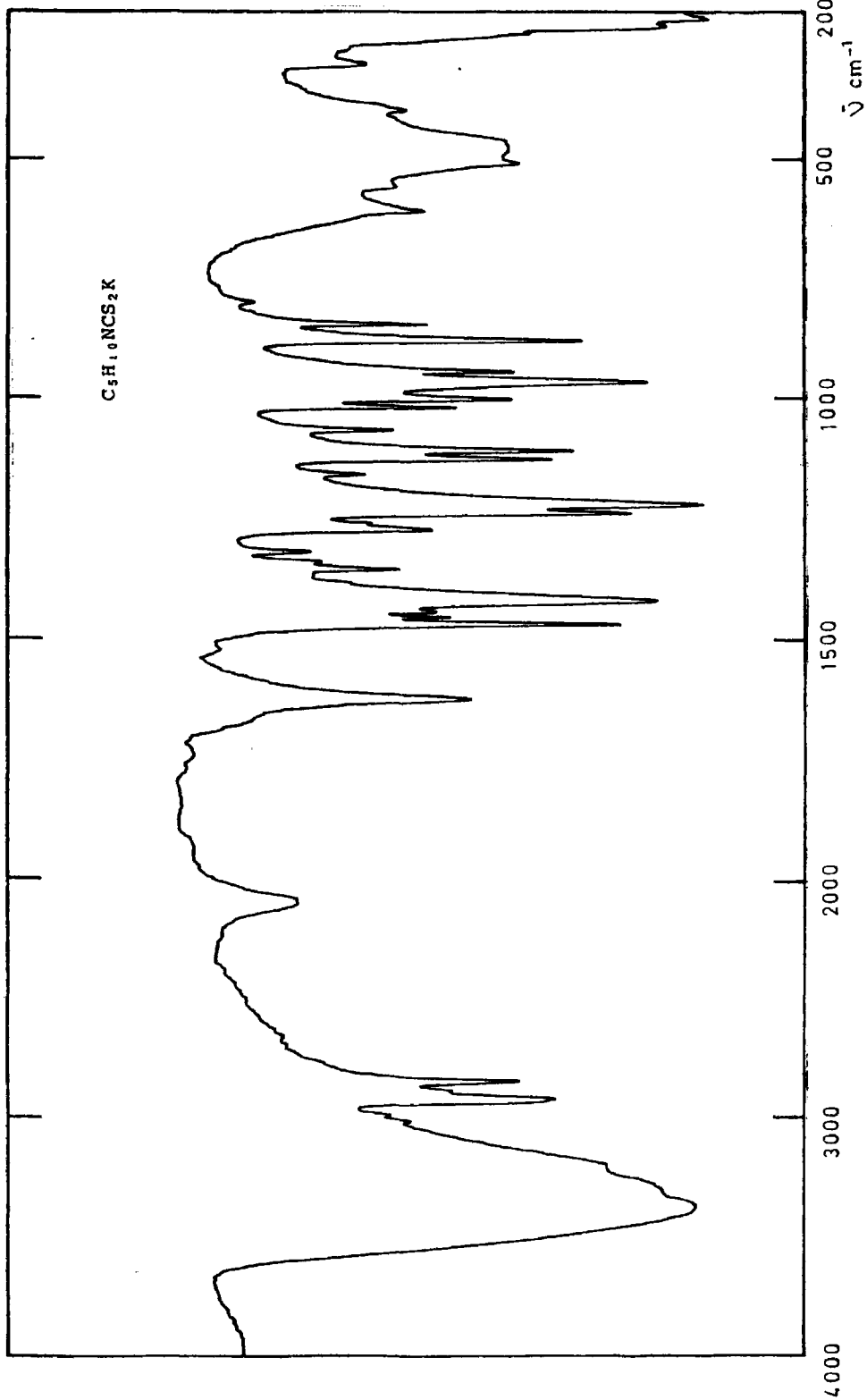


Fig. VII.6.- Espectro infrarrojo.

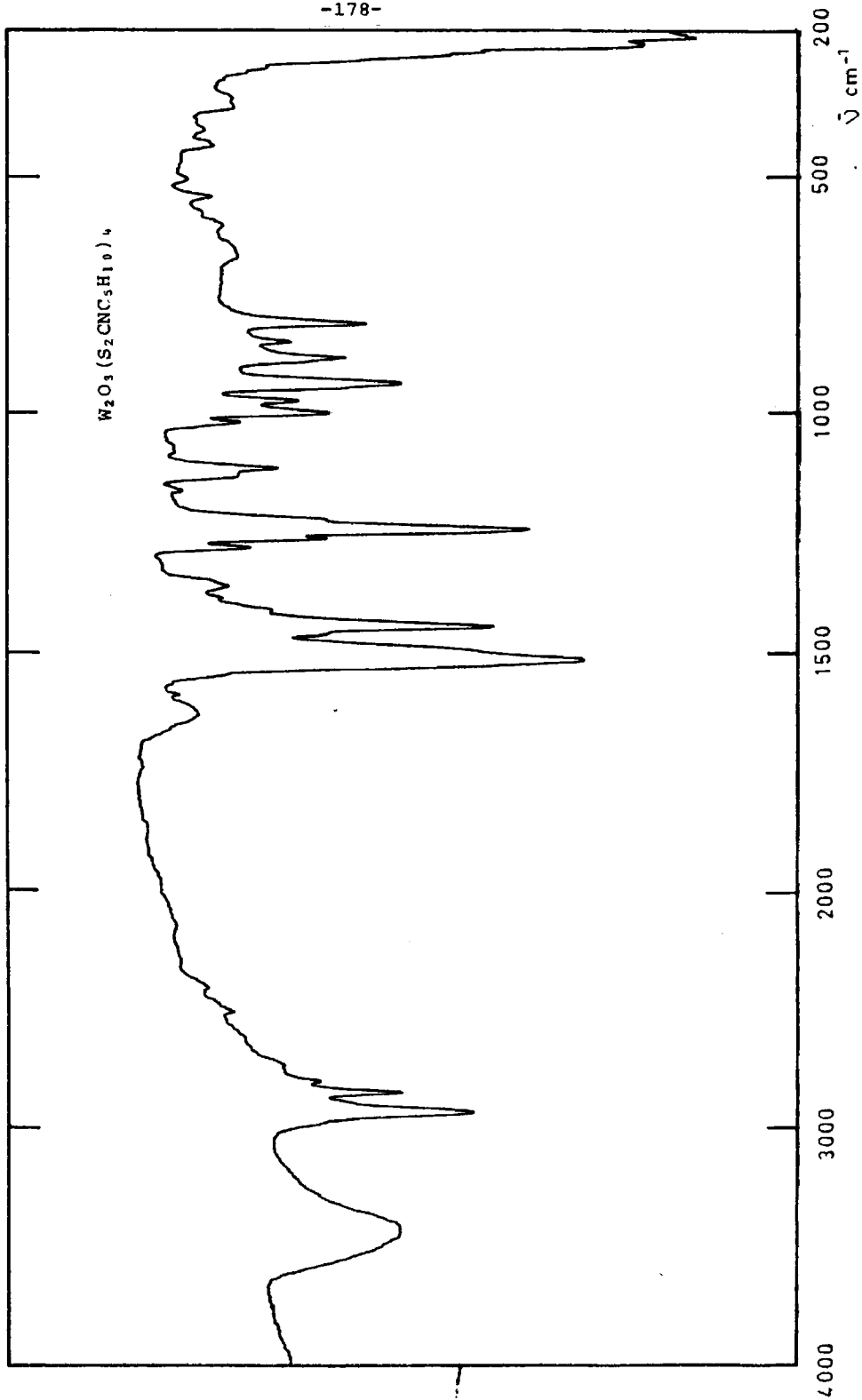


Fig. VII.7.- Espectro infrarrojo.

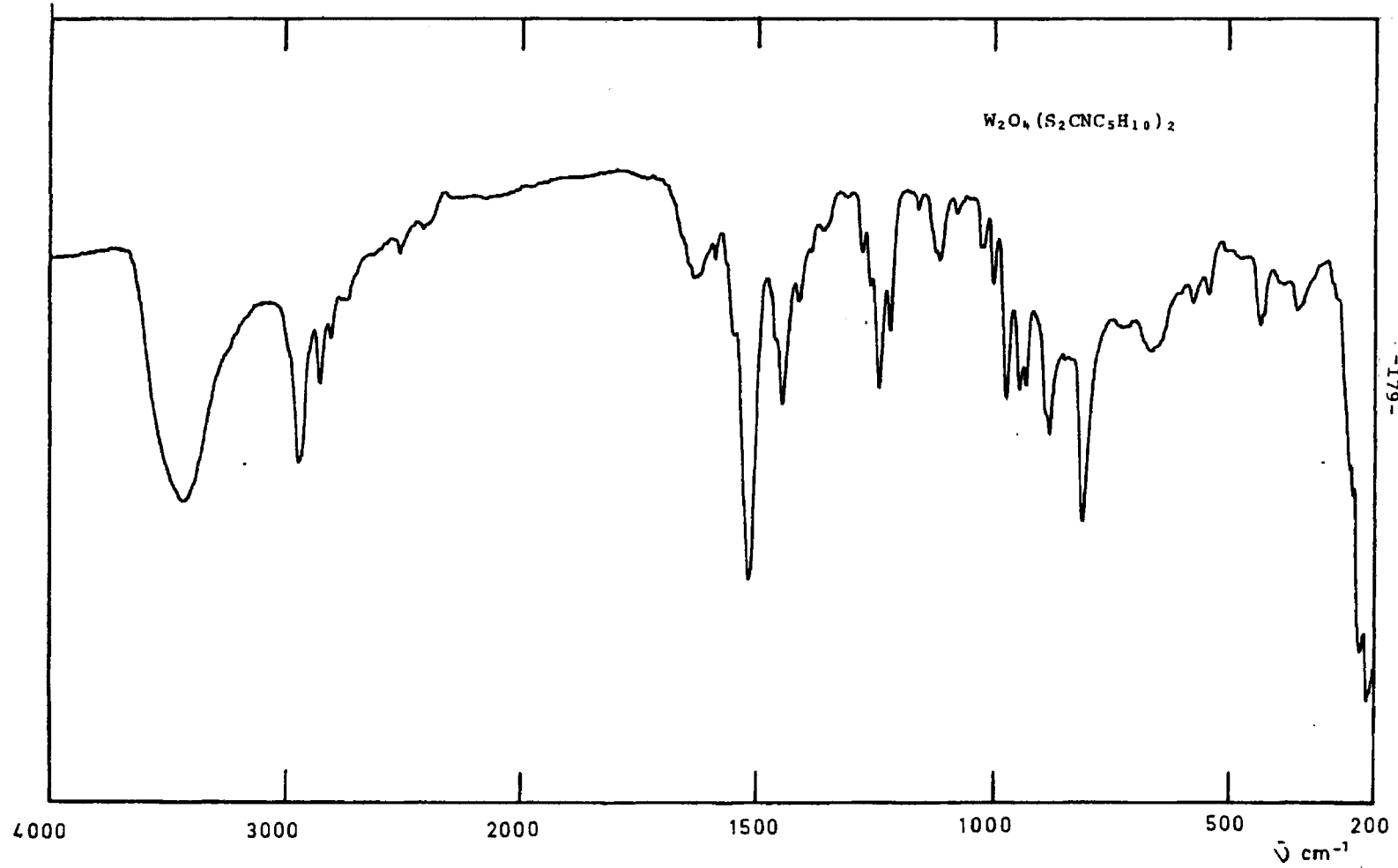


Fig. VII.8.- Espectro infrarrojo.

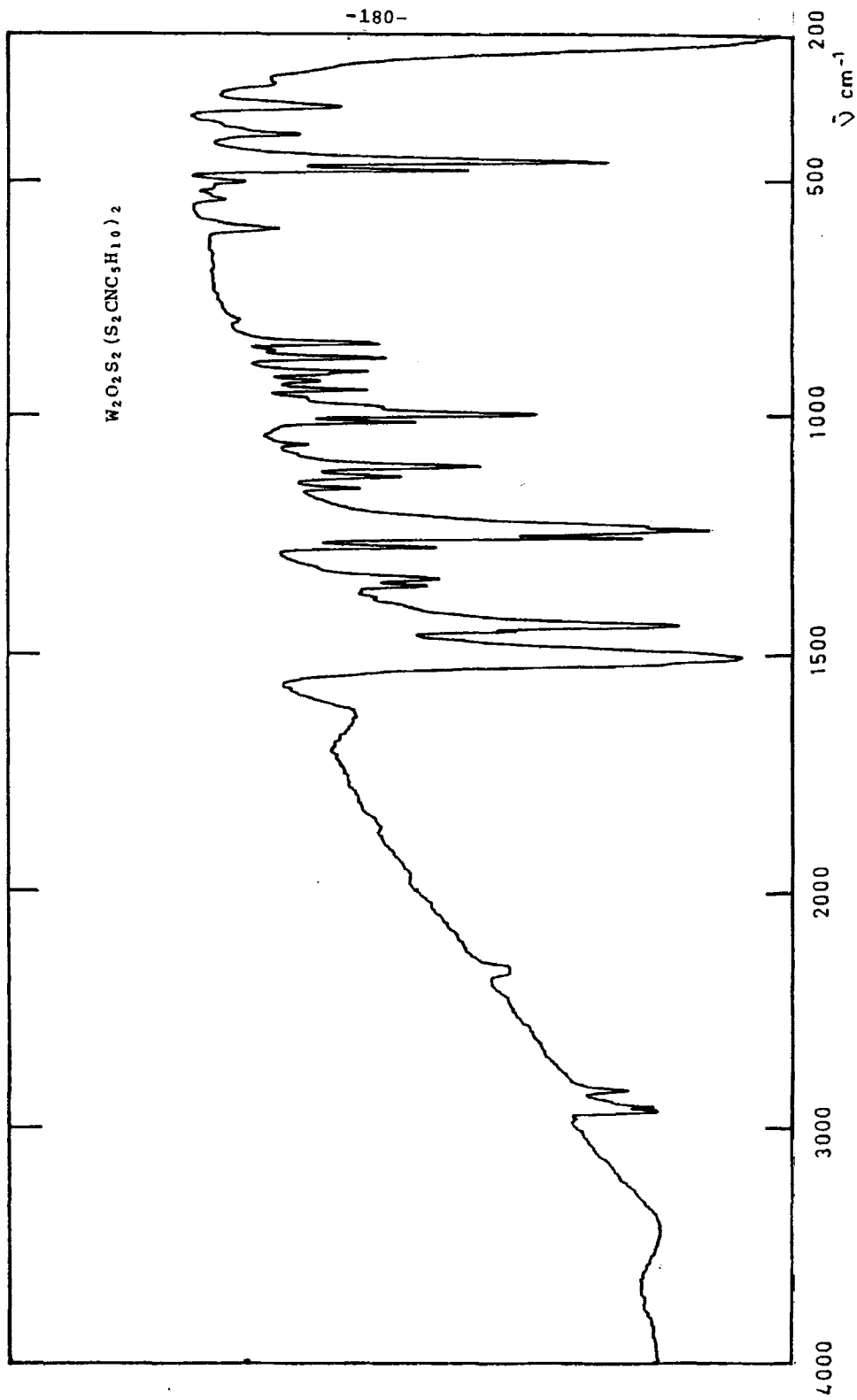


Fig. VII.9.- Espectro infrarrojo.

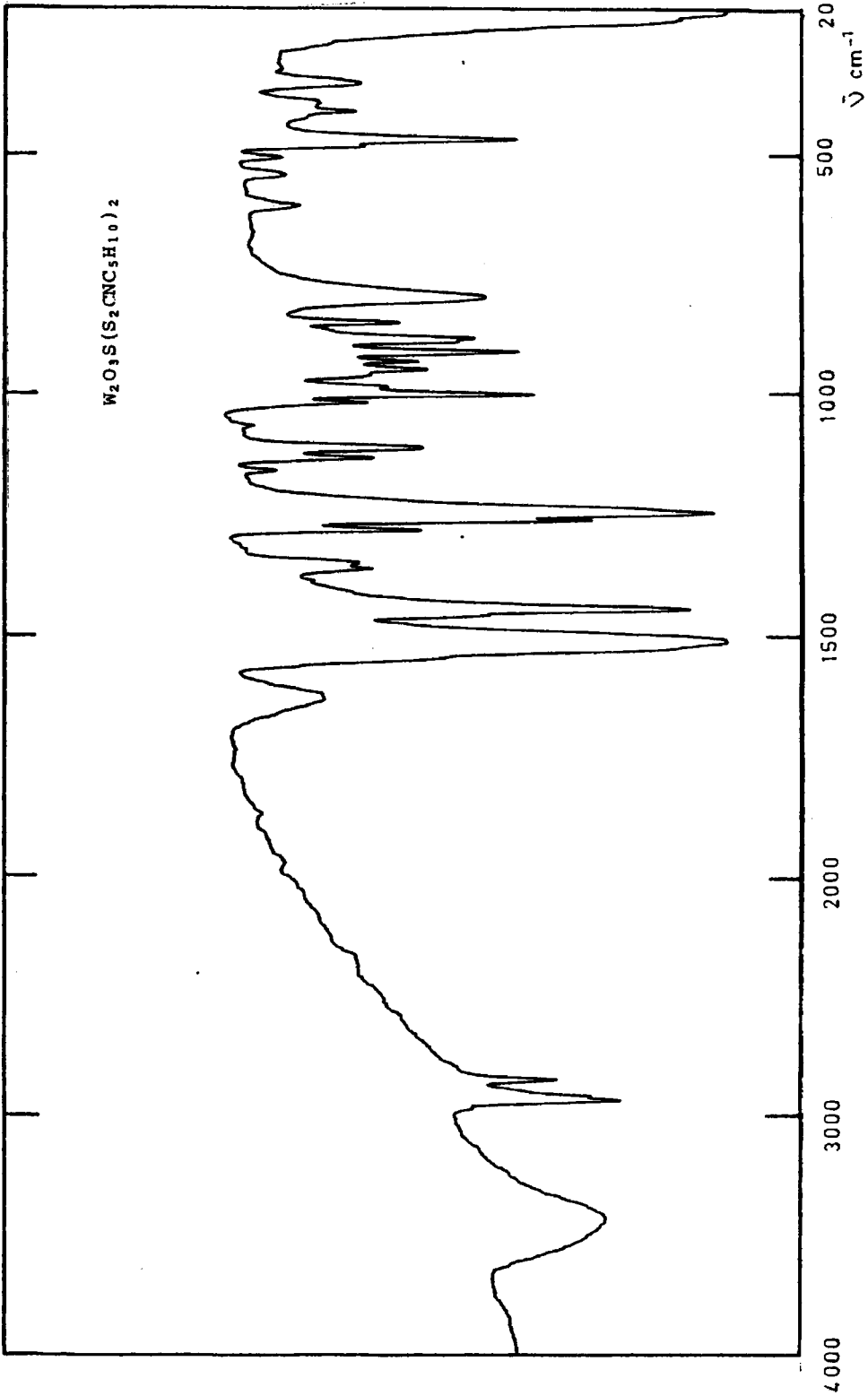


Fig. VII.10.- Espectro infrarrojo.

_T_A_B_L_A_VII.4_ =

Fórmula	Disolvente	λnm	νcm ⁻¹	ε	Asignación
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₄	DMSO	708	14.124	55	² B ₂ → ² E(I)
		594(h)	16.835	213	² B ₂ → ² B ₁
		475	21.052	3.640	Transferencia de carga
		410	24.390	6.228	Transferencia de carga
		350	28.571	10.453	Intralingando
		298	33.557	17.604	Intralingando
		268	37.313	32.912	Intralingando
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₂	DMSO	652(h)	15.337	154	² B ₂ → ² E(I)
		560(h)	17.857	706	² B ₂ → ² B ₁
		476	21.008	5.114	Transferencia de carga
		425	23.529	8.723	Transferencia de carga
		349	28.653	14.520	Intralingando
		299(h)	33.444	22.719	Intralingando
		272	36.764	48.065	Intralingando
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₂	DMSO	648(h)	15.432	131	² B ₂ → ² E(I)
		545(h)	18.348	504	² B ₂ → ² B ₁
		479	20.876	6.173	Transferencia de carga
		449(h)	22.271	5.418	Transferencia de carga
		420	23.809	7.983	Transferencia de carga
		344	29.069	11.654	Intralingando
		300(h)	33.333	27.473	Intralingando
272	36.764	35.245	Intralingando		
W ₂ O ₃ S(S ₂ CNC ₅ H ₁₀) ₂	DMSO	650(h)	15.384	95	² B ₂ → ² E(I)
		540(h)	18.518	489	² B ₂ → ² B ₁
		475	21.052	4.140	Transferencia de carga
		442(h)	22.624	5.247	Transferencia de carga
		415	25.001	9.213	Transferencia de carga
		345	28.985	13.724	Intralingando
		303(h)	33.003	22.054	Intralingando
273	36.630	39.515	Intralingando		

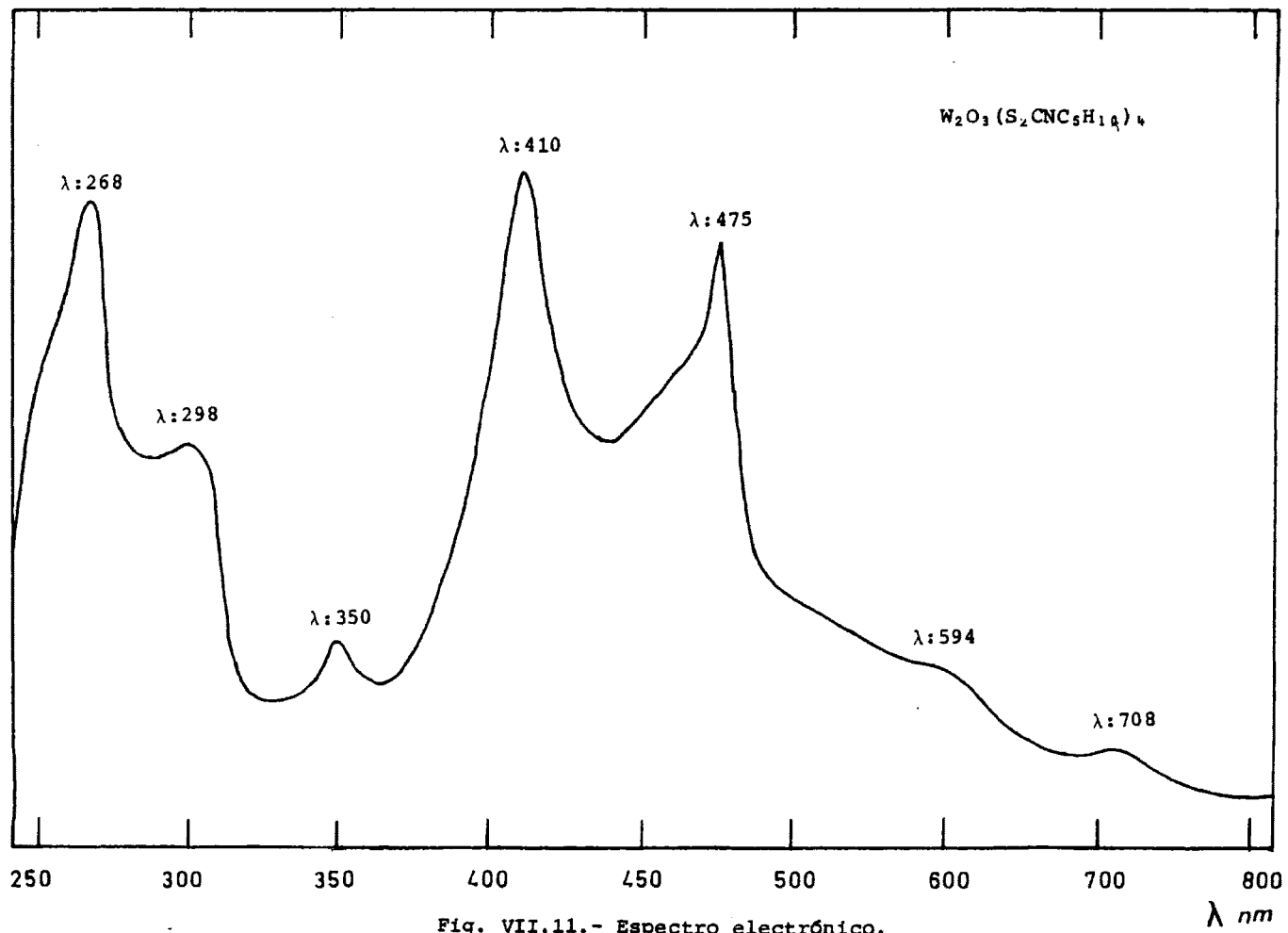


Fig. VII.11.- Espectro electrónico.

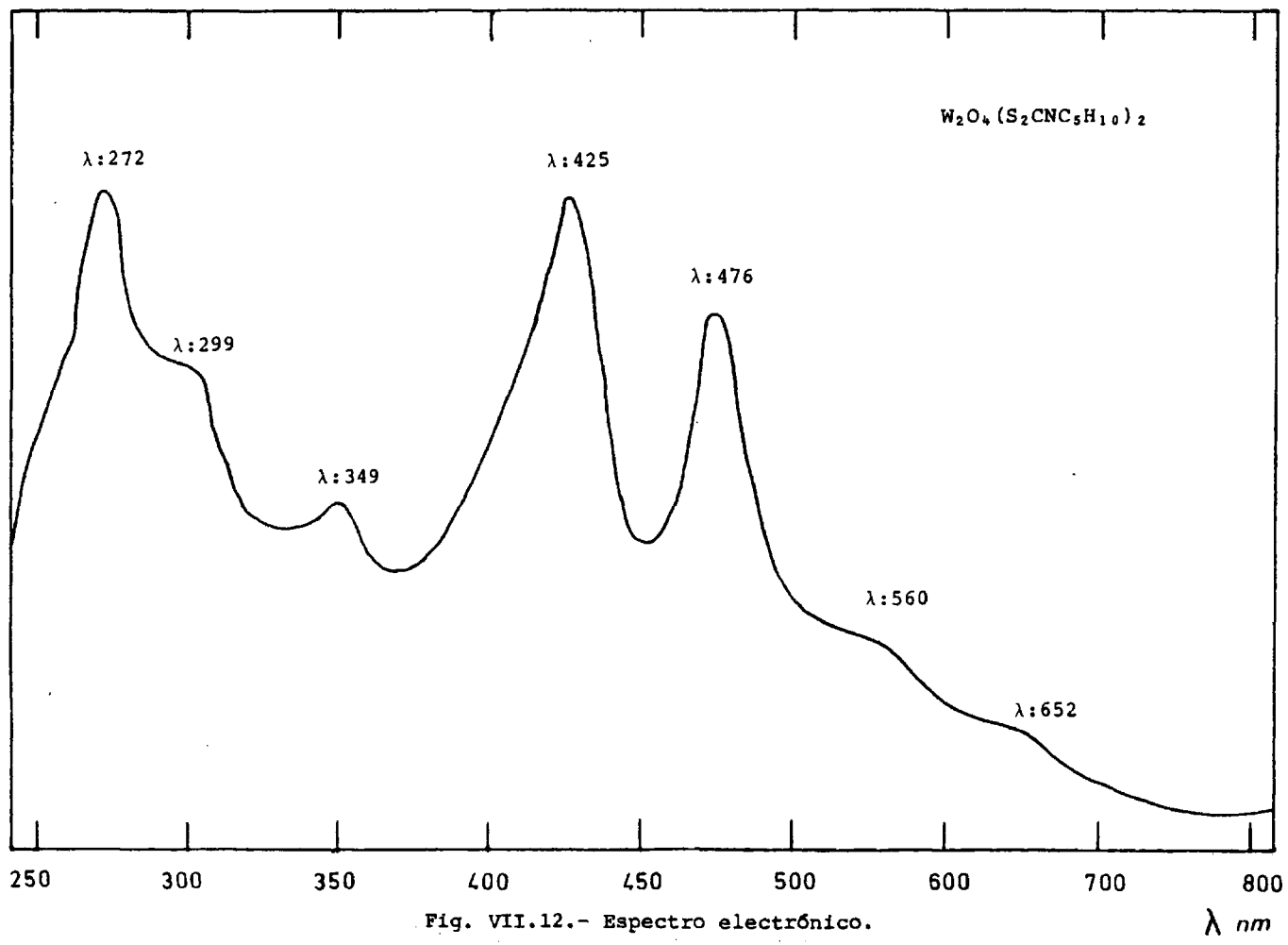


Fig. VII.12.- Espectro electrónico.

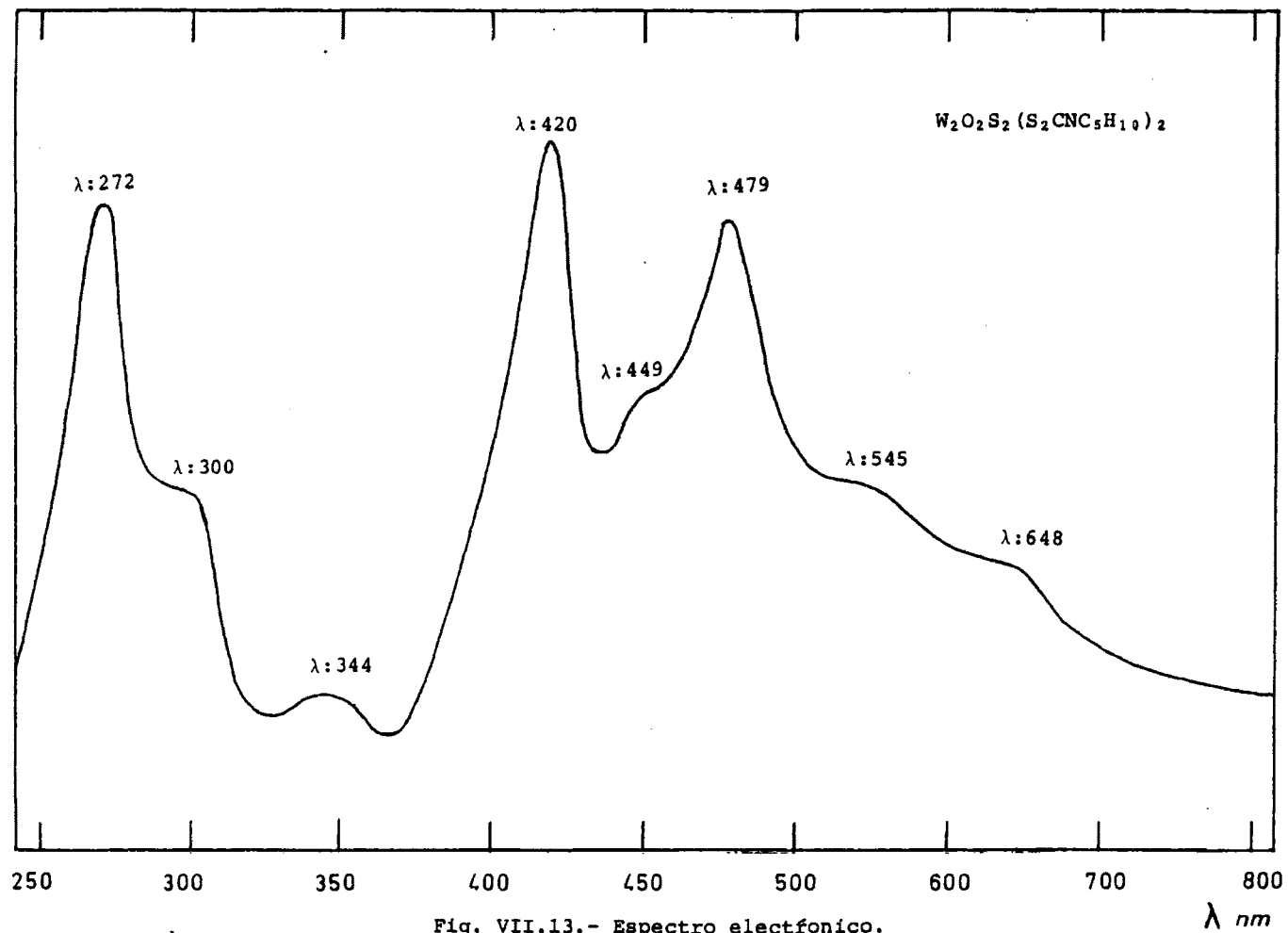


Fig. VII.13.- Espectro elettronico.

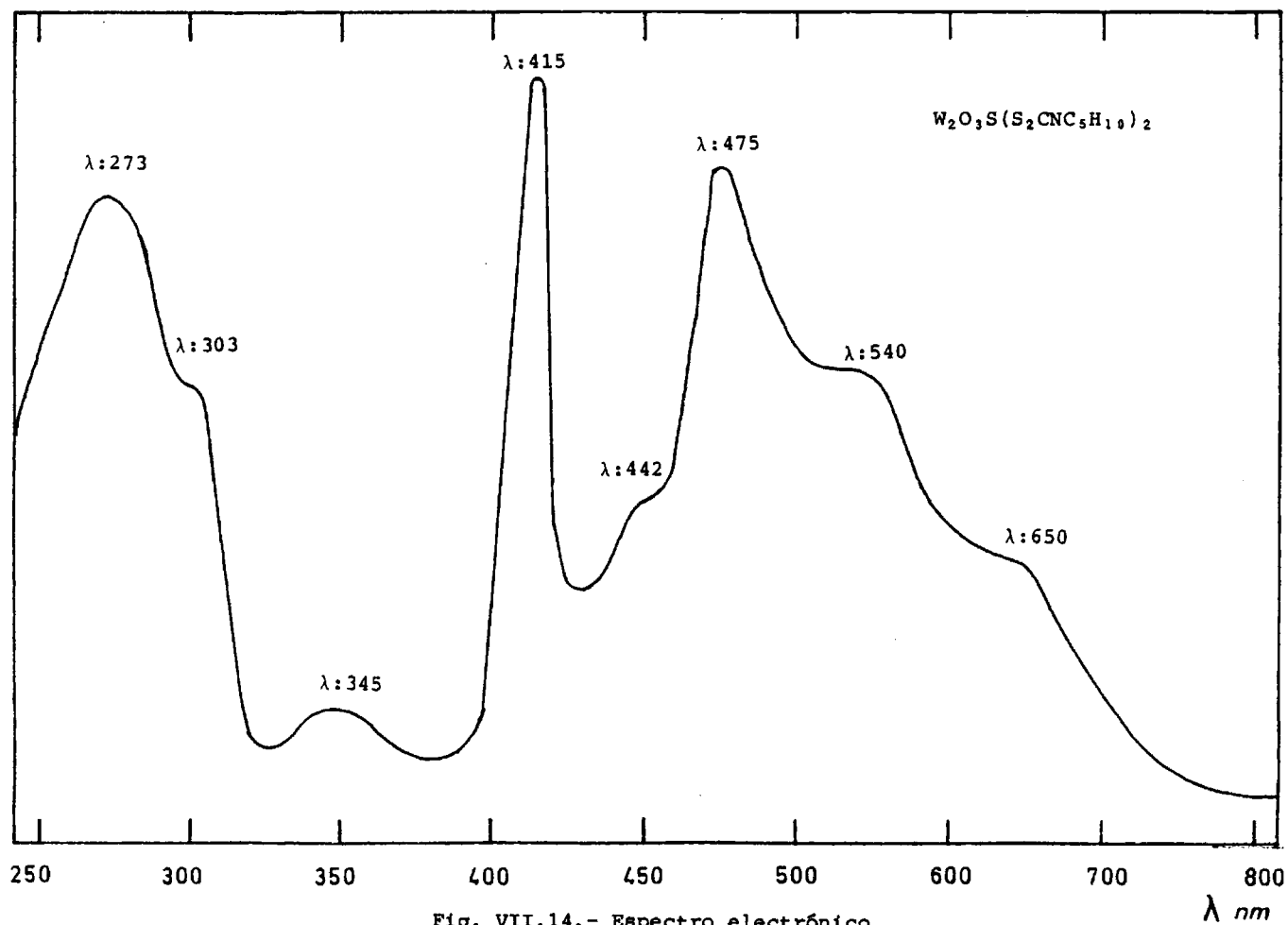


Fig. VII.14.- Espectro electrónico.

T A B L A VII.5

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_5H_{10})_4$	50-215°	Exotérmico	26,51	26,70	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	280-365°	Exotérmico	29,89	30,00	$W_2O_3S_4$
	400-495°	Exotérmico	11,76	11,90	$W_2O_3S_2$
	530-575°	Exotérmico	3,33	3,20	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_5H_{10})_2$	45-200°	Exotérmico	18,61	18,73	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	270-365°	Exotérmico	18,95	18,87	$W_2O_4S_2$
	440-570°	Exotérmico	6,45	6,53	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_5H_{10})_2$	90-200°	Exotérmico	17,85	17,97	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	245-335°	Exotérmico	18,01	17,92	$W_2O_2S_4$
	370-465°	Exotérmico	12,12	12,23	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_5H_{10})_2$	90-170°	Exotérmico	18,23	18,12	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	195-305°	Exotérmico	18,47	18,43	$W_2O_3S_3$
	360-500°	Exotérmico	9,37	9,26	WO_3

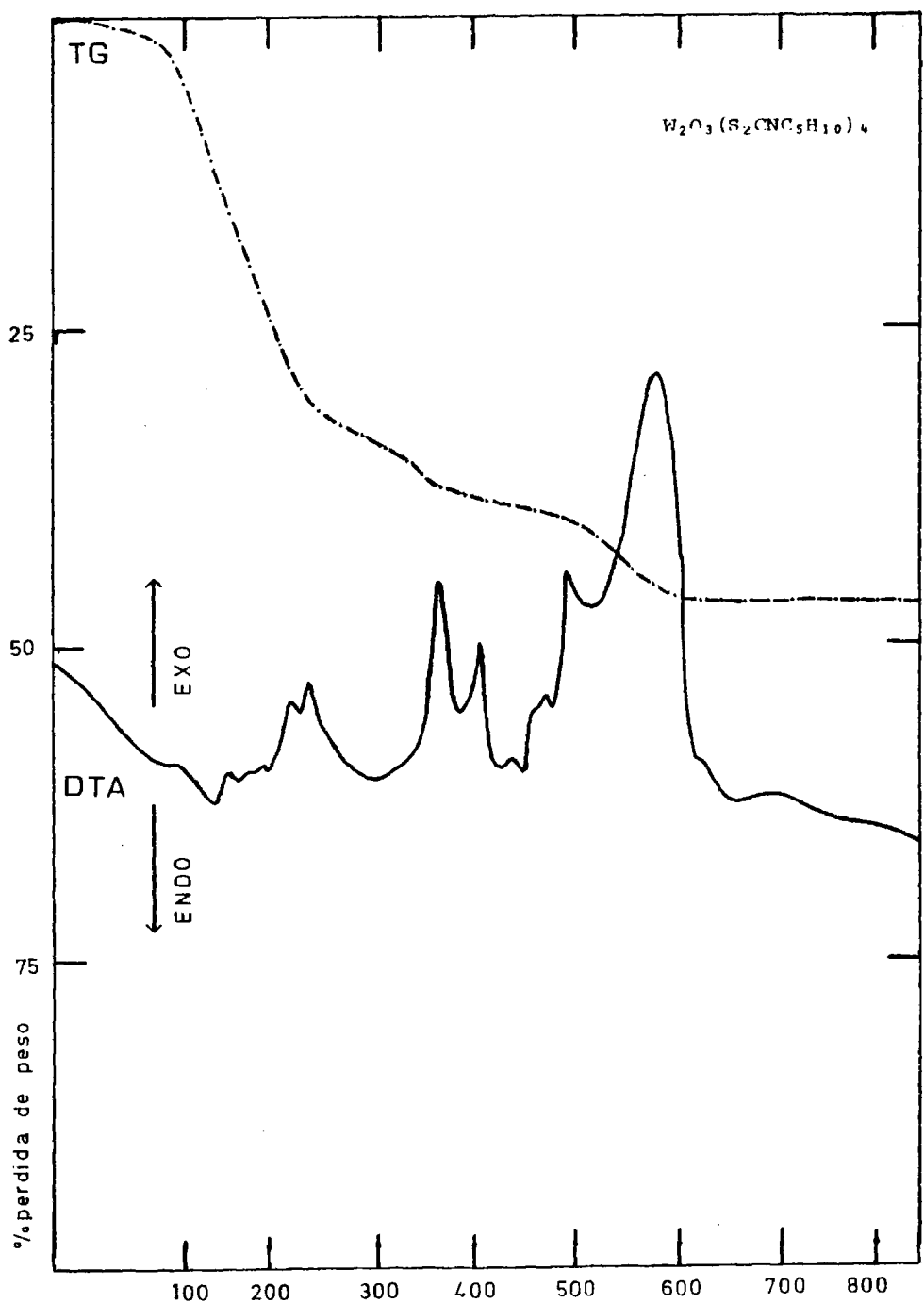


Fig. VII.15.- DTA y TG.

°C

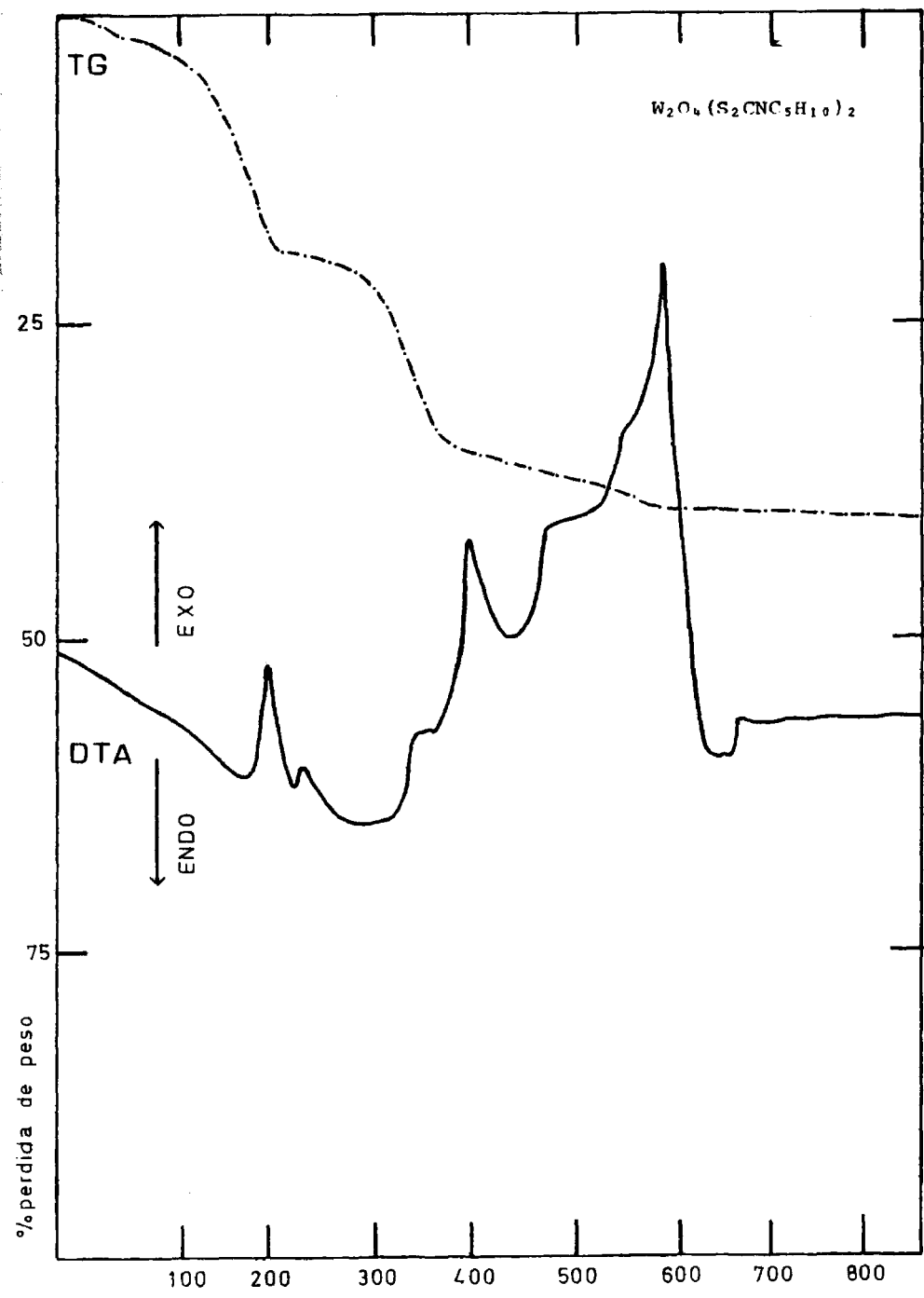


Fig. VII.16.- DTA y TG.

°C

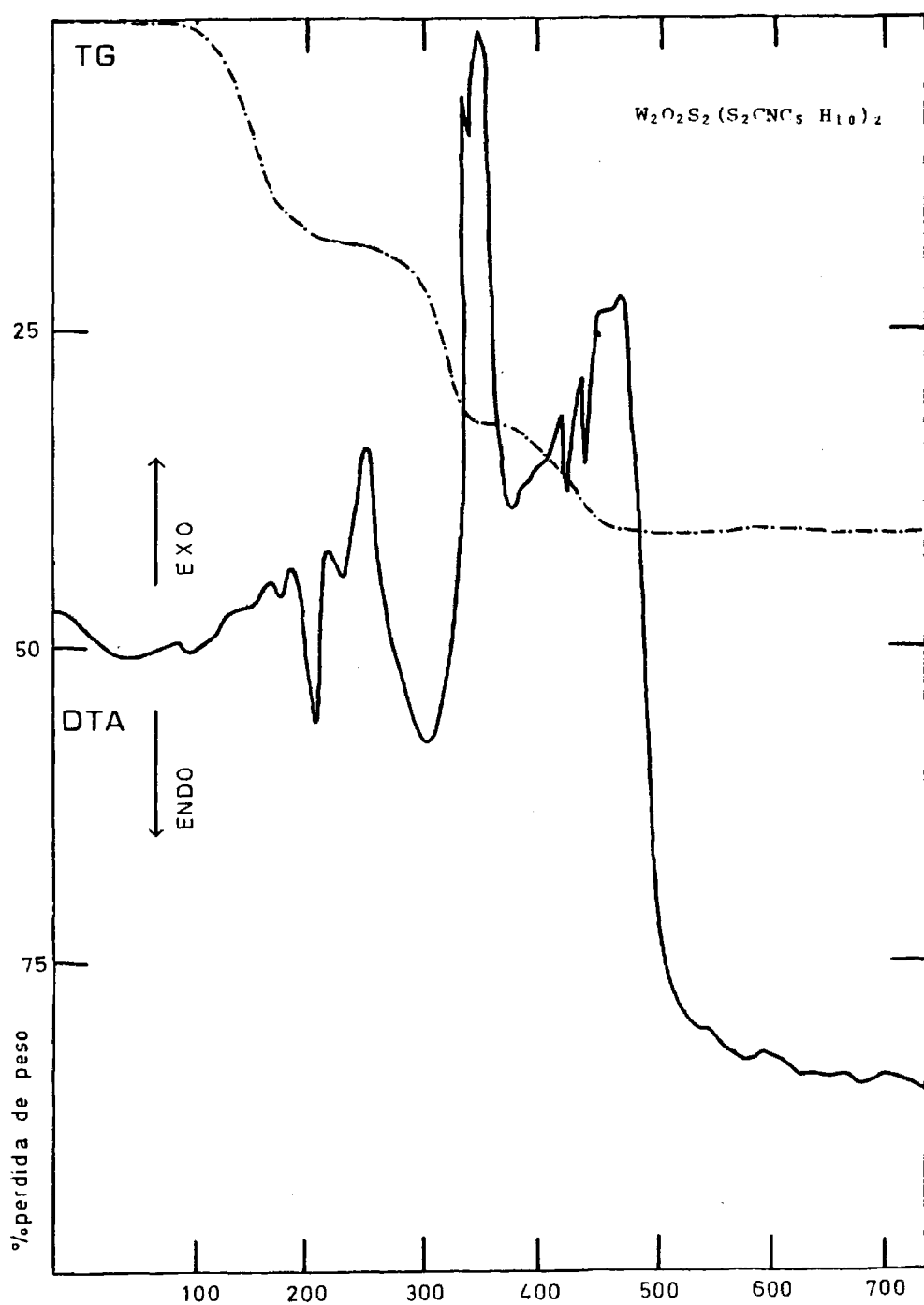


Fig. VII.17.- DTA y TG.

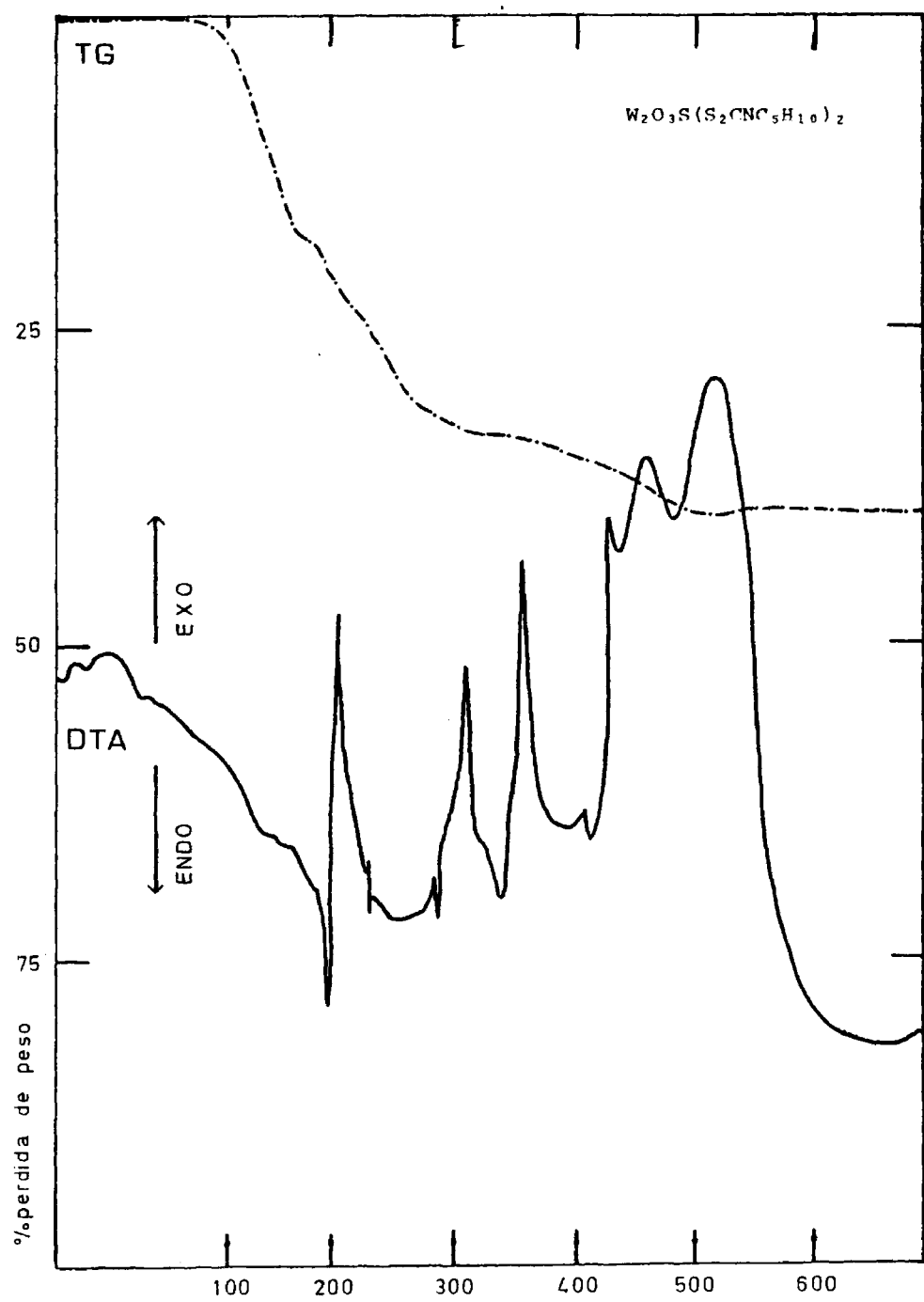


Fig. VII.18.- DTA y TG.

°C

Discusión de resultados

El complejo de estequiometría 2:1 y fórmula asignada $W_2O_3(S_2CNC_5H_{10})_4$, presenta un valor del momento magnético de 0,59 M.B., según las medidas efectuadas de susceptibilidades magnéticas, valor excesivamente bajo para corresponder a un electrón des apareado, por lo que le asignamos una estructura dímera con acoplamiento de spines a través del átomo de oxígeno puente W-O-W.

En el espectro i.r. de este complejo, aparece una banda a 446 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración de tensión simétrica de un enlace W-O-W, la banda de vibración antisimétrica que corresponde a este enlace, se manifiesta a 818 cm^{-1} .

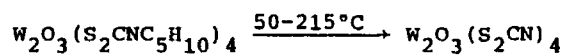
Otra banda aparece a 940 cm^{-1} , la asignamos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O. Finalmente, se aprecian dos bandas a 1.518 y a 1.040 cm^{-1} que las atribuimos, respectivamente, a la vibración de tensión del enlace C-N y C-S.

En el espectro electrónico, en la zona visible de este compuesto, se manifiesta una banda a 708 nm y un hombro a 594 nm, que atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, para una posible estructura octaédrica. Dos bandas que aparecen a 475 y 410 nm, son debidas a transferencia de carga.

En la zona ultravioleta, presenta 3 bandas a 350, 298 y 268 nm, las cuales son debidas a transiciones intraligando del tipo $n + \pi^*$, $\pi + \pi^*$ y $n + \sigma^*$, respectivamente.

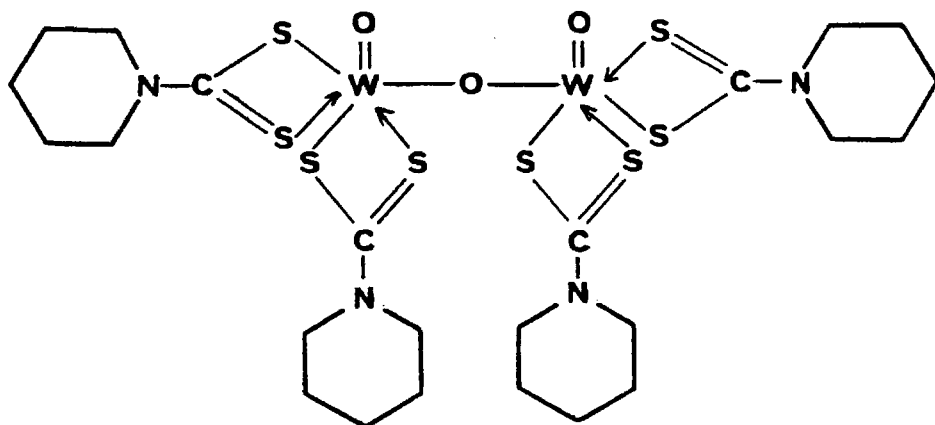
En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa un primer pa

so, en el cual se pierden los átomos de C e H que forman el radical piperidín, mediante un proceso exotérmico entre 50-215°C.



A continuación se produce la combustión, obteniéndose finalmente WO_3 a 575°C.

Por todo ello, la fórmula asignada a este complejo es:



El complejo de estequiometría 1:1, al cual le asignamos una fórmula $\text{W}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2$, presenta un valor del momento magnético de 0,15 M.B., lo que nos hace predecir una estructura dímica de W(V) con acoplamiento de spines, debido a la formación de un enlace directo metal-metal, a través del enlace puente $\text{W}\langle\text{O}\rangle\text{W}$.

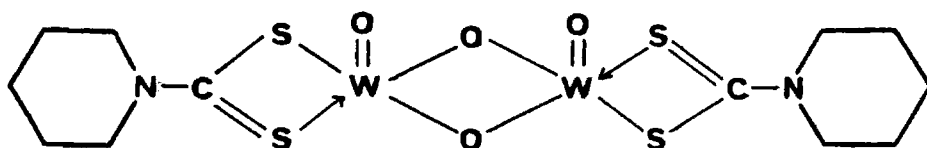
El espectro i.r. de este complejo, presenta una banda a 943 cm^{-1} que atribuimos a la ν_s del enlace $W=O$. Se puede deducir la existencia del puente con enlace $W \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} W$, por las bandas que se registran a 440 y 815 cm^{-1} , que atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica, respectivamente, de dicho enlace $W-O$ puente.

Las bandas correspondientes a los modos de vibración de los enlaces $C-N$ y $C-S$, se manifiestan respectivamente a 1.516 cm^{-1} y 1.109 cm^{-1} .

En el espectro electrónico, se detectan en zona visible dos hombros a 652 y 560 nm , que los atribuimos a transiciones del tipo ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$ y otras dos bandas a 471 y 421 nm , que las atribuimos a transferencia de carga. Sugerimos para el complejo de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_5H_{10})_2$, una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por la base. En zona ultravioleta, presenta tres transiciones, una banda a 349 nm , un hombro a 299 nm y otra banda a 272 nm que las asignamos a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se observa la ruptura de los radicales piperidín, para que mediante un proceso exotérmico entre 45 y 200°C se forme $W_2O_4(S_2CN)_2$. Posteriormente, se realiza la combustión, obteniéndose WO_3 a 570°C .

La fórmula asignada a este complejo es:



El complejo de W(V) con estequiometría 1:1 y fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_5H_{10})_2$, presenta un valor del momento magnético de 0,03 M.B., es decir, casi diamagnético, lo que nos permite predecir la presencia de una estructura dímera para este complejo. El acoplamiento de spines se puede realizar a través de los átomos de azufre del enlace puente $W \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} W$, o bien, por la formación de un enlace directo metal-metal.

El espectro i.r. de este compuesto, presenta una banda a 948 cm^{-1} , que la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace $W=O$. Dos bandas que se detectan a 368 y 470 cm^{-1} , las asignamos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente, respectivamente.

También se aprecia una banda a 1.514 cm^{-1} que la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace C-N y otra banda a 1.039 cm^{-1} que suponemos corresponde al modo de vibración del enlace C-S.

En el espectro electrónico, en zona visible, se producen unas transiciones a frecuencias similares a las del complejo

dímero de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_5H_{10})_2$, a 648 y 545 nm que atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y por tanto le asignamos una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por una arista de la base.

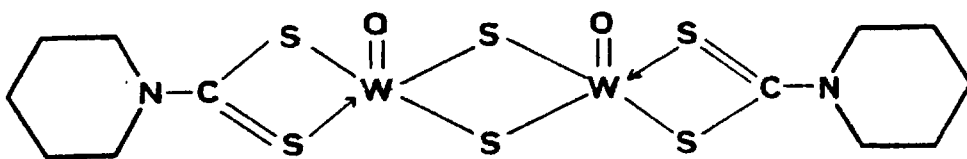
Este complejo presenta un hombro a 449 nm, que atribuimos a una transferencia de carga del tipo:



Además de dos bandas a 479 y 420 nm que las asignamos a transferencia de carga. En zona ultravioleta, se aprecian 3 transiciones a 344, 300(h) y 272 nm, que las atribuimos a transferencia intraligando.

En el análisis realizado por DTA, TG y DSC, se observa la pérdida en un único paso, mediante un proceso exotérmico entre 90-200°C, de los átomos de C e H de los radicales piperidín, a continuación se produce la combustión, obteniéndose WO_3 a 465°C.

La fórmula asignada a este compuesto, que se corresponde con los datos analíticos, es:



El complejo de fórmula asignada $W_2O_3S(S_2CNC_5H_{10})_2$, tiene un valor del momento magnético bajo, 0,06 M.B., por lo cual le asignamos una estructura dímera con acoplamiento de spines a través de los átomos del puente $W \begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} W$, o a través de un enlace directo metal-metal.

Este complejo, con puente μ -oso, μ -tio, en el espectro i.r. presenta una banda a 945 cm^{-1} que la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace $W=O$. Las bandas que aparecen a 437 y 815 cm^{-1} , las asignamos a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace $W-O$ puente, mientras que otras dos bandas que se registran a 368 y 476 cm^{-1} , corresponden respectivamente, a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del enlace $W-S$ puente.

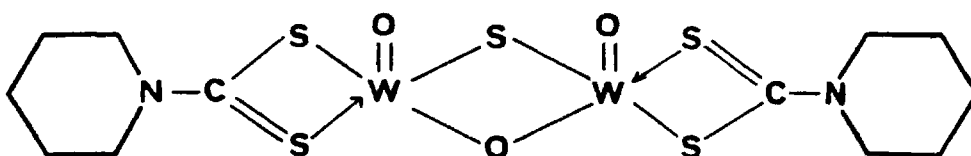
Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces $C-N$ y $C-S$, se manifiestan respectivamente a 1.519 y a 1.108 cm^{-1} .

En el espectro electrónico del complejo, se observan las transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ a 650 nm , y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ a 540 nm y sugerimos una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por una arista de la base. Tres transiciones debidas a transferencia de carga aparecen a 475 , $442(h)$ y 415 nm . En zona ultravioleta se detectan tres transiciones intraligando del tipo $n + \pi^*$ a 345 nm , $\pi + \pi^*$ a 303 nm y $n + \sigma^*$ a 273 nm .

En el DTA, TG y DSC se observa la pérdida entre $90-170^\circ\text{C}$ de los átomos de C e H de los radicales piperidín, después se da

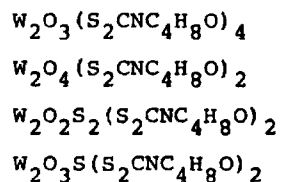
la combustión y se obtiene WO_3 a $500^\circ C$.

Con estos datos y en concordancia con los datos analíticos, la fórmula asignada a este complejo es:



VIII. Complejos de Wolframio (V) con Morfolín ditiocarbamato

Se han obtenido los siguientes complejos de Wolframio (V) con morfolín etc.



VIII.1. Obtenciones

VIII.1.1. Morfolín ditiocarbamato potásico.

Se disuelven 28 g. de KOH en 25 ml. de agua en caliente. Se deja enfriar y una vez fría, se añaden 43 g. de Morfolina, se

agita y se enfría al chorro de agua.

Sobre la disolución anteriormente preparada, se añaden 38 g. de S_2C gota a gota y enfriando al chorro de agua. Durante esta operación, se efectúa una fuerte agitación, que se prolonga 30 minutos más. Se obtiene un sólido amarillo que se separa por filtración a vacío y se deseca sobre P_2O_5 .

Este producto se purifica por recristalización en etanol hirviente. Se deja en reposo 24 horas y se recoge un polvo cristalino blanco-amarillento.

VIII.1.2. $W_2O_3(S_2CNC_4H_8O)_4$

Se disuelven 1,65 g. (0,005 moles) de Wolframato sódico en 30 ml. de agua. Una vez disueltos, le añadimos NaOH 0,1N hasta $pH=8-9$, para evitar la formación de polímeros y se calienta a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución, se le adiciona una solución de 0,5 g. de ditionito sódico en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se prepara una disolución de 2,01 g. (0,01 moles) de morfólin dicit. potásico disueltos en 30 ml. de agua. Se mezcla esta disolución con la de Wolframato sódico preparada anteriormente. La solución resultante se acidula con ácido acético 2N gota a gota y con agitación. La disolución va tomando coloración violeta que se va oscureciendo a medida que seguimos añadiendo ácido acético. Se continúa la adición hasta $pH=5$ y se obtiene un precipitado que lo aislamos por filtración a vacío.

El precipitado así obtenido, de color morado, lo lavamos con mezcla de agua-etanol (50%) en caliente. Filtramos el residuo a vacío y lo desecamos sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 62%.

VIII.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_4H_8O)_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua, añadiendo NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta solución, una vez fría, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se prepara una disolución de 2,01 g. (0,01 moles) de morfín dicit. potásico en 30 ml. de agua, sobre la cual se añade la solución de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ preparada anteriormente.

A esta solución, le añadimos HCl 2N gota a gota y con agitación hasta pH=2. La solución se vuelve de color azul-violeta y precipita un sólido morado, el cual se aísla por filtración a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50%, en caliente y repetidas veces.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío, obteniéndose un polvo morado que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 73%.

VIII.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_8O)_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en

35 ml. de agua y se le añade NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución, una vez fría, se le añade una disolución de 2,01 g. (0,01 moles) de morfólin dte. potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la solución obtenida de la mezcla de las dos, se le pasa corriente de SH₂ durante 30 minutos, en baño de hielo, transcurrido el tiempo de reacción, la solución toma coloración marrón que se deja en reposo en nevera durante 48 horas.

Pasado este tiempo, le adicionamos gota a gota y agitando, ácido acético 2N hasta pH=4-5 y se obtiene un precipitado de color marrón, el cual se separa por filtración a vacío y se lava con mezcla de agua y etanol al 50% en caliente.

El residuo marrón obtenido, se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 76%.

VIII.1.5. W₂O₃S(S₂CNC₄H₈O)₂

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua y le adicionamos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. Esta disolución, una vez fría, se acidula con HCl 2N hasta pH=4, y sobre la cual se pasa corriente de SH₂ durante 30 minutos, enfriando exteriormente con baño de hielo, obteniéndose una disolución de color verde, la cual se deja en reposo durante 24 horas en nevera. Transcurrido este tiempo, se le adiciona una solución de 2,01 g. (0,01 moles) de morfólin

dte. potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la mezcla así obtenida, le añadimos gota a gota y con agitación continua, ácido acético 2N hasta pH=4-5 y precipitación total.

Se obtiene un precipitado marrón, el cual se aísla filtrándolo a vacío. Se lava con mezcla de agua-etanol al 50% en caliente. El residuo se filtra a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 87%.

VIII.2. Análisis

Los análisis realizados por los métodos descritos anteriormente para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla VIII-1.

La recta de calibrado obtenida en el análisis espectrofotométrico por Absorción Atómica del Wolframio, corresponde a una ecuación:

$$Y = 0,00026 X + 0,00163$$

y que se representa en la figura VIII-1. Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica para los distintos valores de concentraciones del metal en estos complejos, se indican en las figuras VIII-2 a VIII-5.

T A B L A VIII.1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_4H_8O)_4$	22,55	3,00	5,26	24,06	34,58	22,42	3,08	5,31	24,18	34,47
$W_2O_4(S_2CNC_4H_8O)_2$	15,87	2,11	3,70	16,93	48,67	15,92	2,19	3,67	16,80	48,71
$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_8O)_2$	15,22	2,03	3,55	24,36	46,70	15,31	2,05	3,50	24,22	46,66
$W_2O_3S(S_2CNC_4H_8O)_2$	15,54	2,07	3,62	20,72	47,66	15,46	2,01	3,72	20,91	47,62

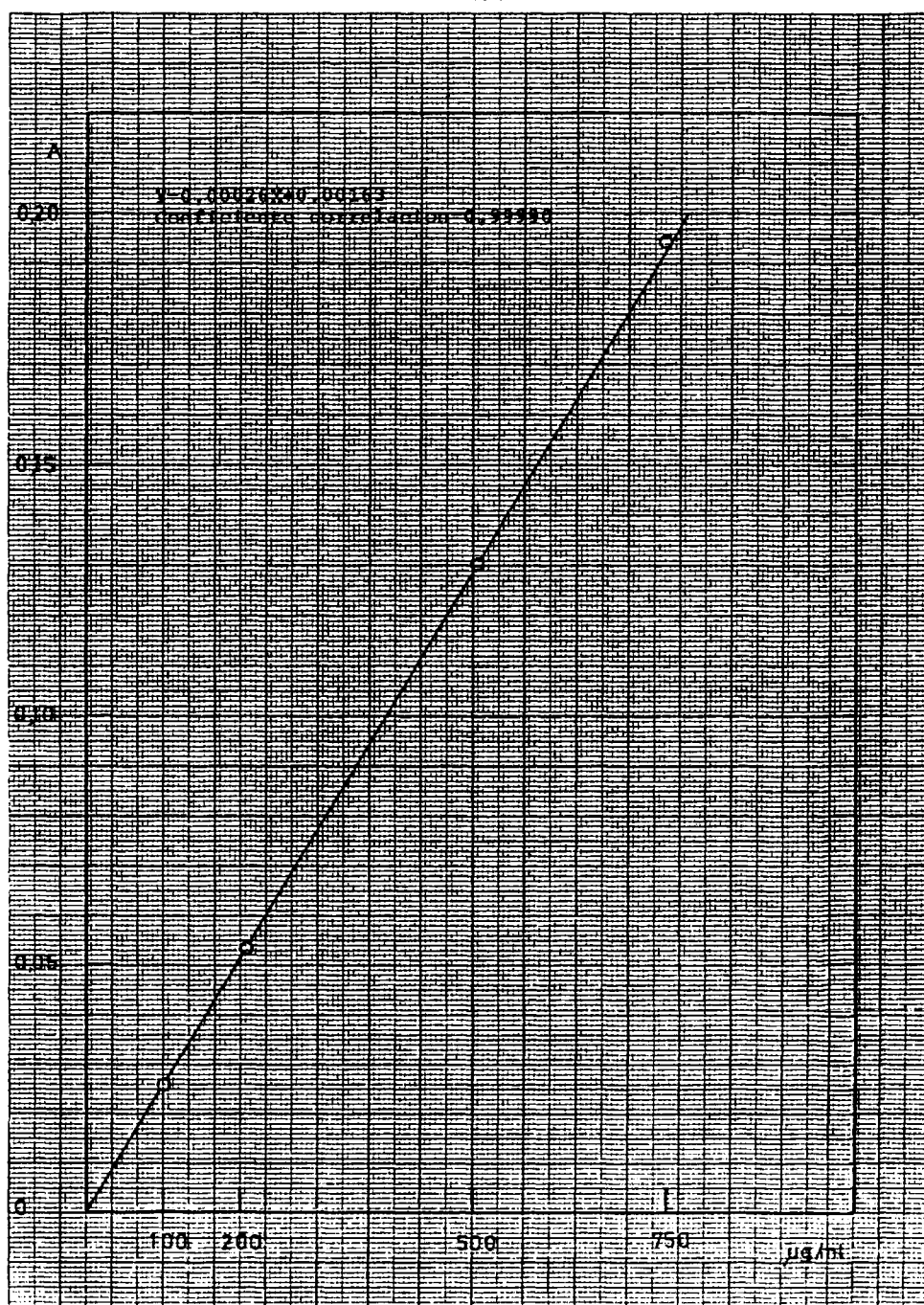


Fig. VIII.1.- Recta de calibrado

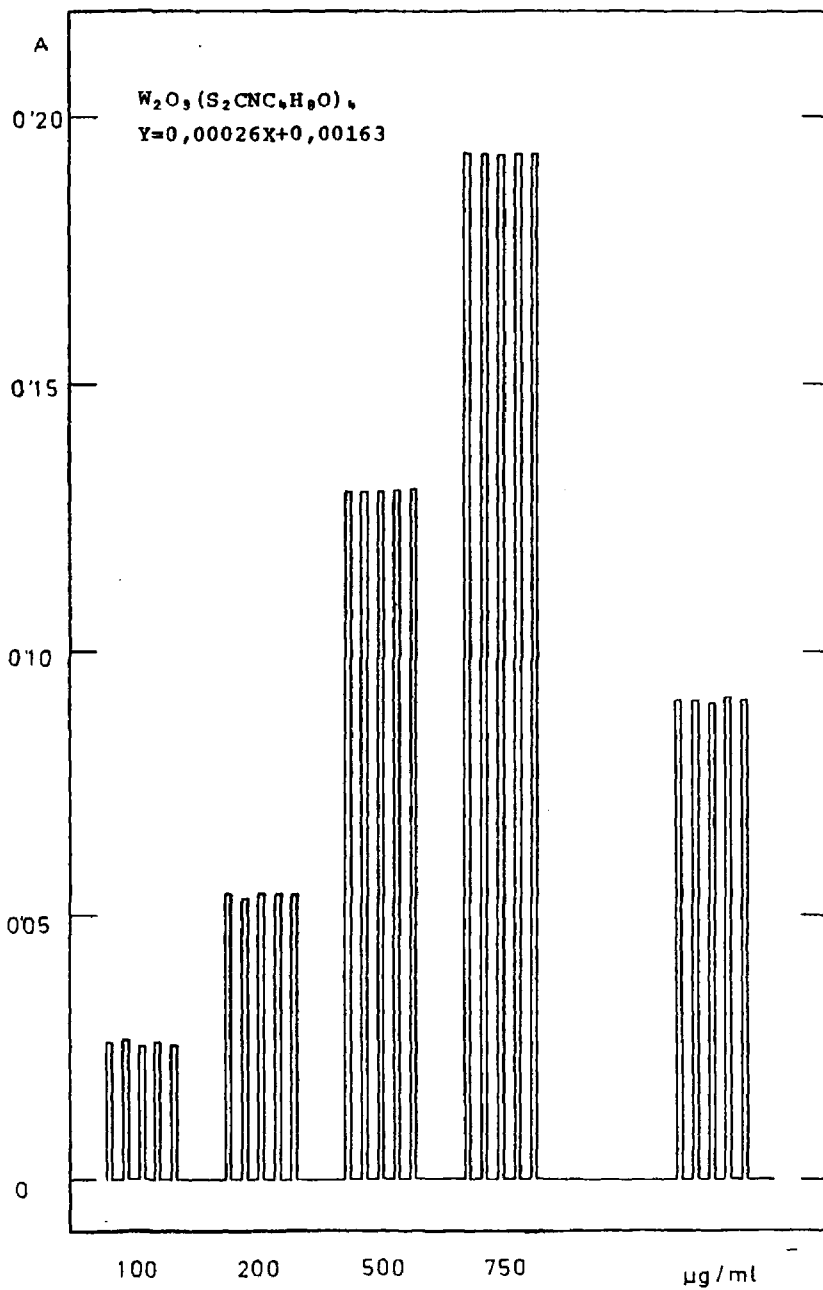


Fig. VIII.2.- Análisis de Wolframio.

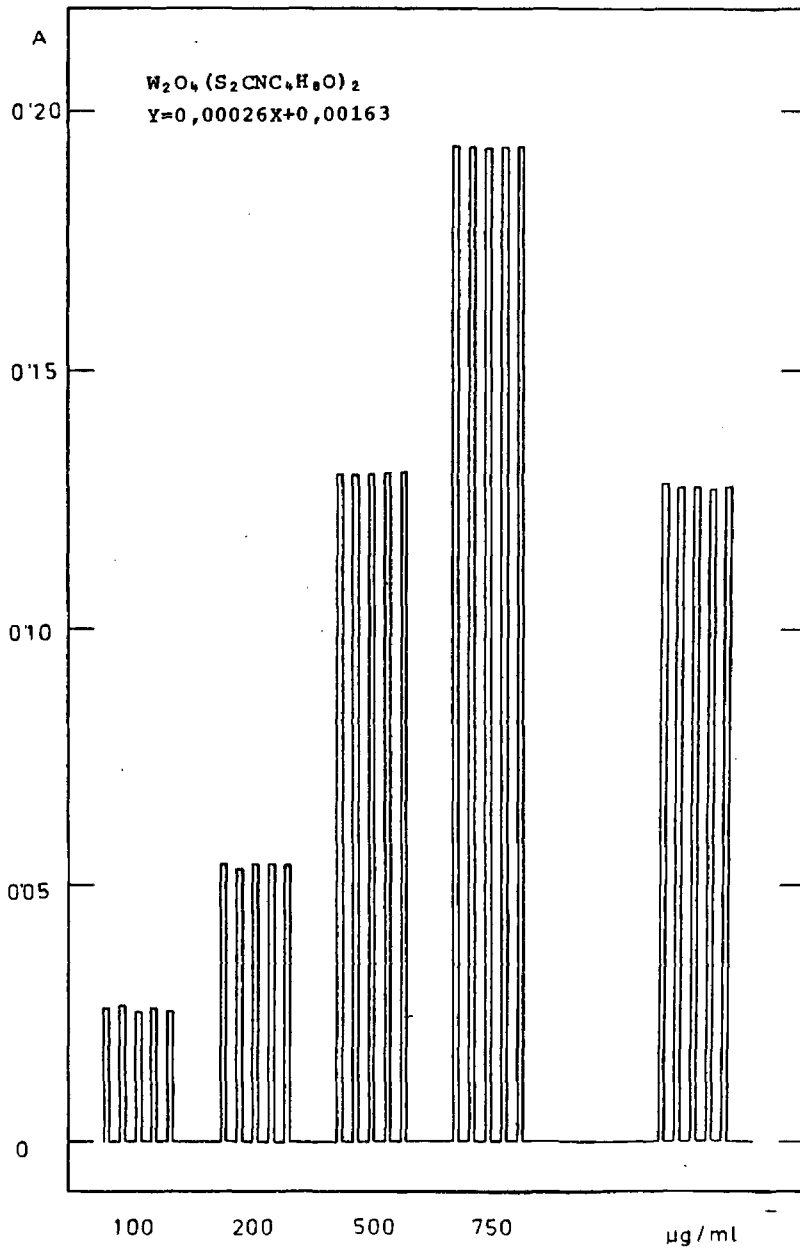


Fig. VIII.3.- Análisis de Wolframio.

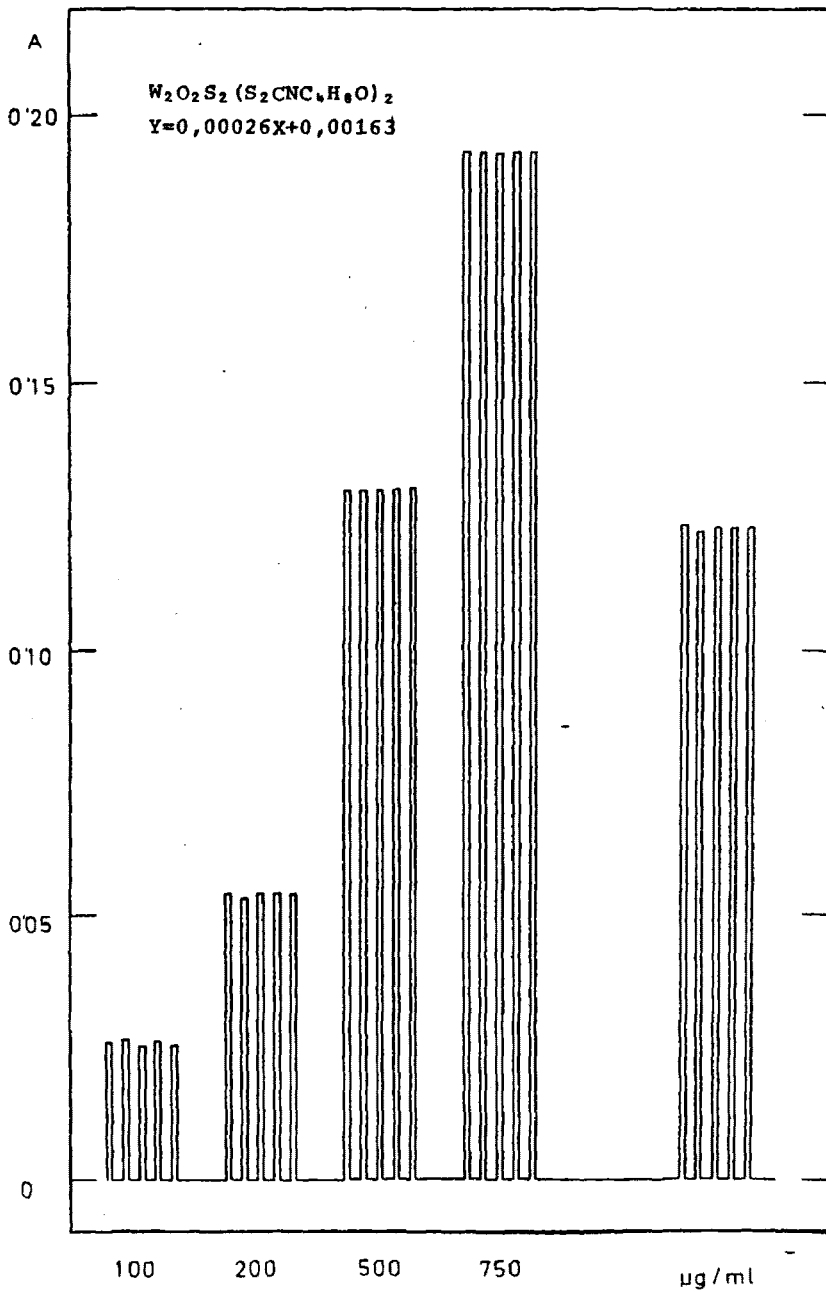


Fig. VIII.4.- Análisis de Wolframio.

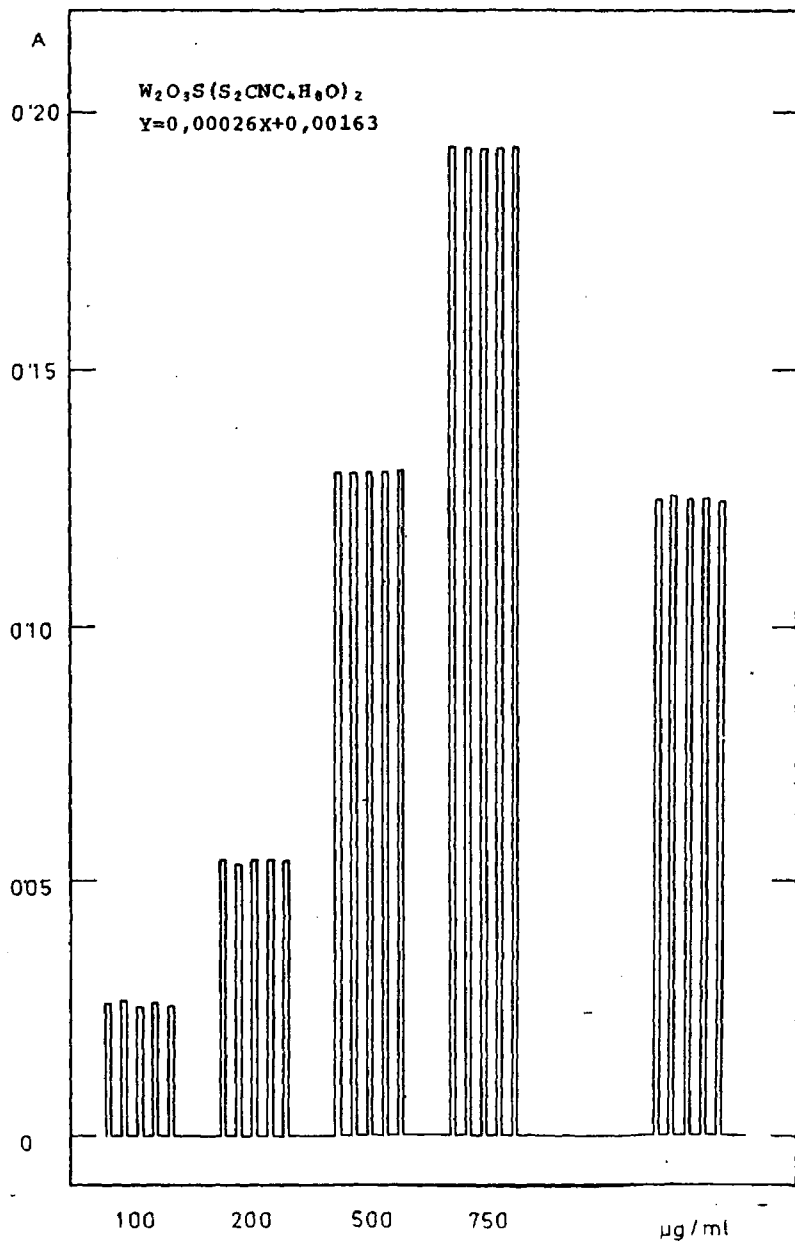


Fig. VIII.5.- Análisis de Wolframio.

VIII.3. Momentos Magnéticos

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas encontradas y los valores de los momentos magnéticos calculados a diferentes intensidades del Campo, se muestran en la Tabla VIII-2.

VIII.4. Espectros Infrarrojos

Los espectros i.r. de los complejos obtenidos han sido realizados por la técnica de la pastilla de KBr. En la Tabla VIII-3 se indican las principales bandas.

El espectro infrarrojo del ligando morfolín dte. potásico, se muestra en la figura VIII-6. Los correspondientes espectros de los complejos de W(V) con morfolín dte. aquí obtenidos, se presentan en las figuras VIII-7 a VIII-10.

VIII.5. Espectros Electrónicos

Los espectros electrónicos de los complejos, se han determinado sobre disoluciones de los productos en dimetil sulfóxido.

En la Tabla VIII-4, se indican las bandas que aparecen en zona visible y ultravioleta. Los correspondientes espectros electrónicos, se muestran en las figuras VIII-11 a VIII-14.

VIII.6. DTA, TG y DSC

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno. Los

T_A_B_L_A_VIII,2

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₄	21,5	2,0	-0,055451	-59	303	0,60
	21,5	2,2	-0,134398	-143	219	0,51
	21,5	2,4	-0,214286	-228	134	0,40
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂	21,5	2,0	-0,222222	-168	19	0,15
	21,5	2,2	-0,243386	-184	3	0,06
	21,5	2,4	-0,250000	-189	-2	Diamagnético
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂	22	2,0	-0,261421	-206	1	0,03
	22	2,2	-0,267766	-211	-4	Diamagnético
	22	2,4	-0,271574	-214	-7	Diamagnético
W ₂ O ₃ S (S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂	22	2,0	-0,252591	-195	2	0,05
	22	2,2	-0,257772	-199	-2	Diamagnético
	22	2,4	-0,261658	-202	-5	Diamagnético

T A B L E VIII 3

		$W_2O_3(S_2CNC_4H_8O)_4$	$W_2O_4(S_2CNC_4H_8O)_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_8O)_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_4H_8O)_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1512	1518	1512	1511
ν	C-S (cm^{-1})	1109	1108	1113	1112
ν_s	W=O (cm^{-1})	940	944	947	945
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	819	815	—	813
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	448	440	—	431
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	473	475
ν_s	W-S _p (cm^{-1})	—	—	370	370

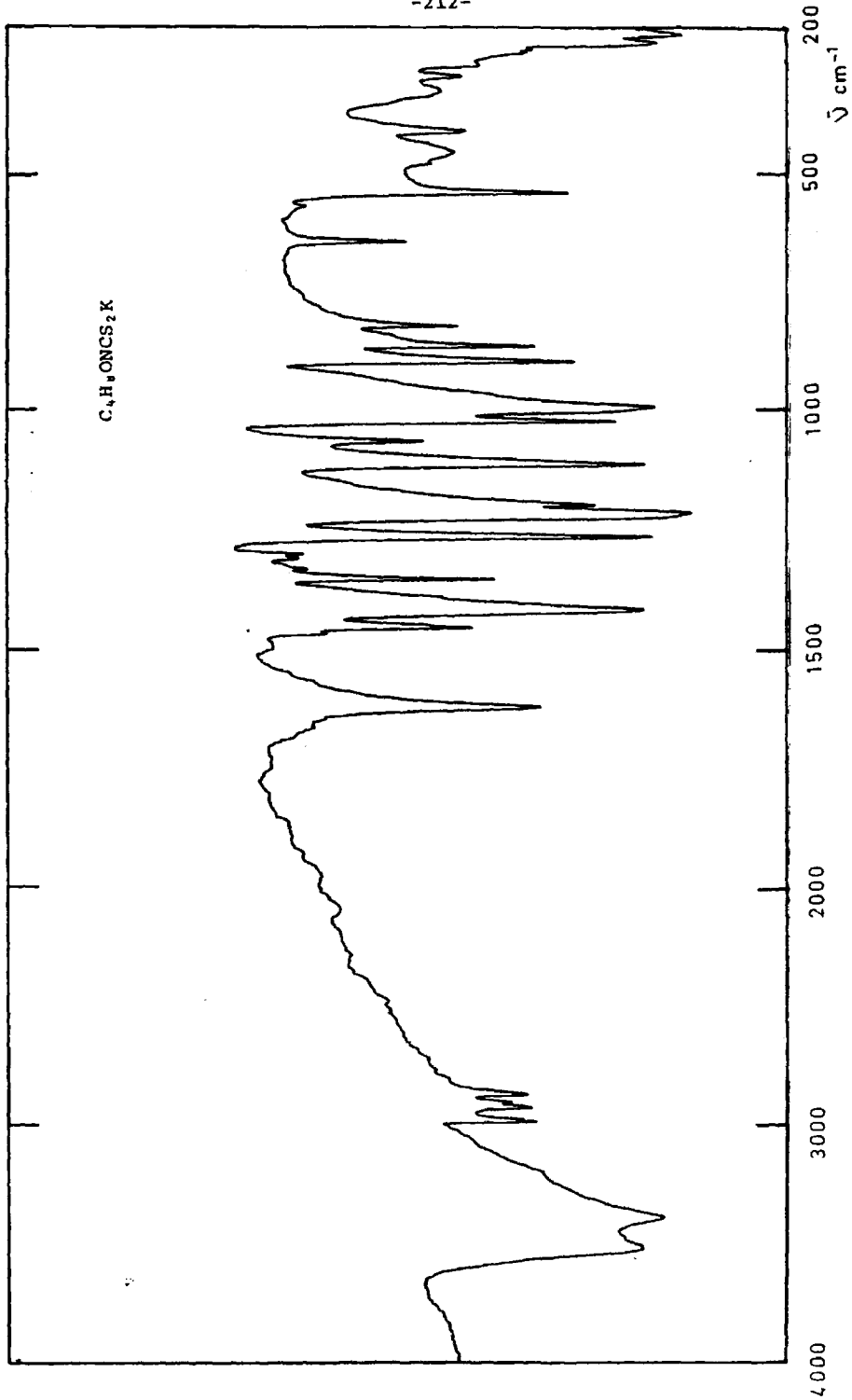


Fig. VIII.6.- Espectro infrarrojo.

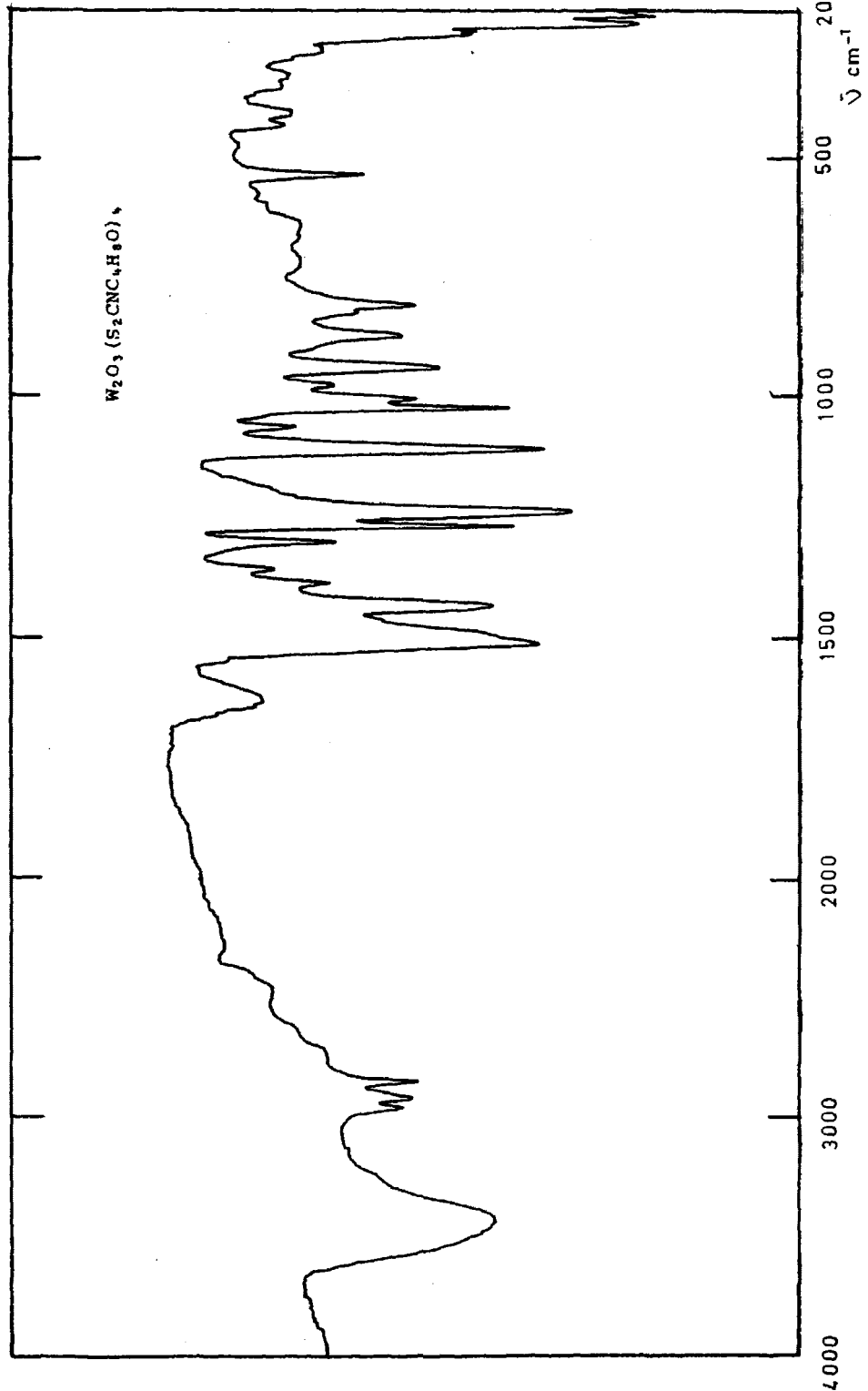
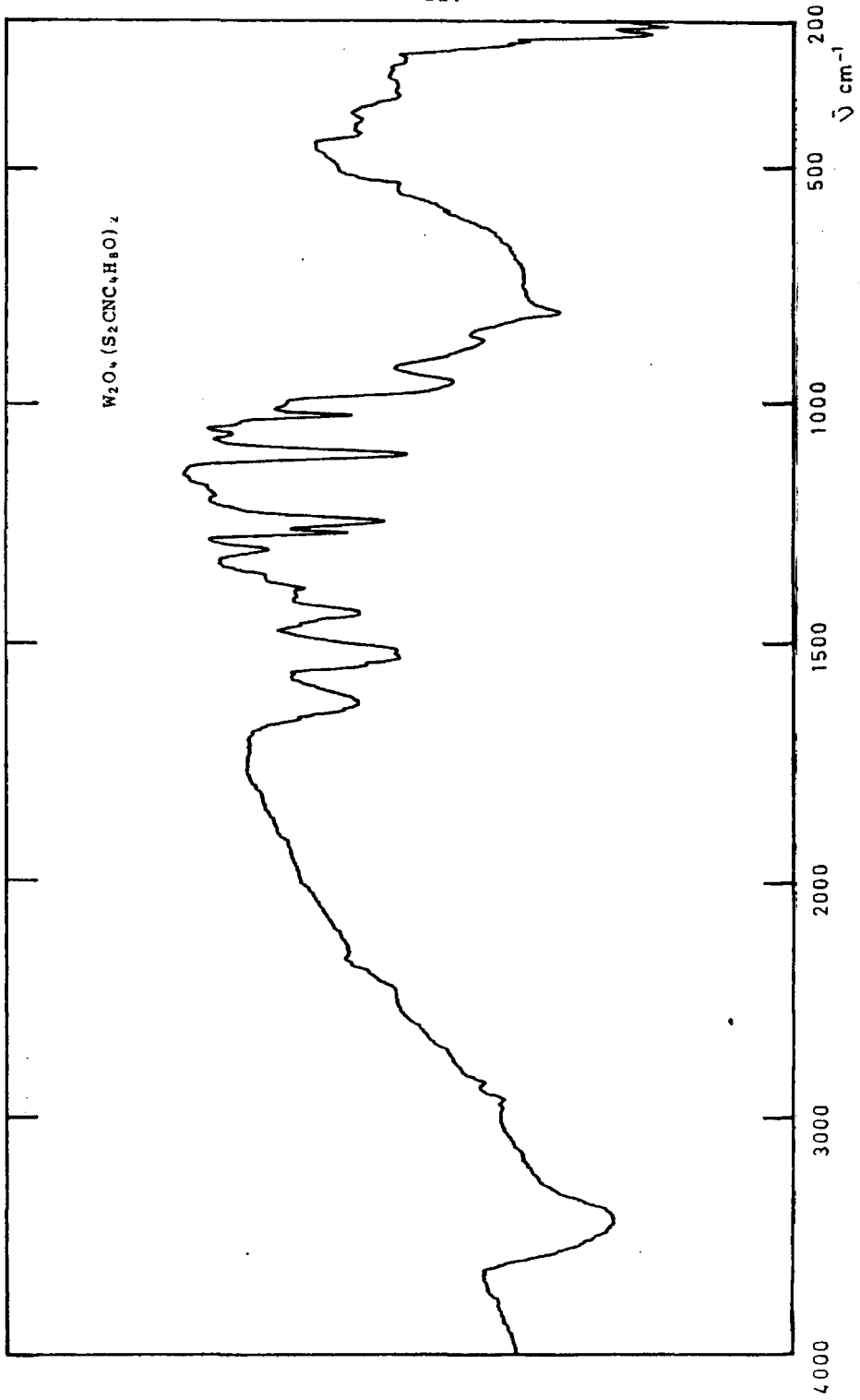


Fig. VIII.7.- Espectro infrarrojo.



Pl. VIII.8.- Es ectro infrarro o.

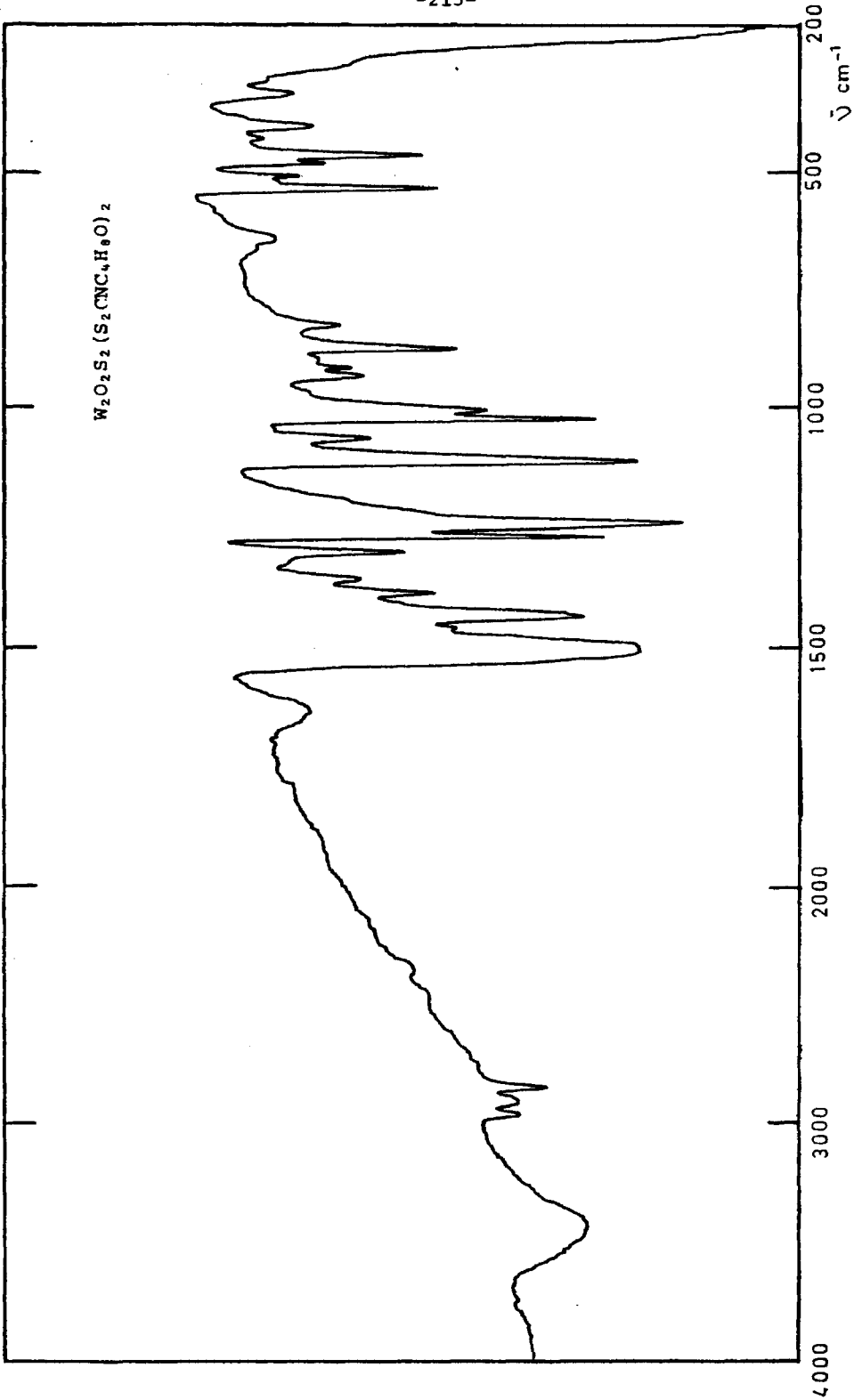


Fig. VIII.9.- Espectro infrarrojo.

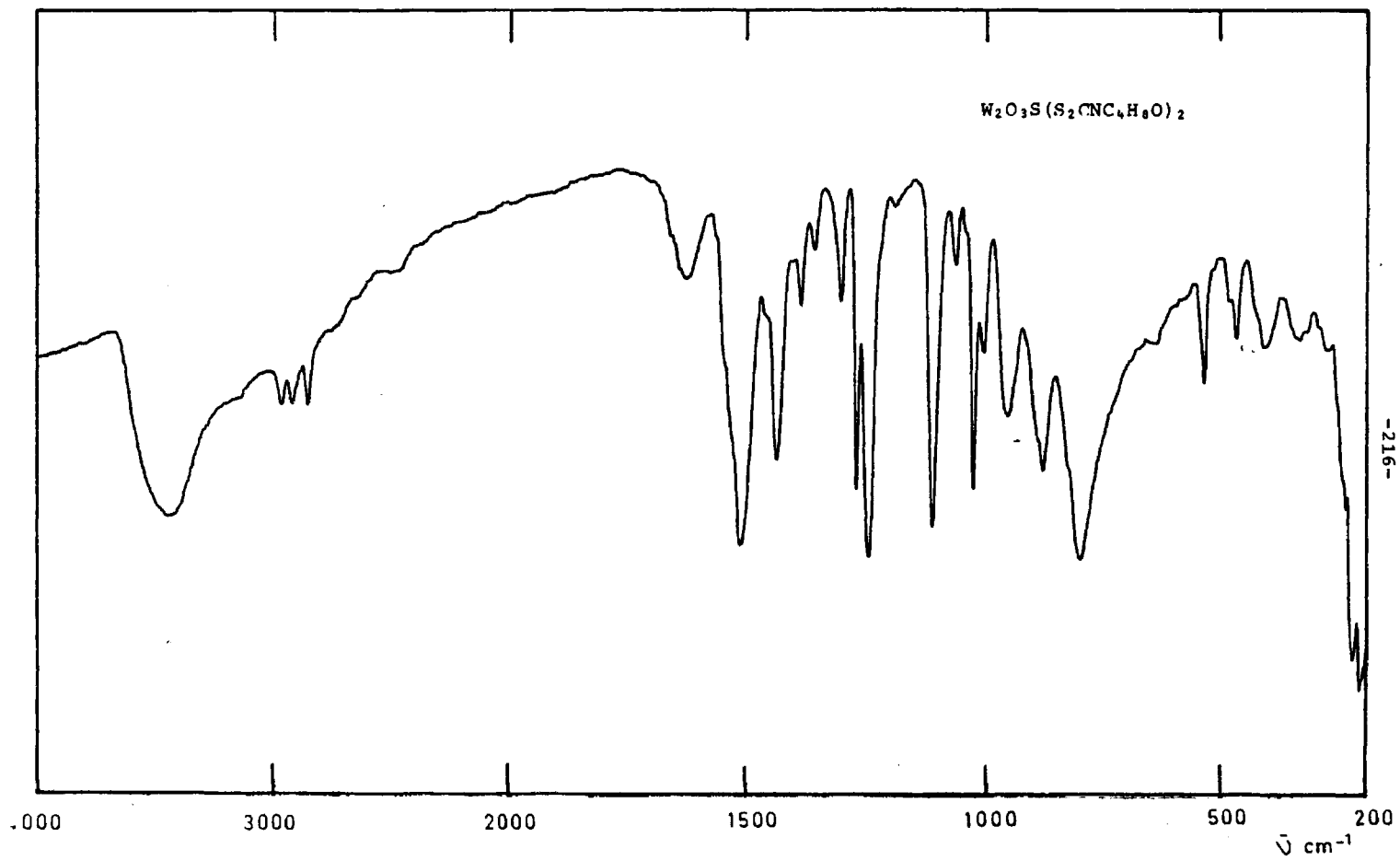


Fig. VIII.10.- Espectro infrarrojo.

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$W_2O_3 (S_2CNC_4H_8O)_4$	DMSO	709	14.104	41	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		588 (h)	17.006	203	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		473	21.141	3.141	Transferencia de carga
		416	24.038	8.253	Transferencia de carga
		345 (h)	28.985	15.417	Intraligando
		303	33.003	37.297	Intraligando
		269	37.174	41.046	Intraligando
$W_2O_4 (S_2CNC_4H_8O)_2$	DMSO	645 (h)	15.503	103	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		545 (h)	18.348	452	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	4.351	Transferencia de carga
		423	23.640	6.708	Transferencia de carga
		348 (h)	28.735	9.919	Intraligando
		303	33.003	17.074	Intraligando
		271	36.900	32.560	Intraligando
$W_2O_2S_2 (S_2CNC_4H_8O)_2$	DMSO	650 (h)	15.384	57	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		575 (h)	17.391	326	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		478	20.920	4.701	Transferencia de carga
		445 (h)	22.471	4.503	Transferencia de carga
		431	23.201	8.226	Transferencia de carga
		344	29.069	17.723	Intraligando
		303 (h)	33.003	28.547	Intraligando
270	37.037	51.909	Intraligando		
$W_2O_3S (S_2CNC_4H_8O)_2$	DMSO	650 (h)	15.384	98	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		552 (h)	18.115	524	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	4.199	Transferencia de carga
		446 (h)	22.276	4.623	Transferencia de carga
		426	23.474	8.610	Transferencia de carga
		343	29.154	12.742	Intraligando
		305 (h)	32.786	43.063	Intraligando
		272	36.764	61.124	Intraligando

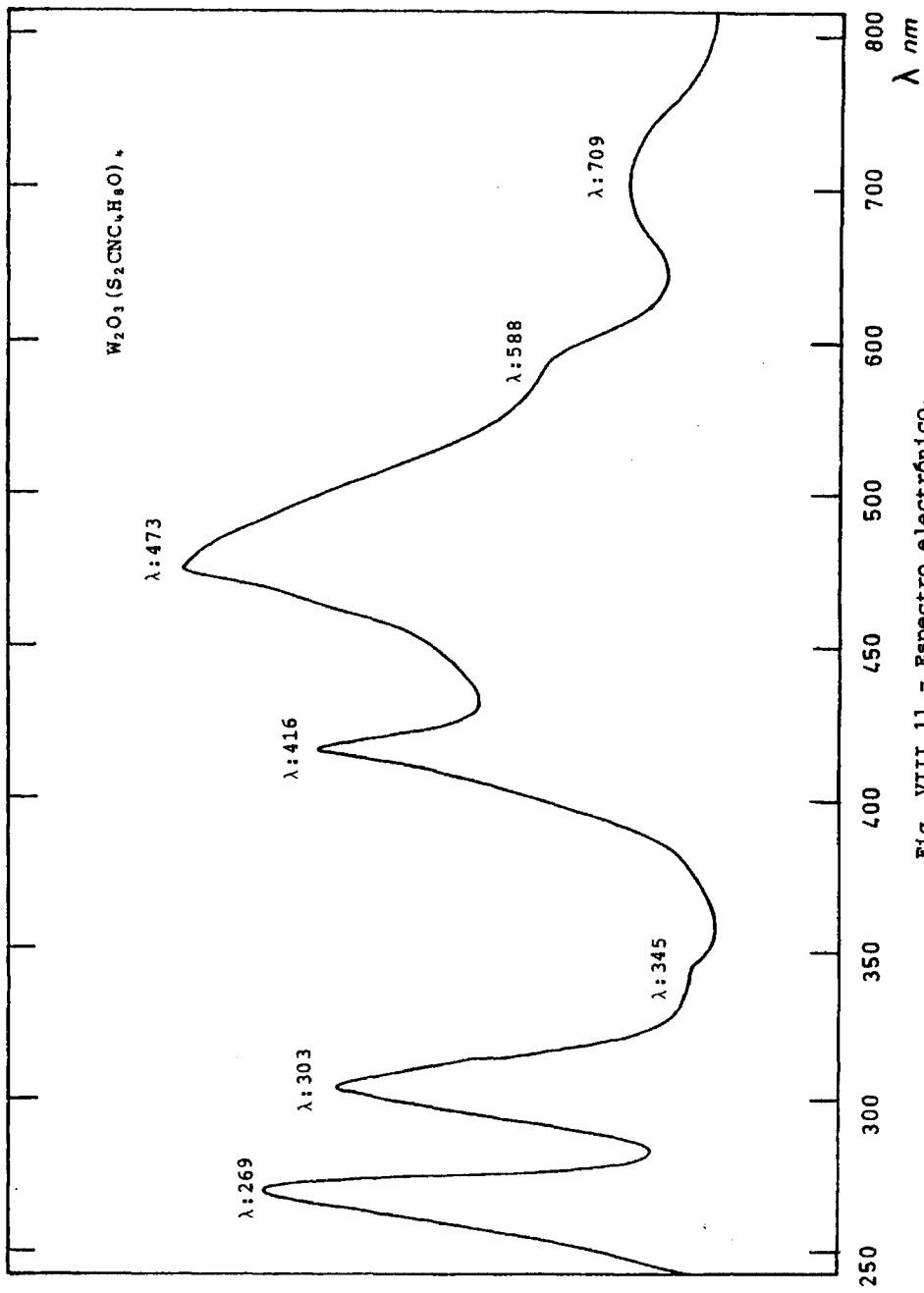


Fig. VIII.11.- Espectro electrónico.

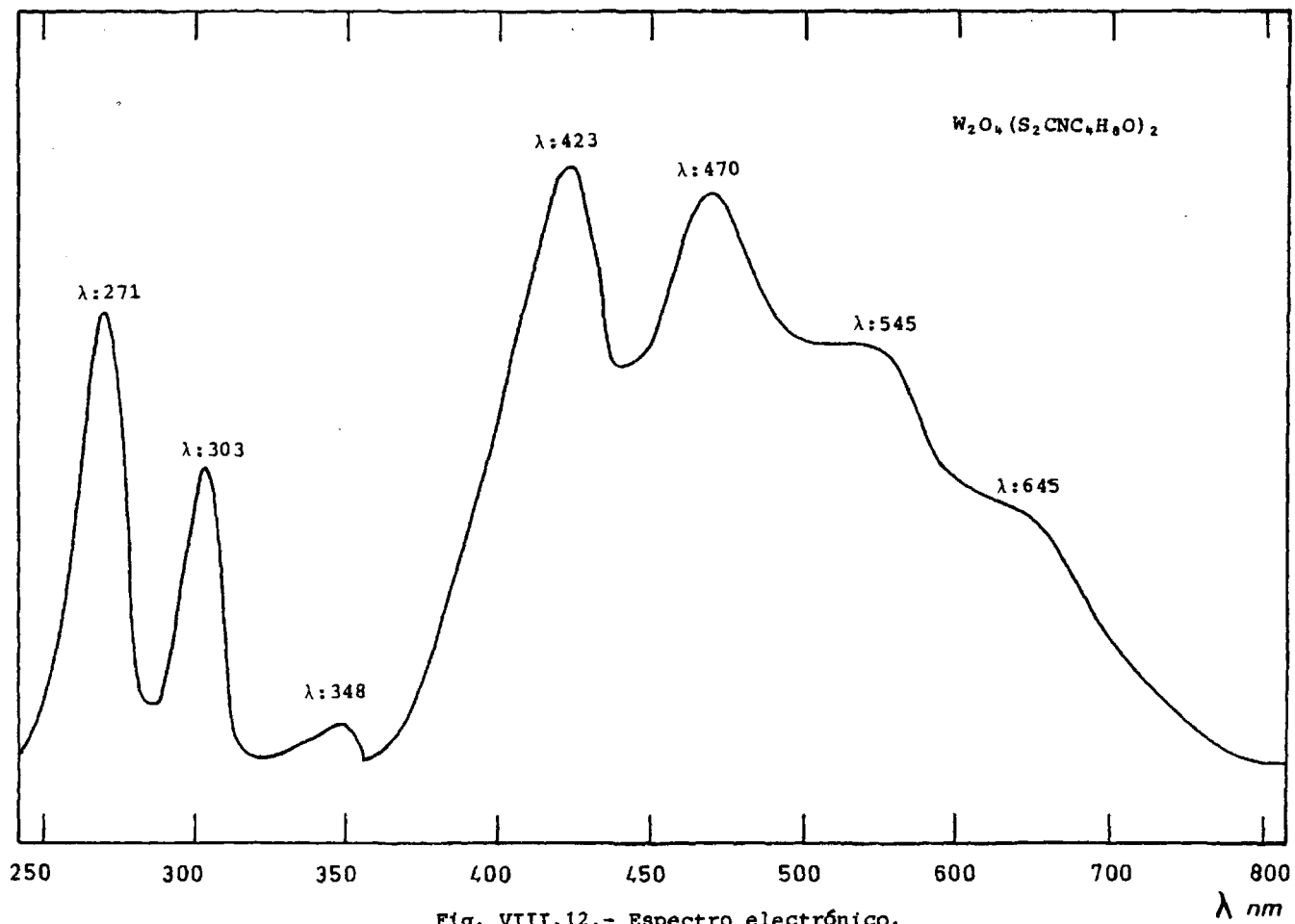


Fig. VIII.12.- Espectro electrónico.

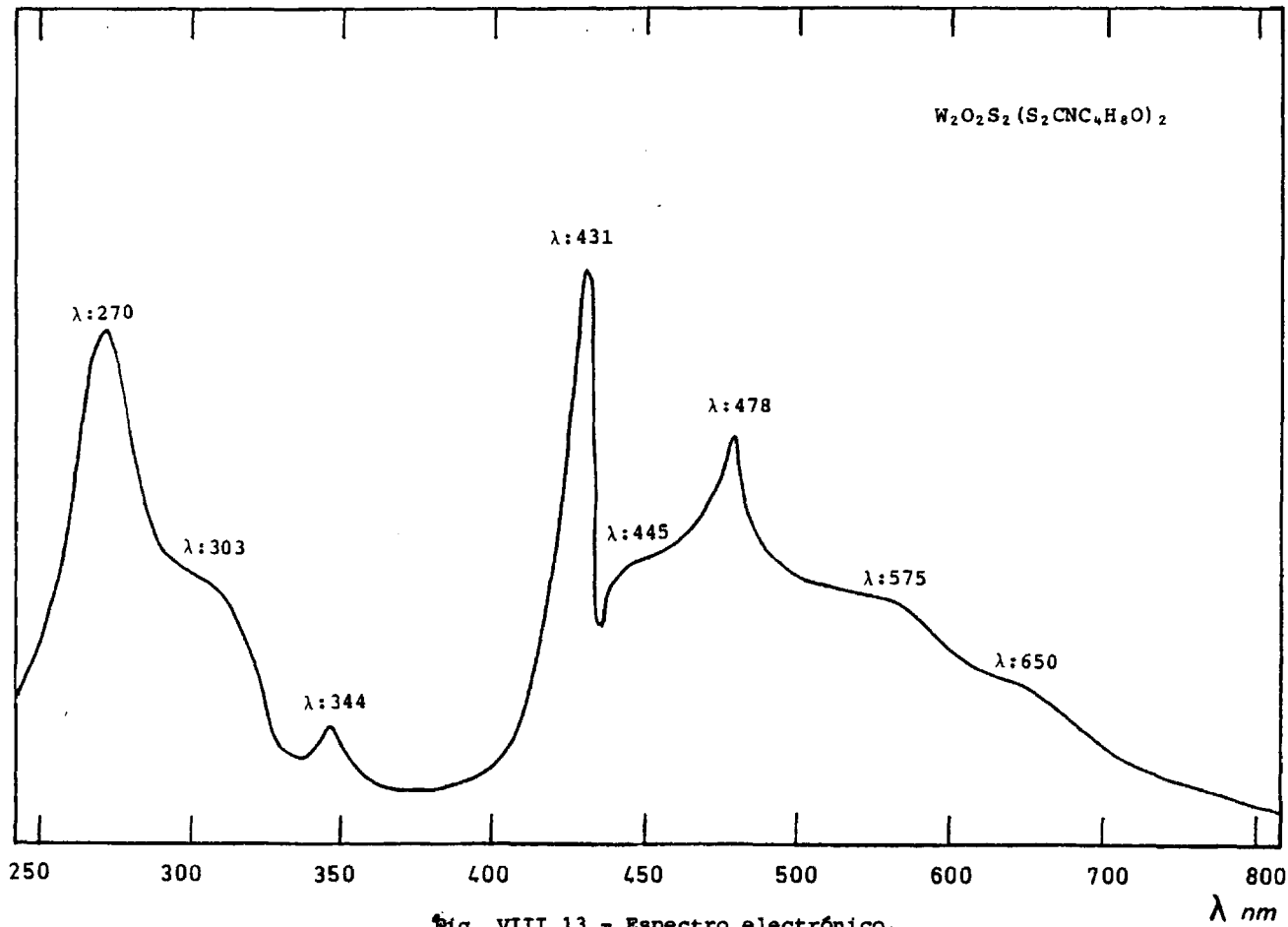


Fig. VIII.13.- Espectro electrónico.

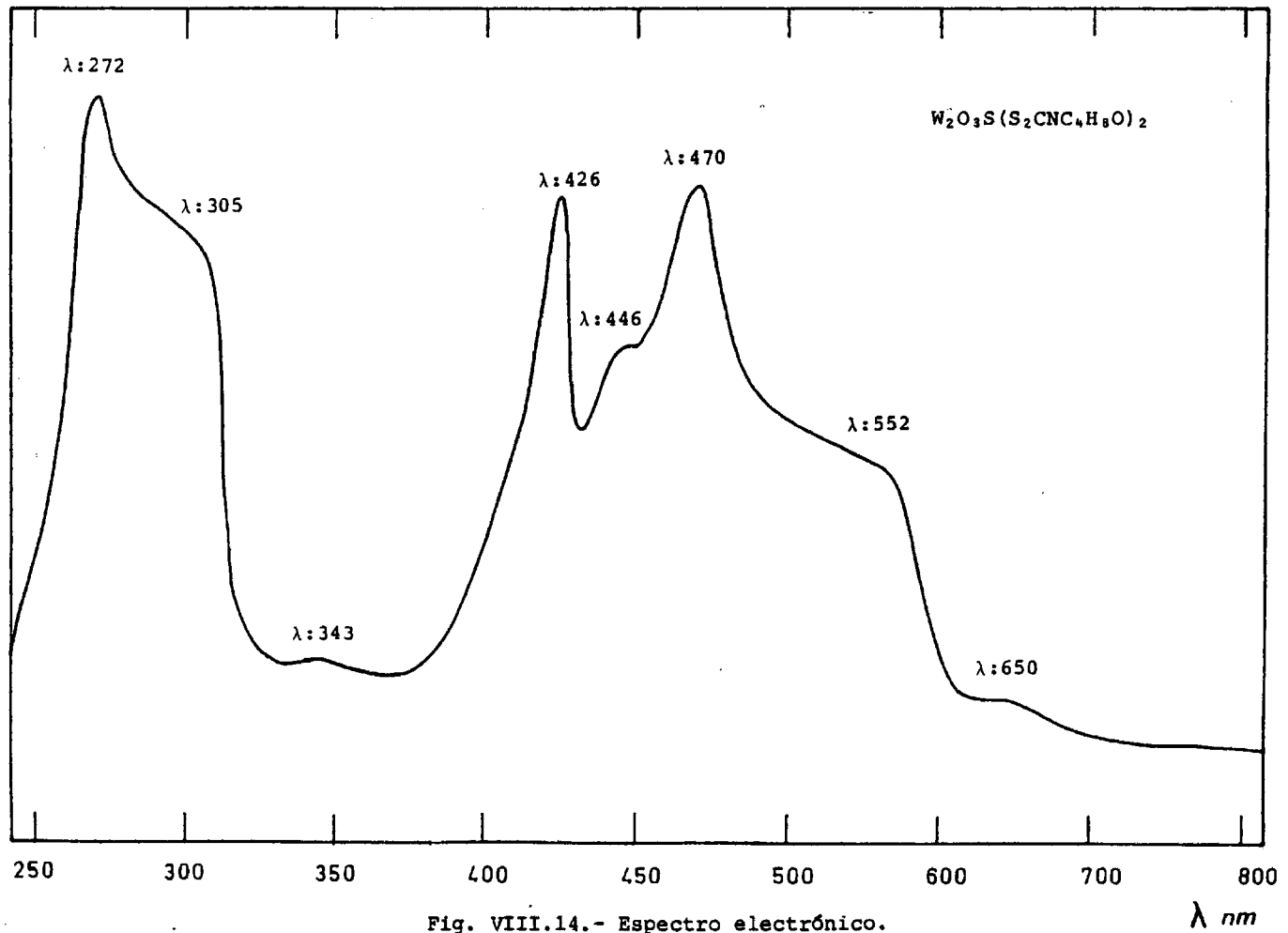


Fig. VIII.14.- Espectro electrónico.

resultados obtenidos se dan en la Tabla VIII-5. Los correspondientes termogramas se muestran en las figuras VIII-15 a VIII-18.

Discusión de resultados

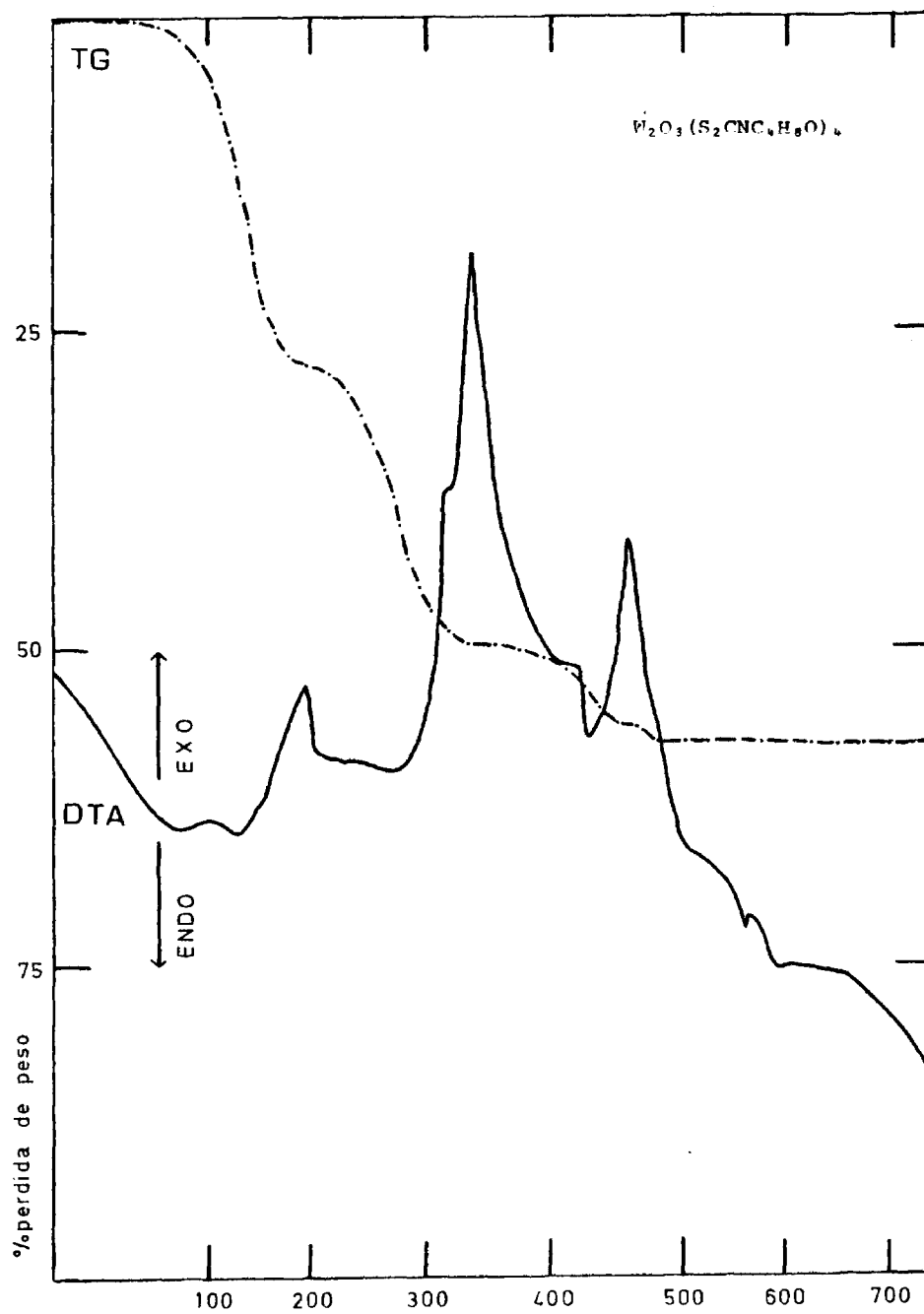
El complejo de fórmula $W_2O_3(S_2CNC_4H_8O)_4$, asignada a partir de los análisis realizados, presenta un valor de su momento magnético de $\mu=0,60$ M.B., por lo que le asignamos una estructura dímera con acoplamiento de spines entre los dos átomos de oxígeno puente W-O-W.

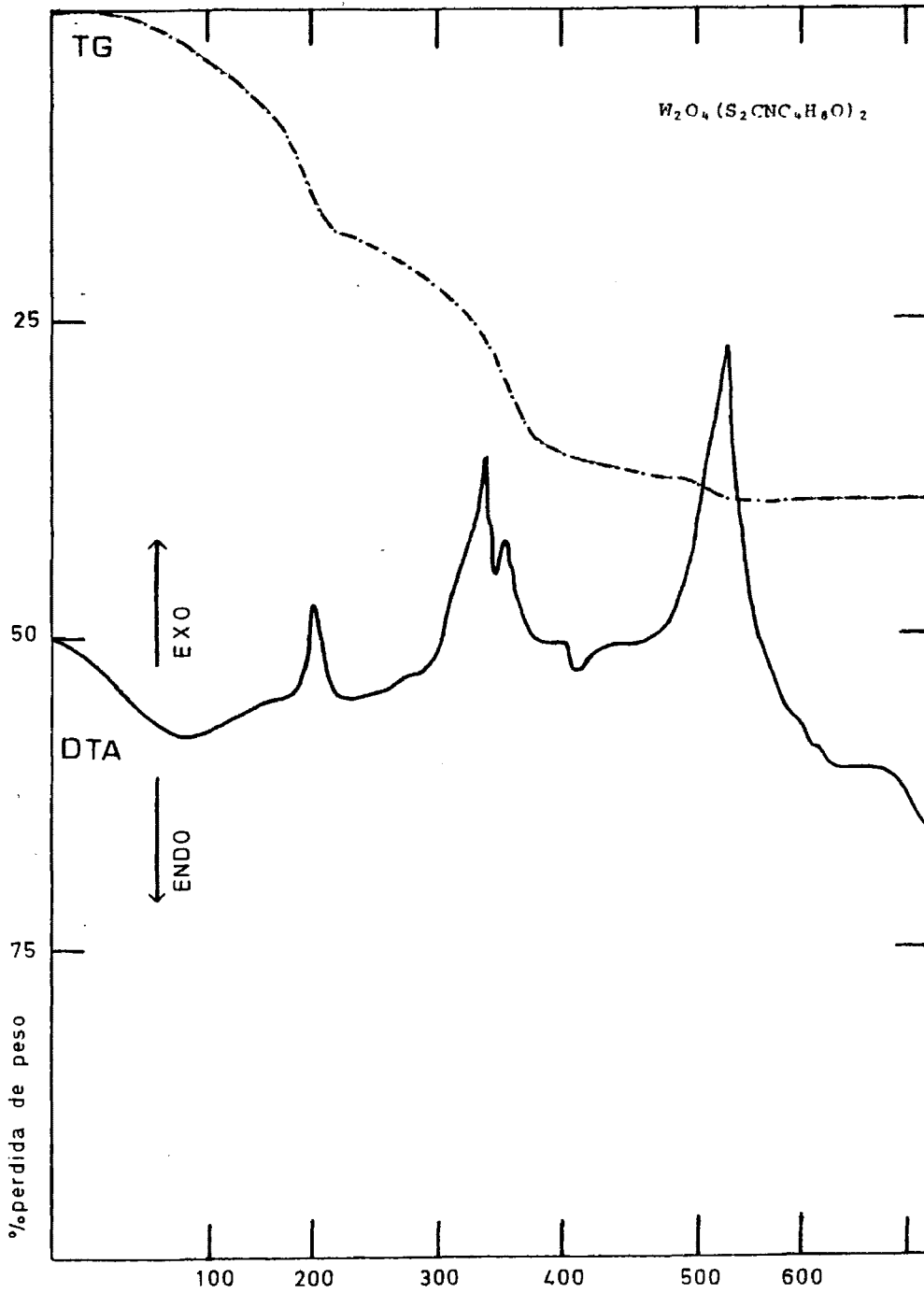
El enlace W-O puente, se detecta en el espectro i.r. de este compuesto, por dos bandas que se manifiestan a frecuencias de 819 y 448 cm^{-1} y que corresponden a los modos de vibración antisimétrico y simétrico, respectivamente. A 940 cm^{-1} , presenta una banda que asignamos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O. Otras bandas que se producen en el espectro i.r. de este complejo dímico, son las correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C-N y C-S, que se registran respectivamente a 1.512 cm^{-1} y a 1.109 cm^{-1} .

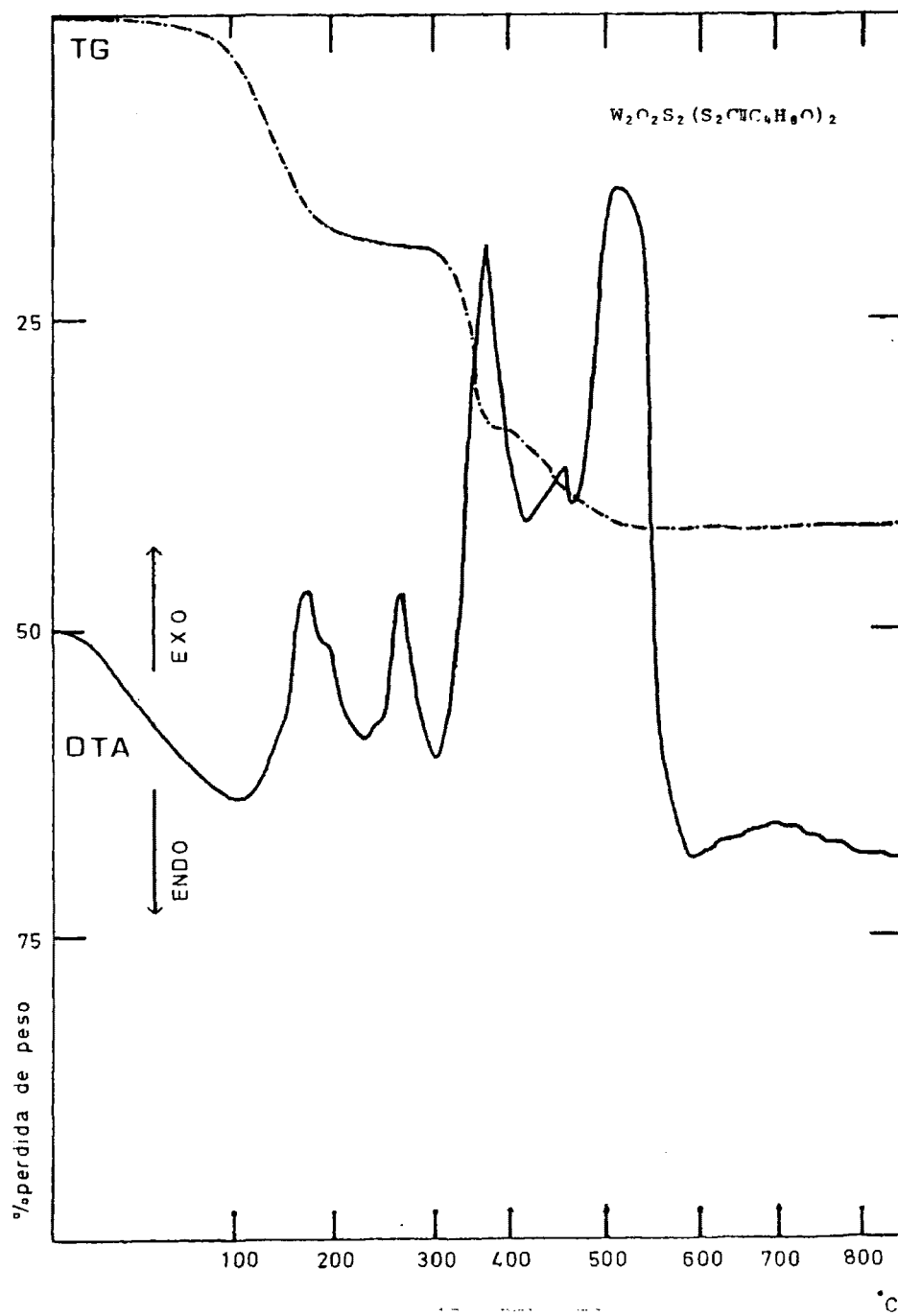
El espectro electrónico de este compuesto, muestra en zona visible, una banda a 709 nm, un hombro a 588 nm y dos bandas a 473 y 416 nm que las asignamos respectivamente, a transiciones del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, y las dos últimas a transferencia de carga, por lo que asignamos una posible estructura octaédrica para este complejo.

T A B L A VIII, 5

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P(\%cal)$	$\Delta P/P(\%exp)$	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_4H_8O)_4$	65-170°	Exotérmico	27,06	27,25	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	215-320°	Exotérmico	28,89	30,10	$W_2O_3S_4$
	375-445°	Exotérmico	11,76	11,50	$W_2O_3S_2$
	465-480°	Exotérmico	3,33	3,30	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_4H_8O)_2$	45-220°	Exotérmico	19,04	19,13	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	250-375°	Exotérmico	18,95	18,99	$W_2O_4S_2$
	440-520°	Exotérmico	6,45	6,23	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_8O)_2$	85-180°	Exotérmico	18,27	18,11	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	270-375°	Exotérmico	18,01	18,15	$W_2O_2S_4$
	400-525°	Exotérmico	12,12	11,96	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_4H_8O)_2$	55-225°	Exotérmico	18,65	18,79	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	255-350°	Exotérmico	18,47	18,40	$W_2O_3S_3$
	385-510°	Exotérmico	9,37	9,51	WO_3







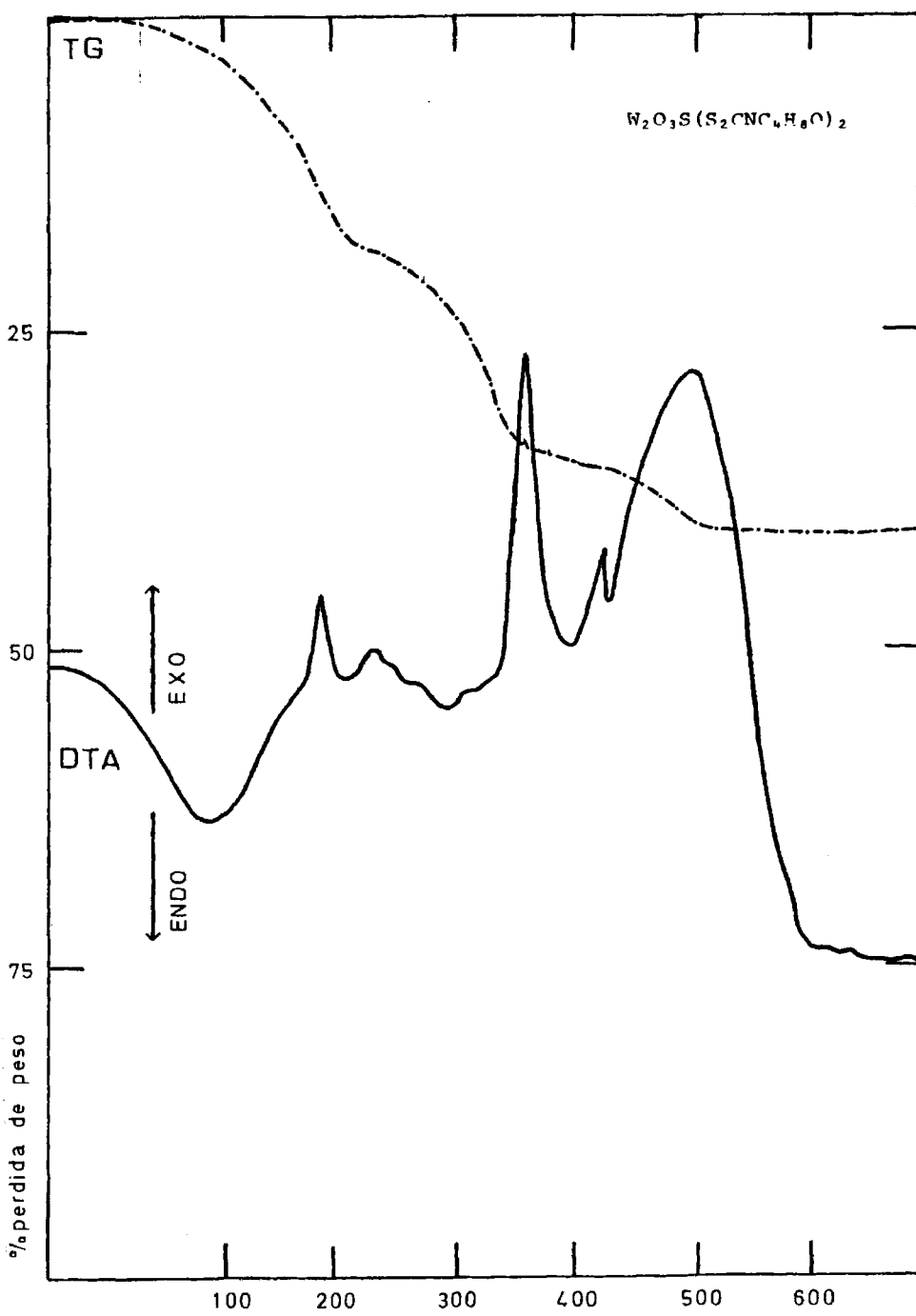
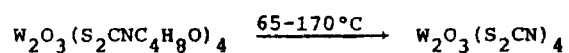


Fig. VIII.18.- DTA y TG.

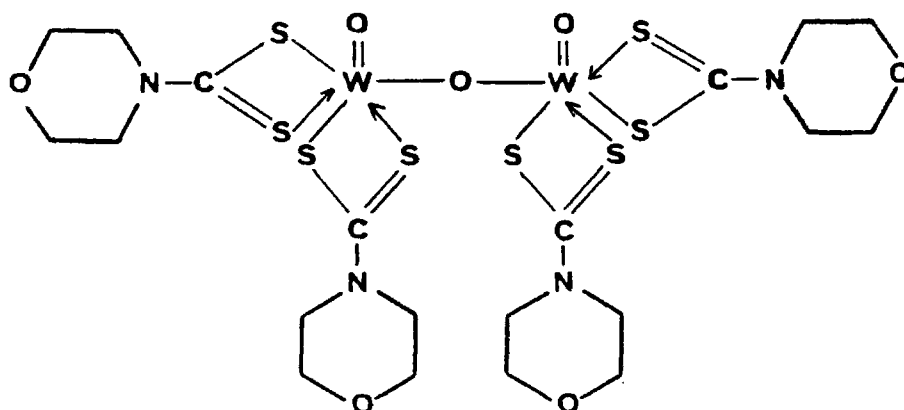
En zona ultravioleta, se manifiesta un hombro a 345 nm y dos bandas a 303 y 269 nm, que las atribuimos a transiciones intraligando.

El DTA, TG y DSC de este complejo, presenta en un primer paso la ruptura de los radicales morfolin con pérdida de los átomos de C, H y O que forman parte de él, mediante un proceso exotérmico entre 65 y 170°C. La reacción sería:



A continuación se produce la combustión de toda la materia orgánica, formándose WO_3 a 480°C.

Asignamos para este complejo, una estructura dímera con estequiometría 2:1 que se representa a continuación.



El complejo de fórmula asignada $W_2O_4(S_2CNC_4H_8O)_2$ y estequiometría 1:1, presenta un valor del momento magnético $\mu=0,15$ M.B. lo que nos hace suponer la presencia de especies dimeras de W(V) con apareamiento de spines entre los dos átomos de Wolframio a través de un enlace metal-metal, en el enlace puente $W \begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} W$.

Este complejo, presenta en su espectro i.r. una banda a 944 cm^{-1} que atribuimos al modo de vibración simétrico del enlace $W=O$ y dos bandas a 815 y 440 cm^{-1} , atribuibles a la vibración de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, de un enlace $W-O$ puente. Otras bandas que se manifiestan en el espectro i.r., son la correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-N (1.518 cm^{-1}) y del enlace C-S (1.108 cm^{-1}).

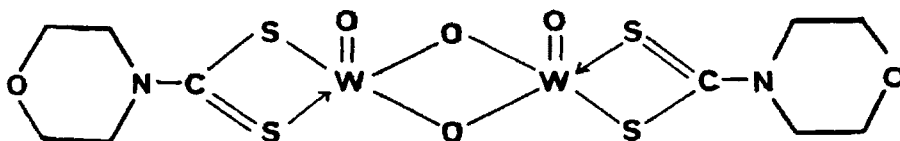
El espectro electrónico, muestra en zona visible dos hombros a 645 y 545 nm que los asignamos a transiciones d-d, del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente. Dos bandas que aparecen a 470 y 423 nm , las atribuimos a transferencia de carga y por tanto sugerimos para este complejo una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por un lado de la base.

Tres transiciones que aparecen en zona ultravioleta a $348(h)$, 303 y 271 nm , las atribuimos a transiciones intraligando del tipo $n + \pi^*$, $\pi + \pi^*$ y $n + \sigma^*$, respectivamente.

El estudio por DTA, TG y DSC, presenta un primer proceso exotérmico entre $45-220^\circ\text{C}$, que corresponde a la pérdida de los átomos de C, H y O, presentes en los radicales morfolín. A conti-

nuación se da la combustión, obteniéndose finalmente a 520°C, WO_3 .

La estructura de este complejo, en concordancia con los datos analíticos, resulta ser:



El complejo de fórmula asignada $W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_8O)_2$, según los datos analíticos, con estequiometría 1:1 y pentacoordinado presenta un momento magnético de 0,03 M.B., que al ser casi nulo, nos permite sugerir una estructura dímera para este complejo, en el cual, el acoplamiento de spines se puede realizar por la formación de un enlace directo metal-metal, o bien a través de los átomos de azufre puente $W \text{---} S \text{---} W$.

El espectro i.r. de este complejo, presenta una banda a 947 cm^{-1} , que la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace $W=O$. Dos bandas se detectan a 370 y 473 cm^{-1} , las cuales las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace $W-S$ puente. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces $C-N$ y $C-S$, se manifiestan a 1.512 y 1.113 cm^{-1} , respectivamente.

En la zona visible del espectro electrónico, se producen las siguientes transiciones: dos hombros a 650 y 575 nm , que

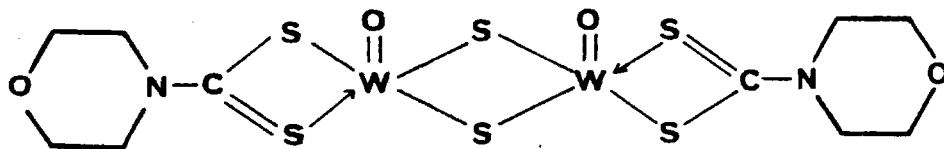
atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, dos bandas a 478 y 431 nm, las asignamos a transferencia de carga y un hombro a 445 nm. que lo atribuimos a transferencia de carga del tipo:



En zona ultravioleta, se detectan tres transiciones intraligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$ a 344 nm, $\pi \rightarrow \pi^*$ a 303(h) nm. y $n \rightarrow \sigma^*$ a 270 nm.

En el estudio por DTA, TG y DSC del complejo de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_4H_8O)_2$, se observa, al igual que en el complejo anterior con puente dioxo, un primer paso en el que se pierden los átomos de C, H y O, del radical morfolin entre 85-180°C. El proceso continúa con posterior combustión a WO_3 , a una temperatura de 525°C.

La estructura de este complejo, en concordancia con los datos analíticos, resulta de la siguiente forma:



El complejo de fórmula asignada $W_2O_3S(S_2CNC_4H_8O)_2$, dees tequiometría 1:1, tiene un valor del momento magnético de 0,05 M.B.

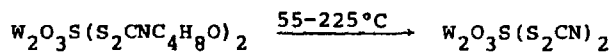
y le atribuimos una estructura dímera con acoplamiento de espines a través del puente $W \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} W$, o a través de un enlace directo metal-metal.

En el espectro i.r. de este complejo, se registran dos bandas a 431 y 813 cm^{-1} , que atribuimos a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace W-O puente, dos bandas que se observan a 370 y 475 cm^{-1} las asignamos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente. La banda que se manifiesta a 945 cm^{-1} , la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O. Otras dos bandas que se observan a 1.511 y a 1.112 cm^{-1} , las asignamos a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, respectivamente.

El espectro electrónico de este compuesto, manifiesta en zona visible dos hombros a 650 y 552 nm que atribuimos a transiciones d-d del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente. Tres transiciones debidas a transferencia de carga, aparecen a 470, 446(h) y 426 nm, respectivamente. Con todo esto, al igual que en los complejos con puente dioxo y puente ditio, le asignamos una posible estructura de dos pirámides cuadradas, unidas por una arista de la base.

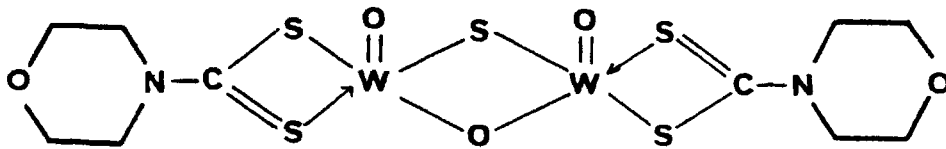
En zona ultravioleta, se manifiestan tres bandas a 343, 305(h) y 272 nm, debidas a transiciones intraligandos.

En el DTA, TG y DSC, se observa primeramente la ruptura de los radicales morfolín entre 55-225°C, mediante un proceso exotérmico, que es como se indica:



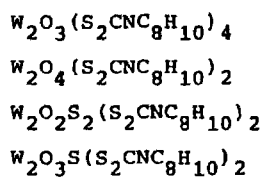
A continuación, se produce la combustión y se obtiene finalmente WO_3 , a 510°C .

Asignamos pues, al complejo $\text{W}_2\text{O}_3\text{S}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_2$, la siguiente estructura en virtud de los datos conocidos:



IX. Complejos de Wolframio (V) con etil-anilín etc.

Se han obtenido los siguientes complejos de W(V) con el etil-anilín ditiocarbamato:



IX.1. Obtenciones

IX.1.1. Etil-anilín ditiocarbamato potásico.

Se disuelven 28 g. (0,5 moles) de KOH en 20 ml. de agua en caliente, se enfría y se añaden 60 g. de N-etil anilina. Se agita y se enfría al chorro de agua. A esta disolución fría, se añaden gota a gota 38 g. de S_2C , enfriando al chorro y efectuando una fuerte agitación que se prolonga 30 minutos más. Se forma un sólido que se separa por filtración a vacío y se disuelve en acetona.

Se deja en nevera 48 horas y se obtienen unas agujas amarillas, que se separan por filtración a vacío y se desecan sobre P_2O_5 .

IX.1.2. $W_2O_3(S_2CNC_8H_{10})_4$

Se disuelven 1,65 g. (0,05 moles) de Wolframato sódico en 30 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, para evitar la formación de polímeros y calentamos a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se prepara una disolución de 2,35g.(0,01 moles) de etil-anilín dtc. potásico, disuelto en 35 ml. de agua.

Sobre esta disolución, se añade la de wolframato sódico preparada anteriormente. La disolución resultante la acidulamos con ácido acético 2N gota a gota y agitando continuamente hasta pH=5. La solución toma una coloración violeta y se obtiene un precipitado de color morado que lo separamos por filtración a vacío y se la

va con mezcla de agua-etanol al 50%, repetidas veces.

El residuo se filtra a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 52%.

IX.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_8H_{10})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua, a continuación le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución, una vez fría, la agregamos 0,5 g. de ditonito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se prepara una disolución de 2,35 g. (0,01 moles) de etil-anilín d.c. potásico en 25 ml. de agua, la cual se mezcla con la solución de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$, preparada anteriormente.

A la solución así obtenida, le añadimos HCl 2N gota a gota y agitando, hasta pH=2, y precipitación total. La solución va tomando color violeta cada vez más intenso y precipita un sólido de color morado que lo separamos por filtración a vacío y lo lavamos repetidas veces con mezcla de agua y etanol al 50% y en caliente. Se filtra el residuo en caliente y a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 70%.

IX.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{10})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 35 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta solución, una vez fría, se le añade una disolución de 2,35 g. (0,01 moles) de etil-anilín dte. potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la solución obtenida de mezclar las dos anteriores, se le pasa corriente de SH_2 durante 30 minutos, enfriando exteriormente con baño de hielo. Transcurrido el tiempo de reacción, la solución presenta una coloración marrón y la dejamos en reposo en nevera durante 48 horas. Pasado este tiempo, le adicionamos gota a gota y agitando, ácido acético 2N hasta pH=4-5, con lo que precipita un sólido marrón que se filtra a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50%.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío, obteniéndose se un polvo marrón que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 75%.

IX.1.5. $W_2O_3S(S_2CNC_8H_{10})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 35 ml. de agua, adicionándole NaOH 0,1N hasta pH=8-9 y calentando a ebullición durante 10 minutos.

Cuando esta disolución se ha enfriado, la acidulamos con HCl 2N hasta pH=4 y sobre ella se pasa corriente de SH_2 durante

30 minutos en baño de hielo. Se deja en reposo durante 24 horas en nevera. Una vez transcurrido este tiempo, se le añade una solución de 2,35 g. (0,01 moles) de etil-anilín dte. potásico, disuelto en 30 ml. de agua.

A la mezcla así obtenida, le adicionamos gota a gota y con agitación continua, ácido acético 2N hasta pH=4-5 y precipitación total. Se obtiene un precipitado de color marrón que se aísla filtrándolo a vacío. Se lava con mezcla de agua-etanol (50%) y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 72%.

IX.2. Análisis

Los análisis realizados por los métodos descritos anteriormente para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla IX-1.

La recta de calibrado obtenida en el análisis espectro fotométrico por Absorción Atómica del Wolframio, corresponde a la siguiente ecuación:

$$Y = 0,00023 X + 0,0063$$

y que se representa en la fig. IX-1. Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica, se muestran en las figuras IX-2 a IX-5.

T A B L A IX 1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_6H_{10})_4$	36,00	3,33	4,66	21,33	30,66	36,09	3,25	4,55	21,43	30,74
$W_2O_4(S_2CNC_6H_{10})_2$	26,21	2,42	3,39	15,53	44,66	26,10	2,41	3,42	15,59	44,56
$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{10})_2$	25,23	2,33	3,27	22,42	42,99	25,45	2,30	3,33	22,16	43,04
$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{10})_2$	25,71	2,38	3,33	19,04	43,80	25,62	2,44	3,61	19,12	43,54

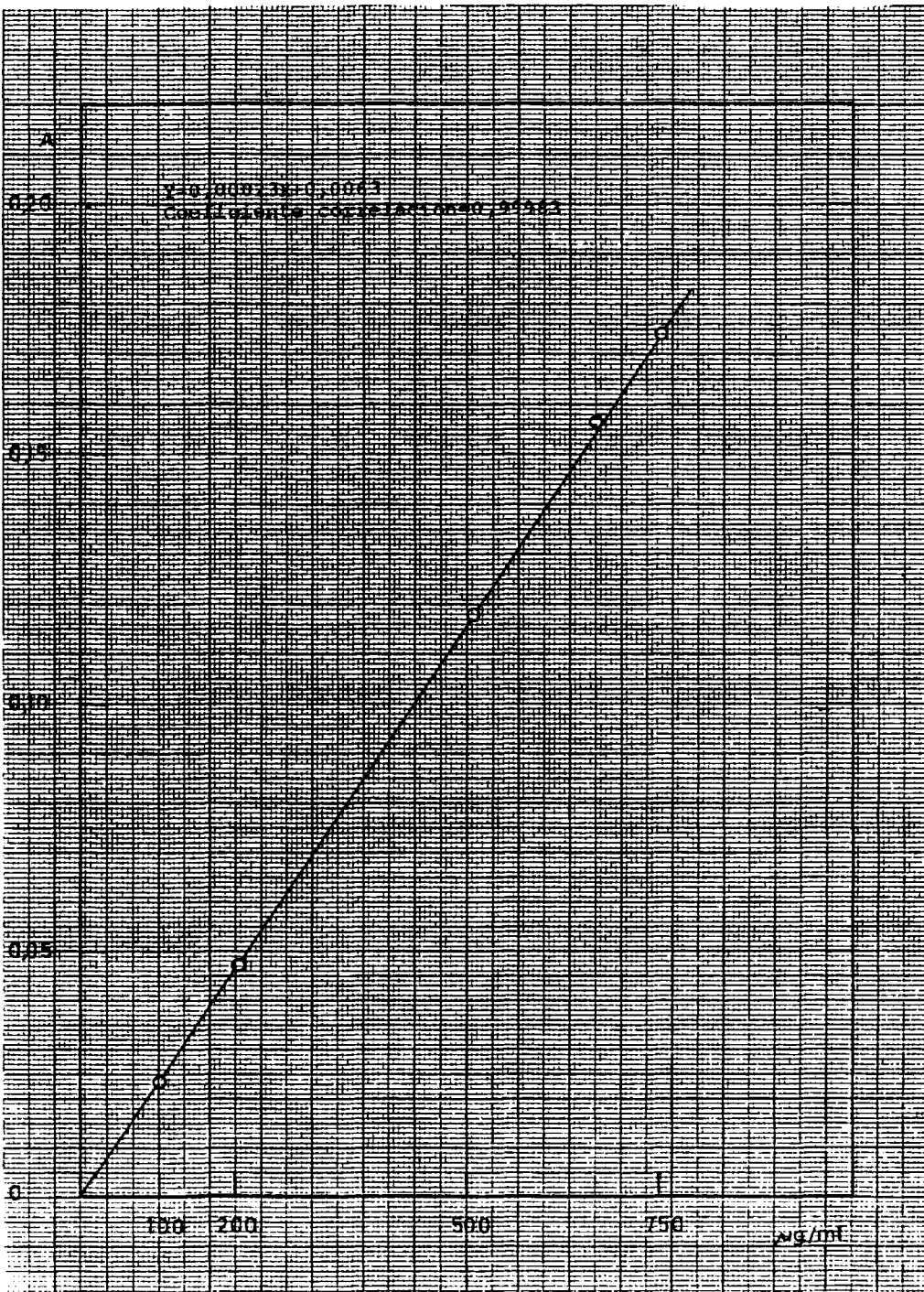


Fig. IX.1.- Recta de calibrado

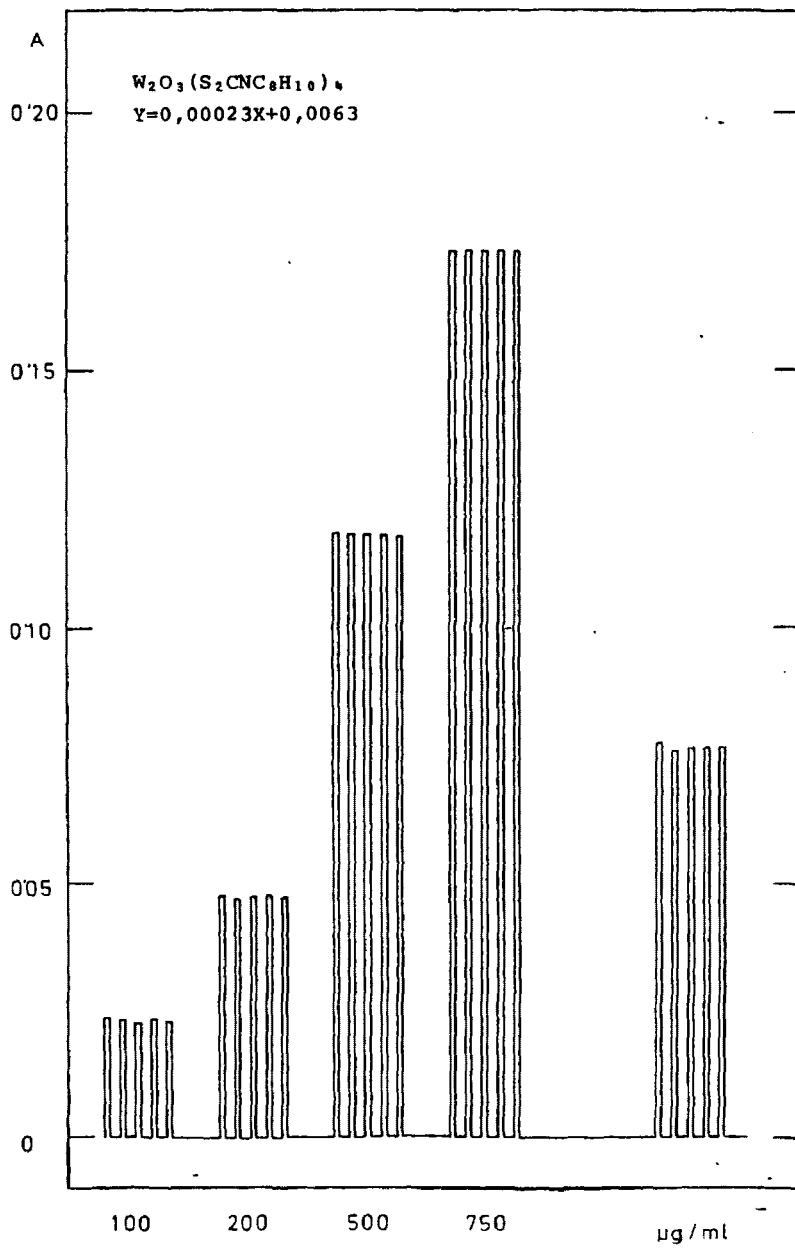


Fig. IX.2.- Análisis de Wolframio.

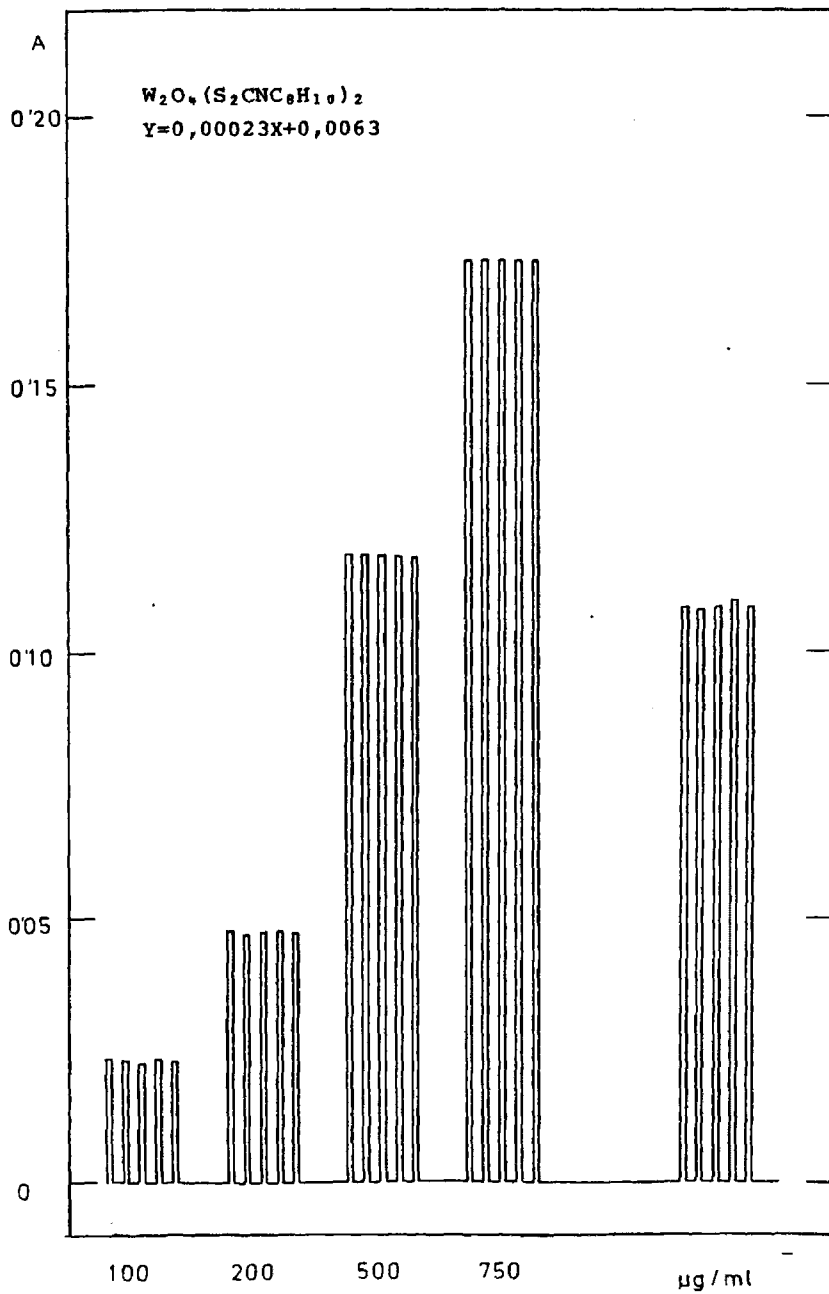


Fig. IX.3.- Análisis de Wolframio.

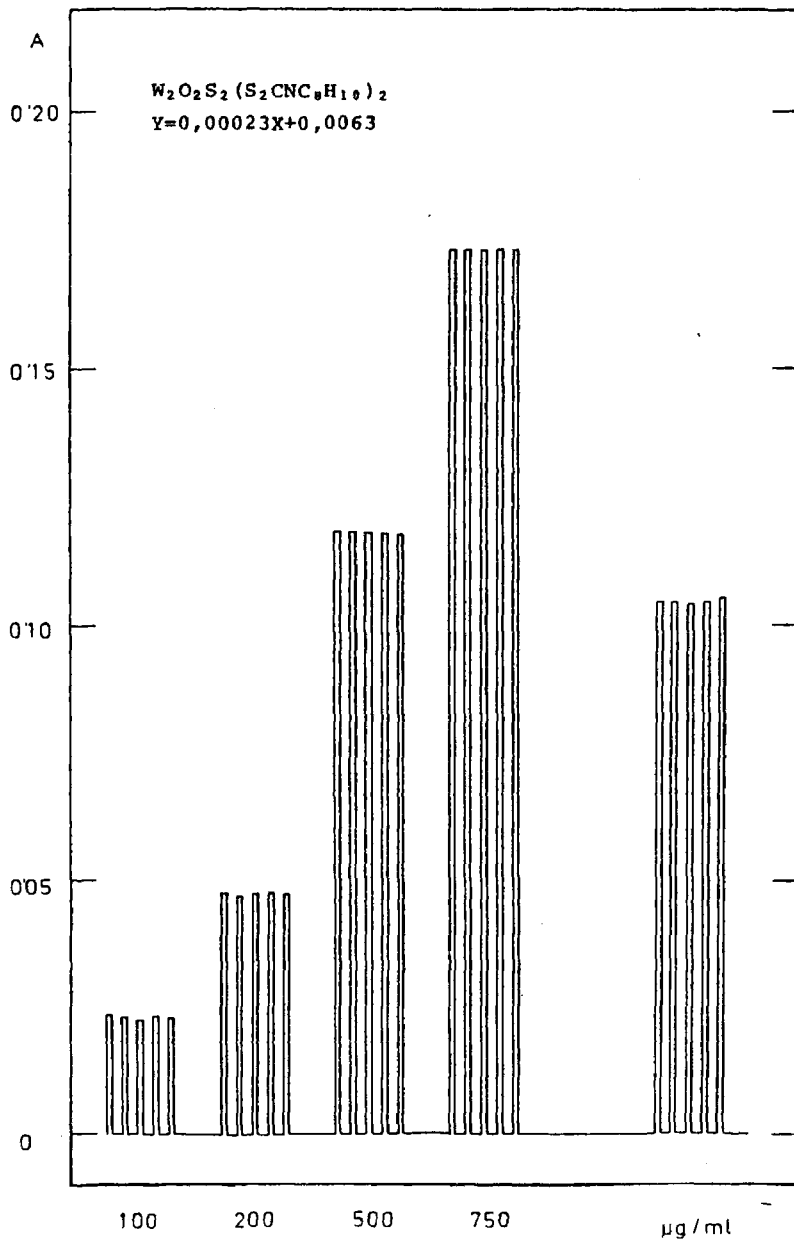


Fig. IX.4.- Análisis de Wolframio.

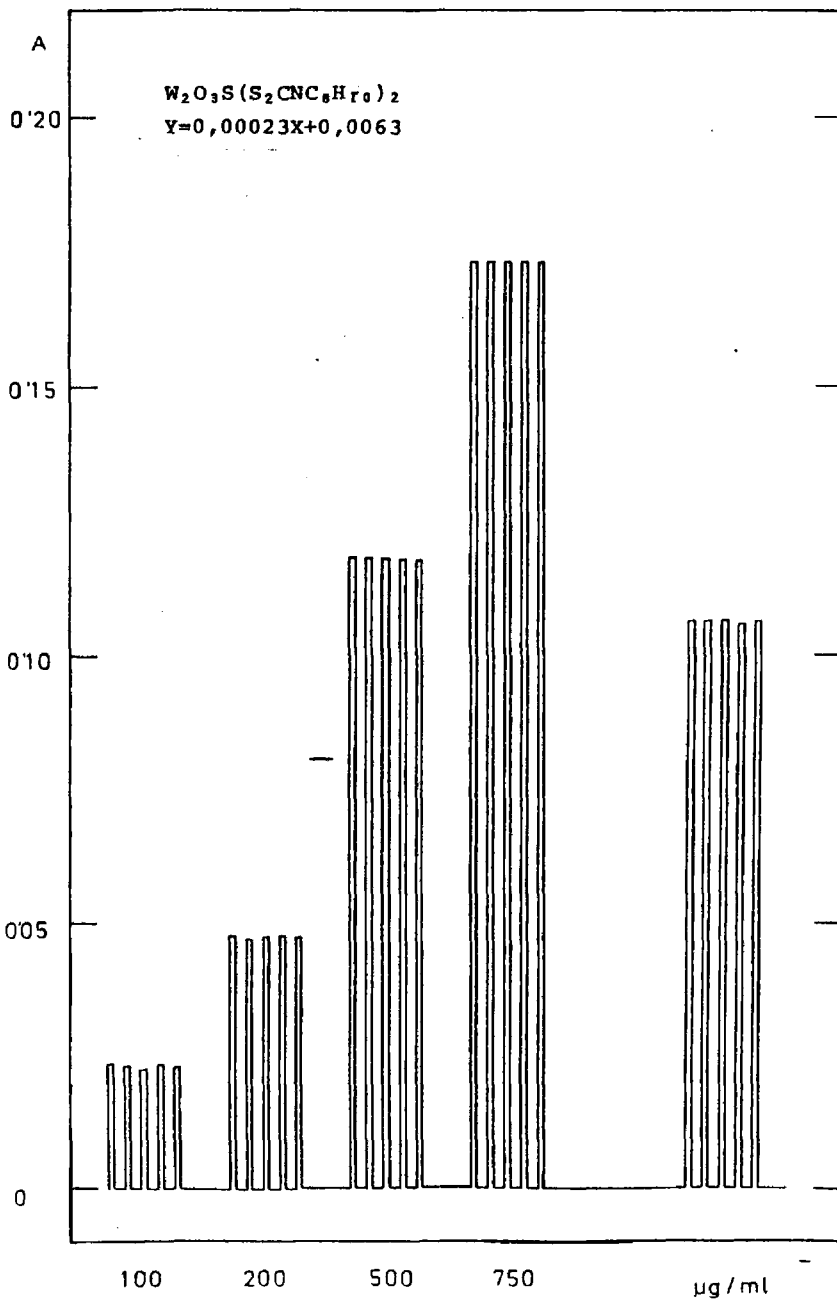


Fig. IX.5.- Análisis de Wolframio.

IX.3. Momentos Magnéticos

La medida de susceptibilidades magnéticas por el método de Gouy para estos complejos, da los resultados que se muestran en la Tabla IX-2.

IX.4. Espectros Infrarrojos

Los espectros i.r. registrados por la técnica de la pastilla de KBr en estado sólido de estos complejos, se muestran en las figuras IX-7 a IX-10, y las asignaciones de bandas en la Tabla IX-3. El espectro i.r. del ligando etil-anilín dte potásico, se presenta en la figura IX-6.

IX.5. Espectros Electrónicos

Se han realizado sobre disoluciones de los complejos en dimetil sulfóxido, con los resultados que se dan en la Tabla IX-4 y los correspondientes espectros se representan en las figuras IX-11 a IX-14.

IX.6. DTA, TG y DSC

Los análisis realizados para estos compuestos se muestra en las figuras IX-15 a IX-18 y los resultados obtenidos en la Tabla IX-5.

= T = A = B = L = A = IX₂ =

Fórmula	T ^a (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M' \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₄	21	2,0	-0,149166	-179	283	0,58
	21	2,2	-0,243333	-292	170	0,45
	21	2,4	-0,289166	-347	115	0,37
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₂	21	2,0	-0,224514	-185	52	0,25
	21	2,2	-0,262136	-216	21	0,16
	21	2,4	-0,285194	-235	2	0,05
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₂	21	2,0	-0,296729	-254	3	0,06
	21	2,2	-0,302570	-259	-2	Diamagnético
	21	2,4	-0,309574	-265	-8	Diamagnético
W ₂ O ₃ S(S ₂ CNC ₈ H ₁₀) ₂	21	2,0	-0,290476	-244	3	0,06
	21	2,2	-0,303571	-255	-8	Diamagnético
	21	2,4	-0,310714	-261	-14	Diamagnético

T A B L E IX 3

		$W_2O_3(S_2CNC_6H_{10})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_6H_{10})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{10})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_6H_{10})_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1518	1490	1496	1494
ν	C-S (cm^{-1})	1100	1110	1122	1120
ν_s	W=O (cm^{-1})	946	950	955	952
ν_a	W-O _p (cm^{-1})	810	805	—	803
ν_s	W-O _p (cm^{-1})	440	430	—	425
ν_a	W-S _p (cm^{-1})	—	—	463	465
ν_g	W-S _p (cm^{-1})	—	—	360	365

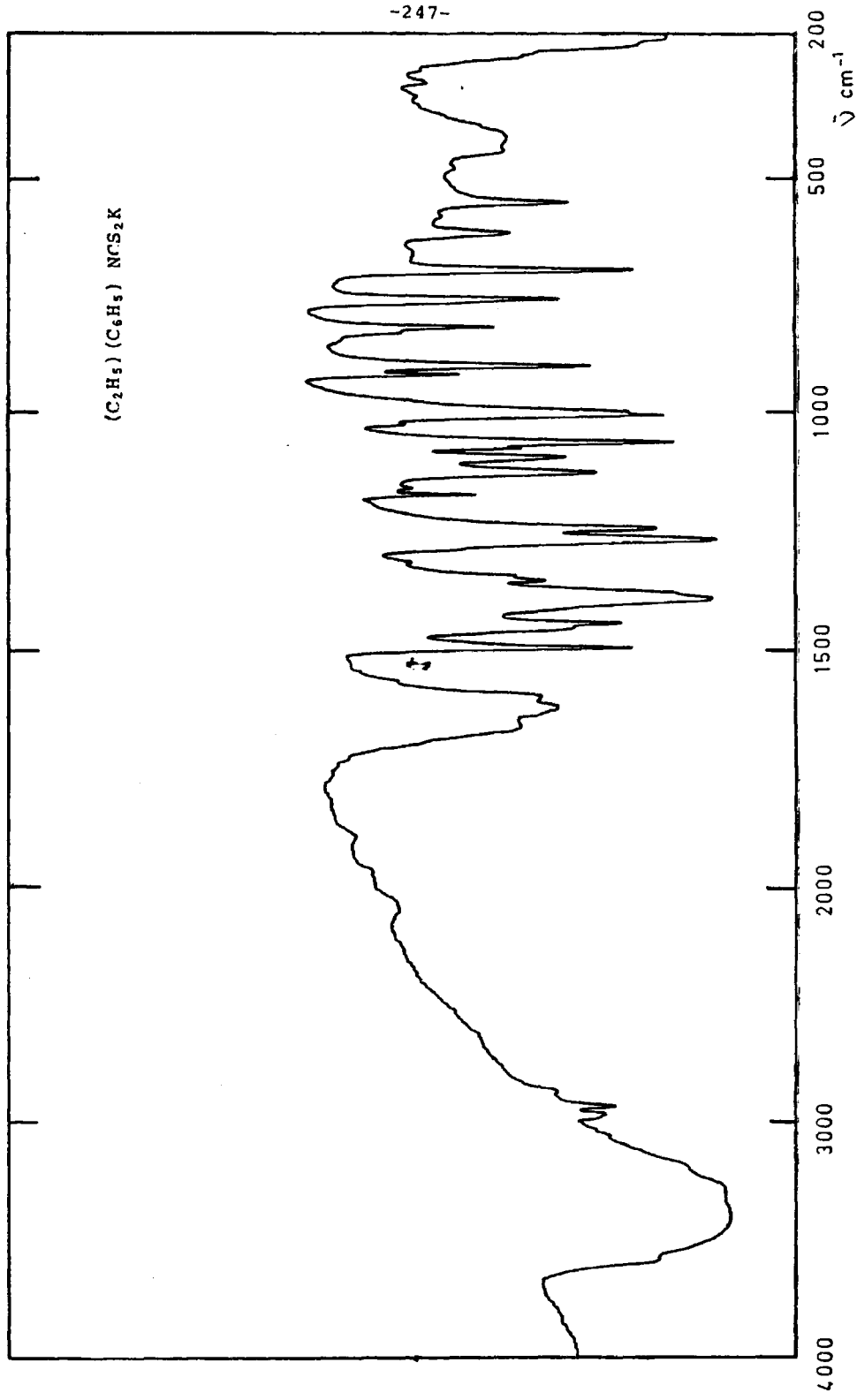


Fig. IX.6.- Espectro infrarrojo.

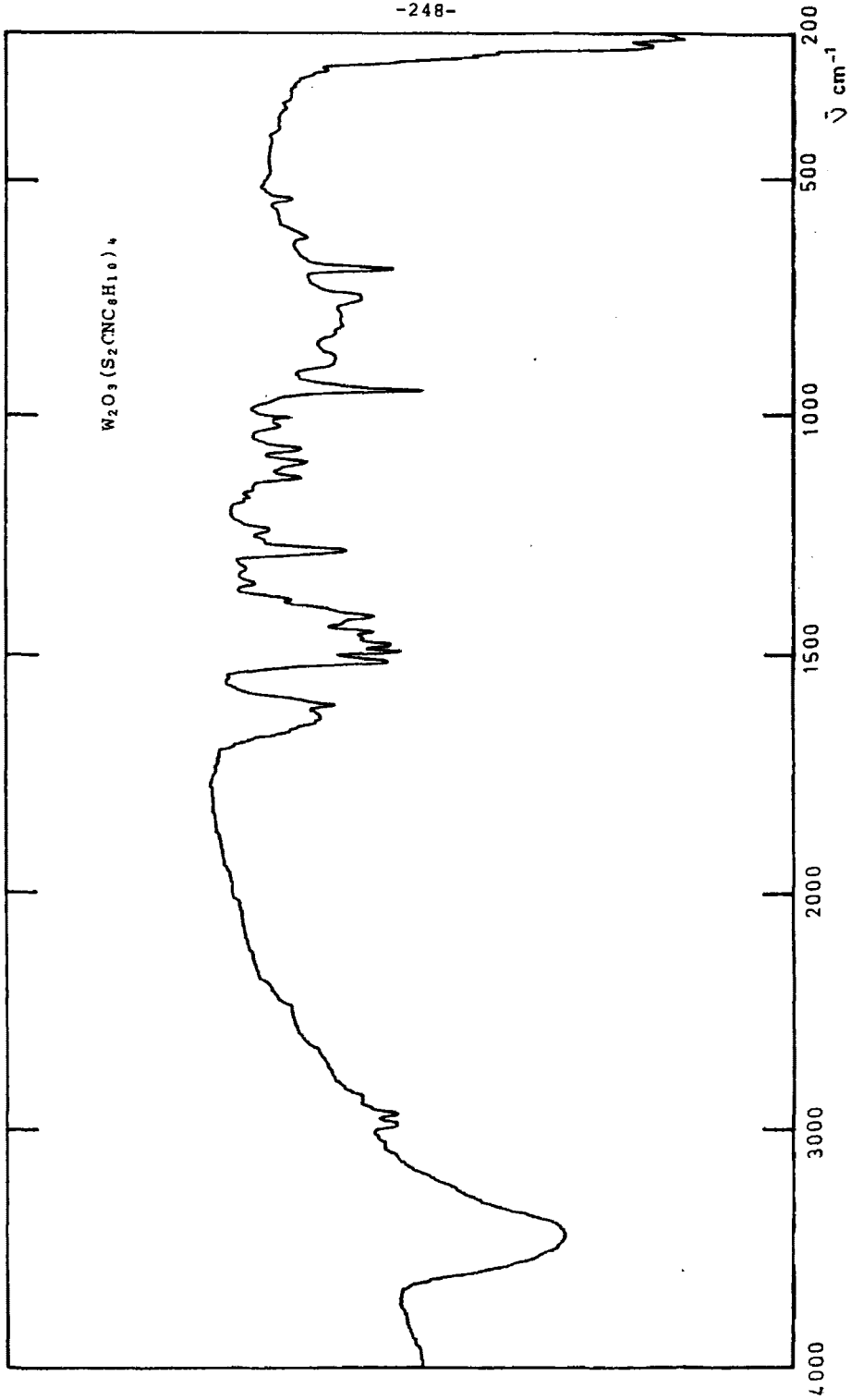


Fig. IX.7.- Espectro infrarrojo.

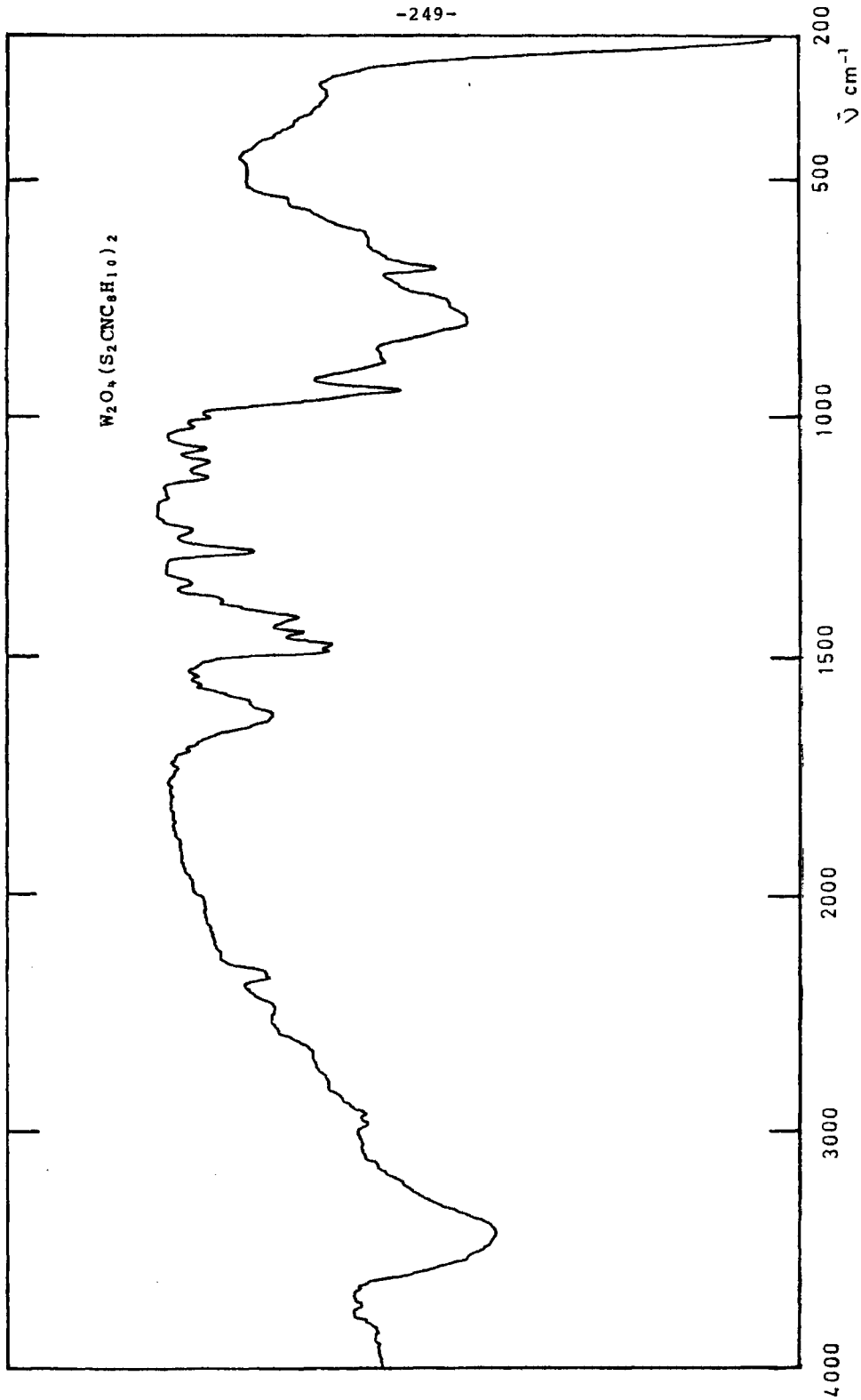


Fig. IX.8.- Espectro infrarrojo.

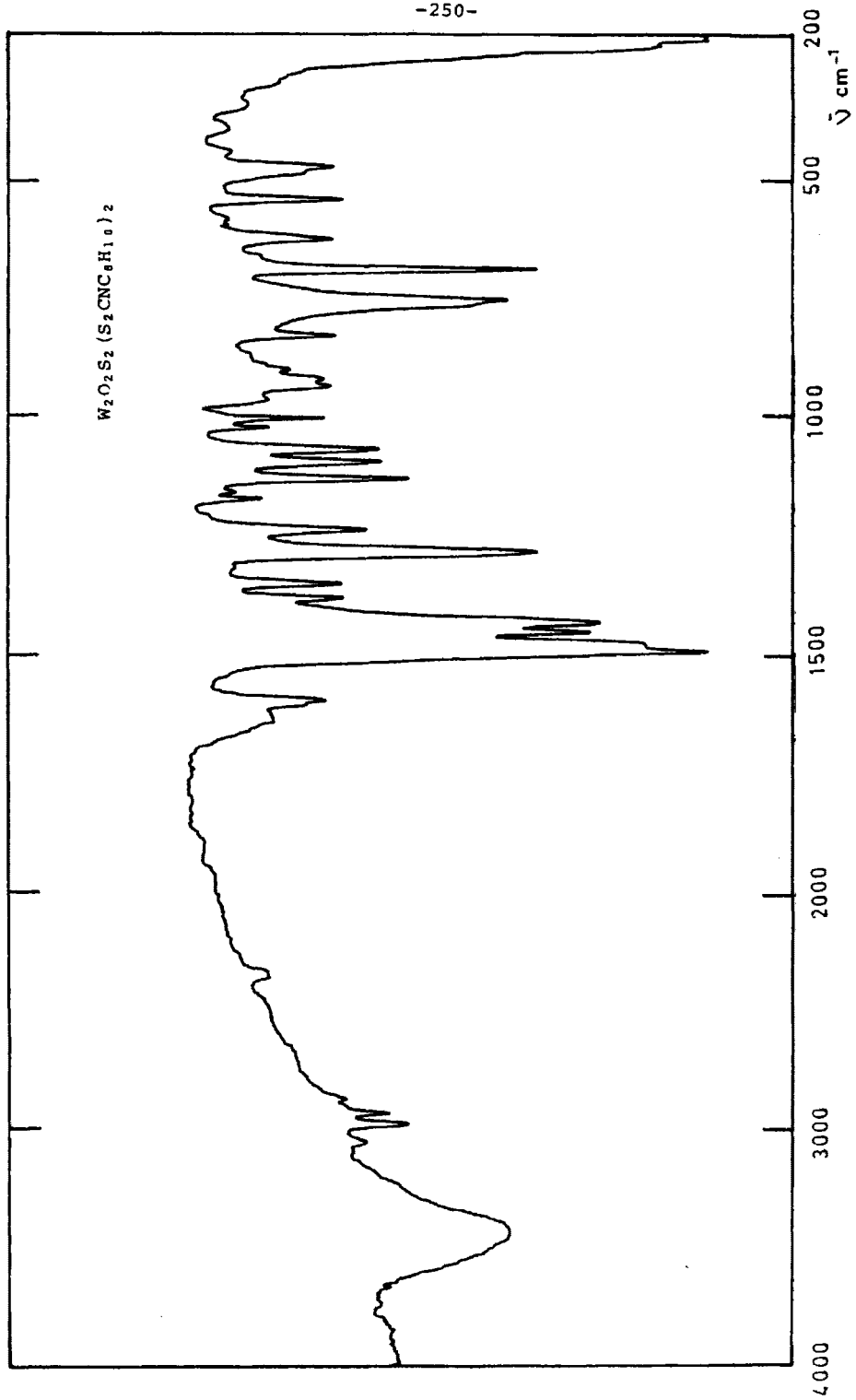


Fig. IX.9.- Espectro infrarrojo.

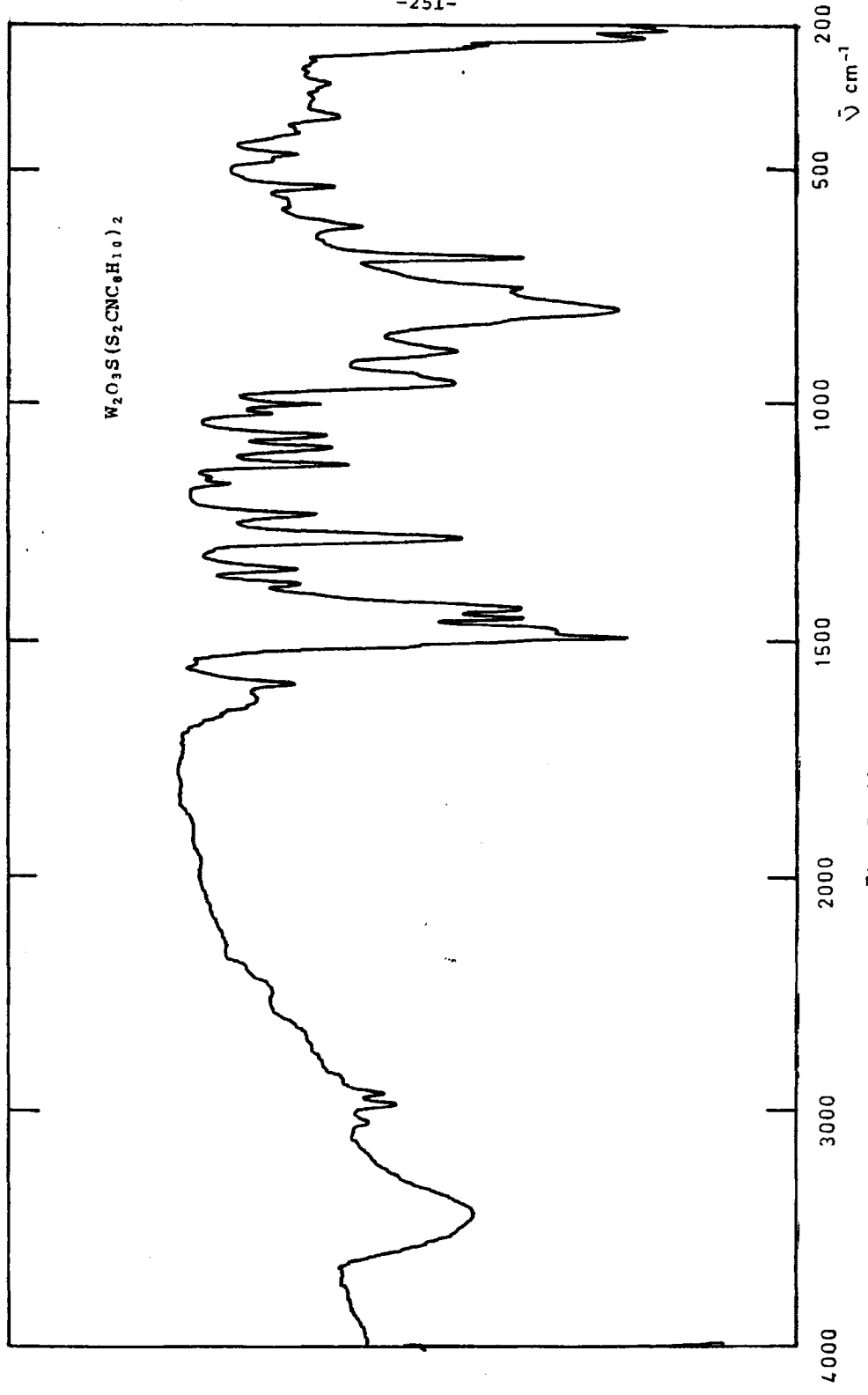


Fig. IX.10.- Espectro infrarrojo.

T A B L A I X 4

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$W_2O_3(S_2CNC_8H_{10})_4$	DMSO	712	14.044	104	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		598(h)	16.778	452	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	3.613	Transferencia de carga
		425	23.529	7.497	Transferencia de carga
		347	28.818	8.042	Intralingando
		296(h)	33.783	16.760	Intralingando
		264	37.878	21.924	Intralingando
$W_2O_4(S_2CNC_8H_{10})_2$	DMSO	637(h)	15.698	153	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		553(h)	18.083	692	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	5.230	Transferencia de carga
		425	23.529	10.374	Transferencia de carga
		348(h)	28.735	19.487	Intralingando
		300(h)	33.333	32.415	Intralingando
		267	37.453	42.798	Intralingando
$W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{10})_2$	DMSO	647(h)	15.455	76	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		566(h)	17.667	397	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		475	21.052	5.128	Transferencia de carga
		452(h)	22.123	4.584	Transferencia de carga
		421	23.752	9.126	Transferencia de carga
		345	28.985	11.021	Intralingando
		301(h)	33.222	27.650	Intralingando
268	37.313	43.174	Intralingando		
$W_2O_3S(S_2CNC_8H_{10})_2$	DMSO	650(h)	15.384	92	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		563(h)	17.761	540	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	4.313	Transferencia de carga
		440(h)	22.727	5.046	Transferencia de carga
		420	23.809	7.182	Transferencia de carga
		342(h)	29.239	14.213	Intralingando
		295(h)	33.888	20.342	Intralingando
263	38.022	37.240	Intralingando		

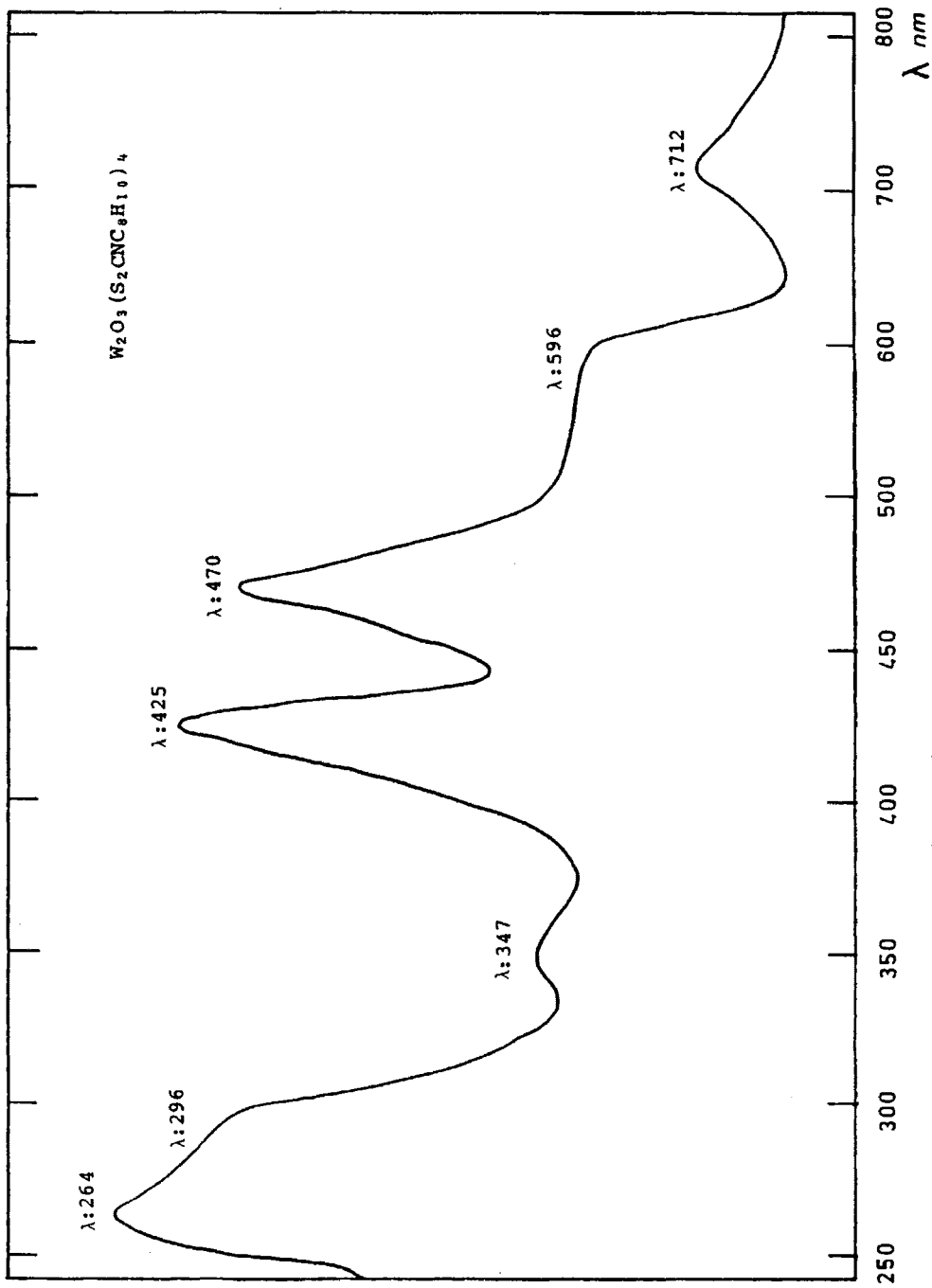


Fig. IX.11.- Espectro electrónico.

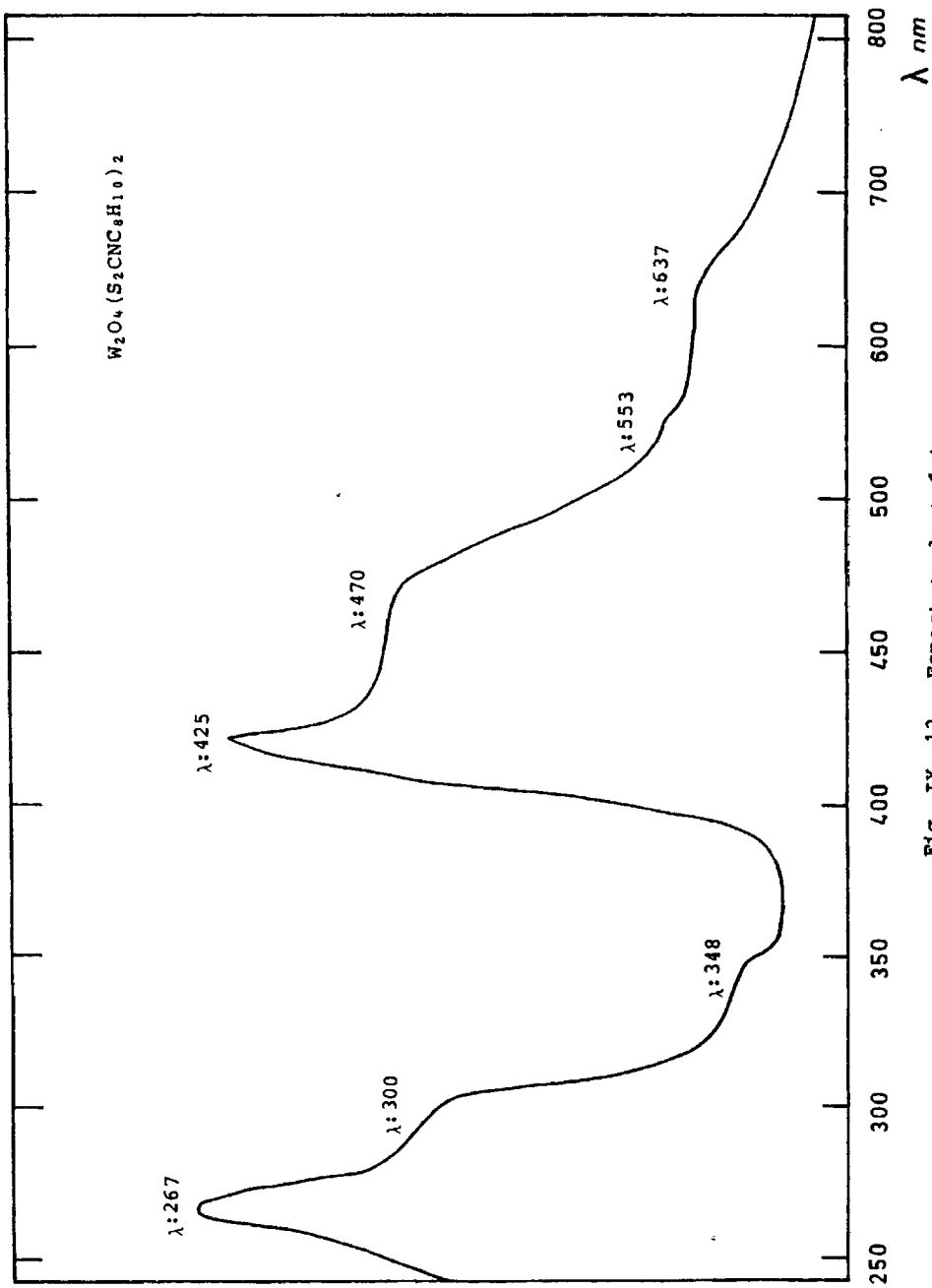


Fig. IX. 12.- Espectro electrónico.

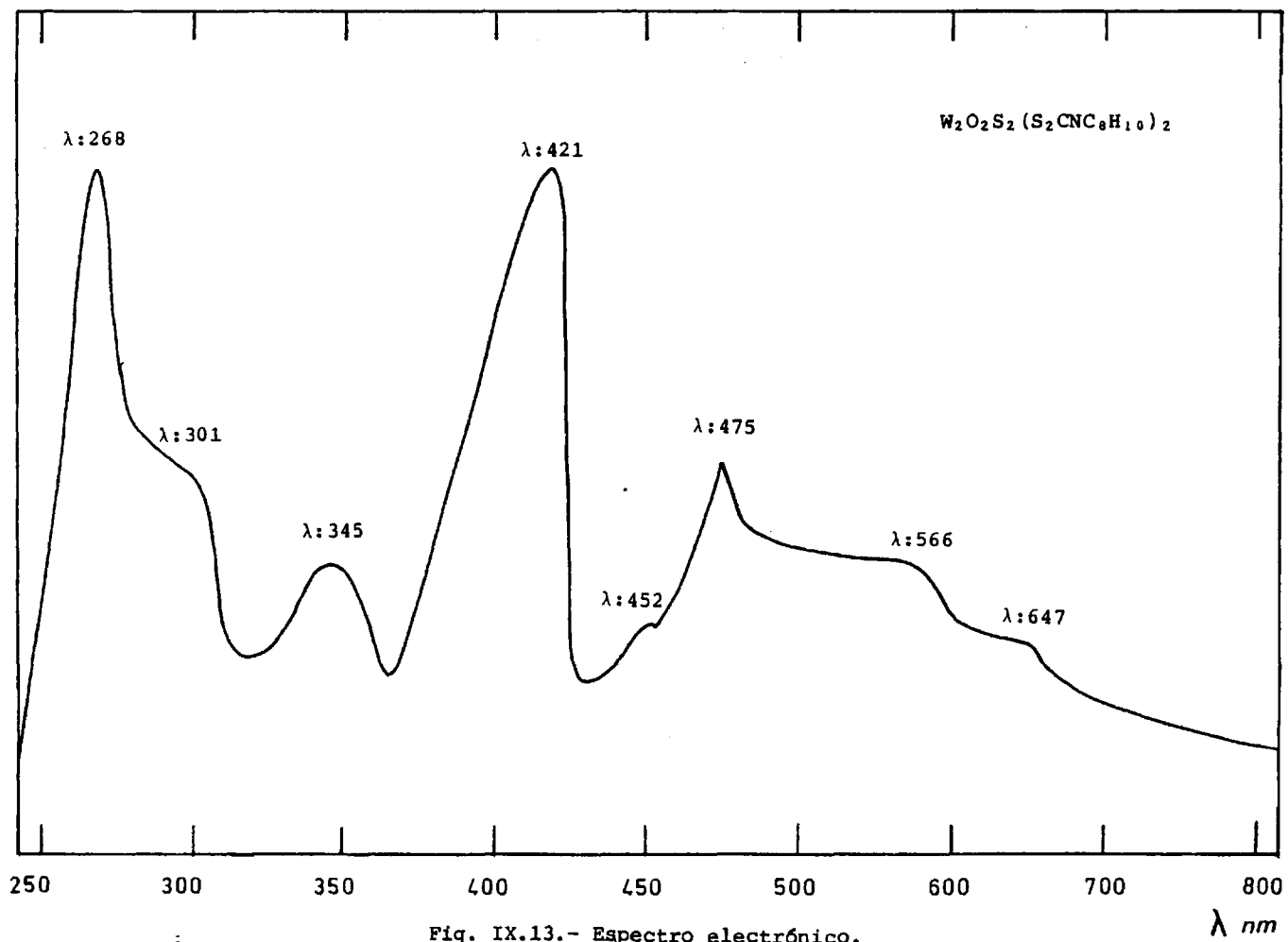


Fig. IX.13.- Espectro electrónico.

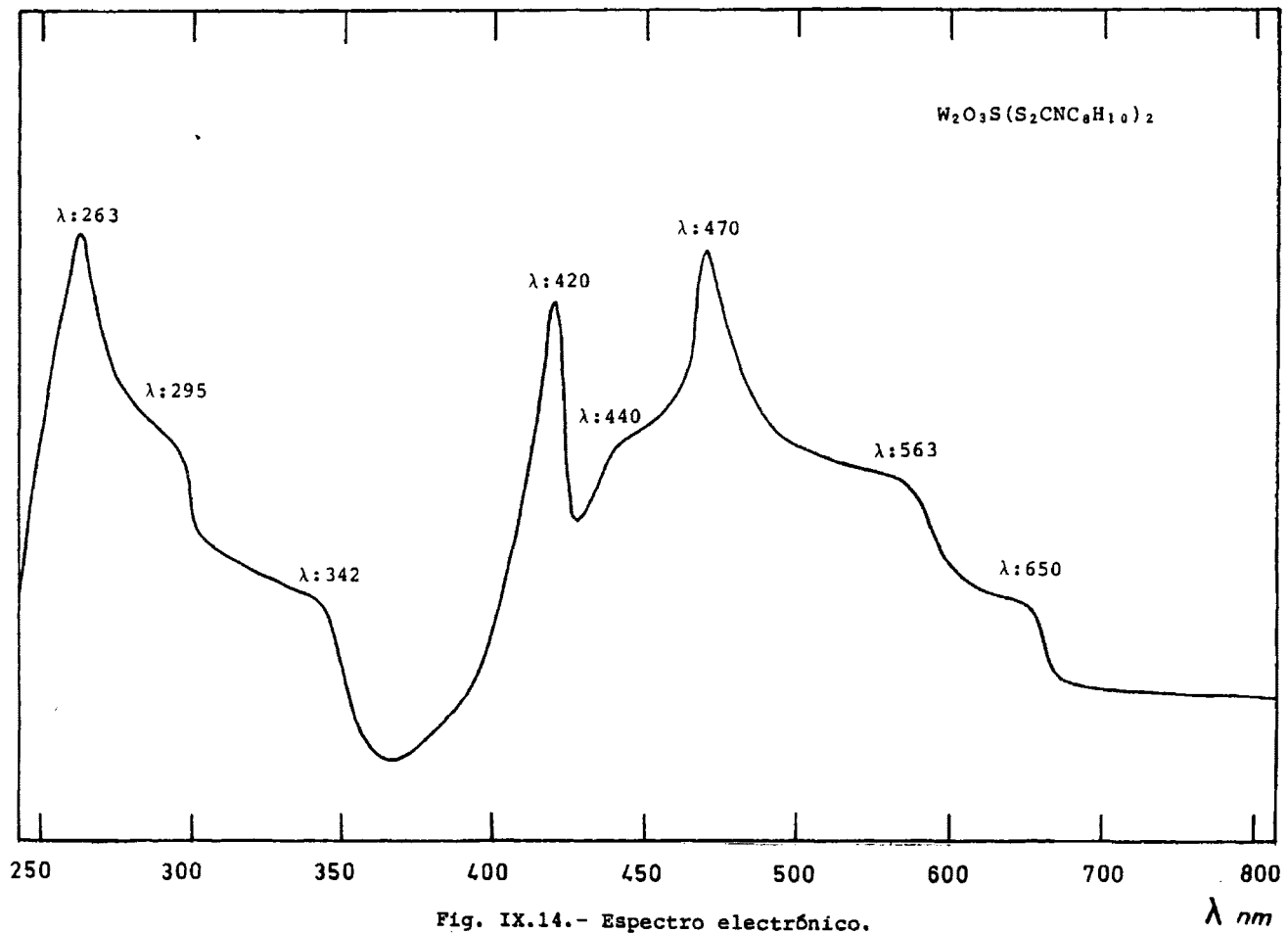


Fig. IX.14.- Espectro electrónico.

T_A_B_L_A IX_5

Fórmula	Temperatura	Proceso	ΔP/P(%cal)	ΔP/P(%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_8H_{10})_4$	70-190°	Exotérmico	35,33	35,50	$W_2O_3(S_2CN)_4$
	265-350°	Exotérmico	29,89	29,95	$W_2O_3S_4$
	390-460°	Exotérmico	11,76	11,60	$W_2O_3S_2$
	505-530°	Exotérmico	3,33	3,25	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_8H_{10})_2$	65-175°	Exotérmico	7,03	7,15	$W_2O_4(S_2CNC_6H_5)_2$
	215-420°	Exotérmico	20,10	19,95	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	450-515°	Exotérmico	18,95	18,85	$W_2O_4S_2$
	530-560°	Exotérmico	6,45	6,50	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{10})_2$	75-245°	Exotérmico	24,76	24,60	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	270-315°	Exotérmico	18,01	17,90	$W_2O_2S_4$
	350-500°	Exotérmico	12,12	12,10	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_8H_{10})_2$	105-210°	Exotérmico	6,90	7,15	$W_2O_3S(S_2CNC_6H_5)_2$
	235-345°	Exotérmico	19,70	19,60	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	410-515°	Exotérmico	18,47	18,61	$W_2O_3S_3$
	535-595°	Exotérmico	9,37	9,25	WO_3

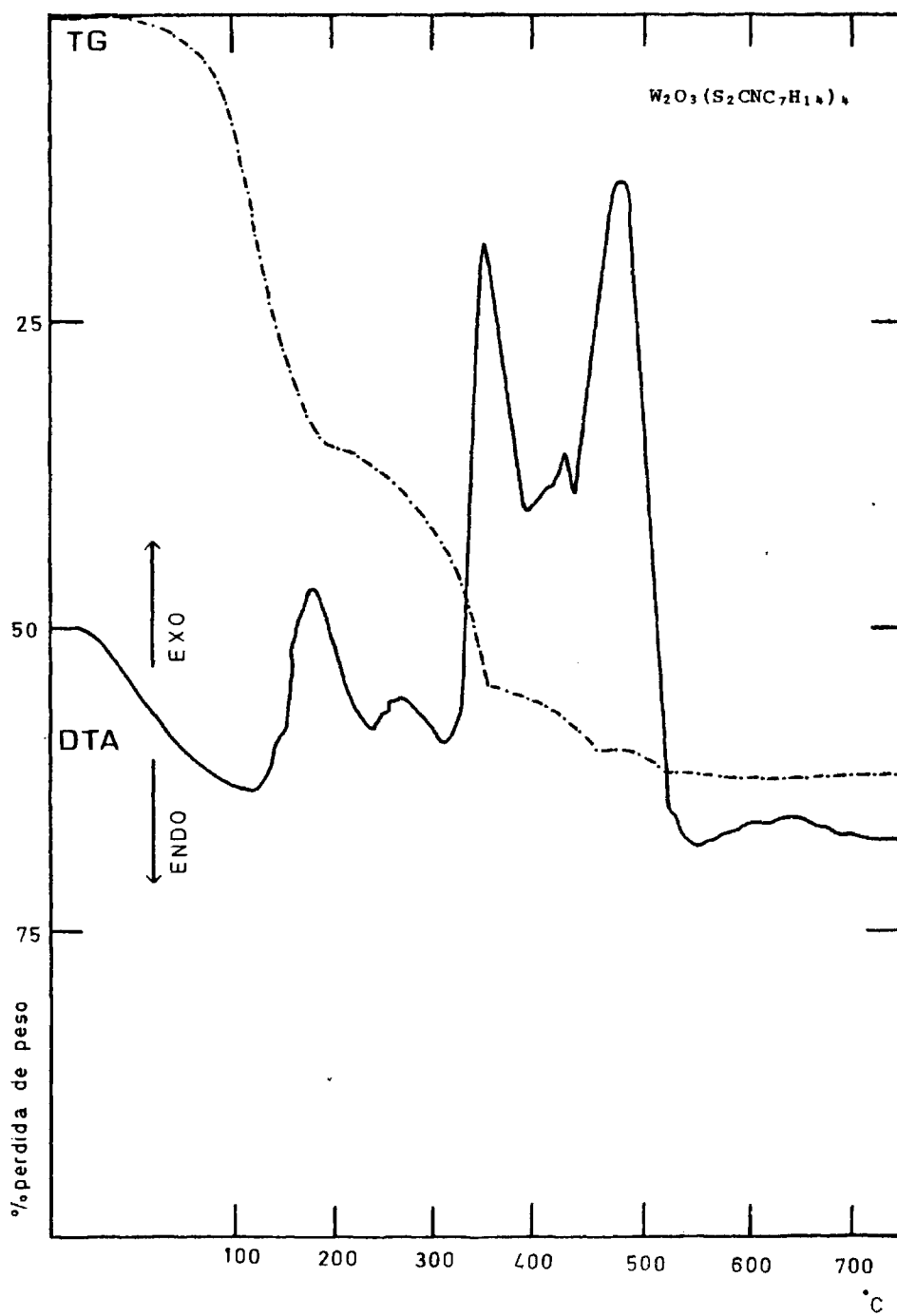


Fig. IX.15.- DTA y TG.

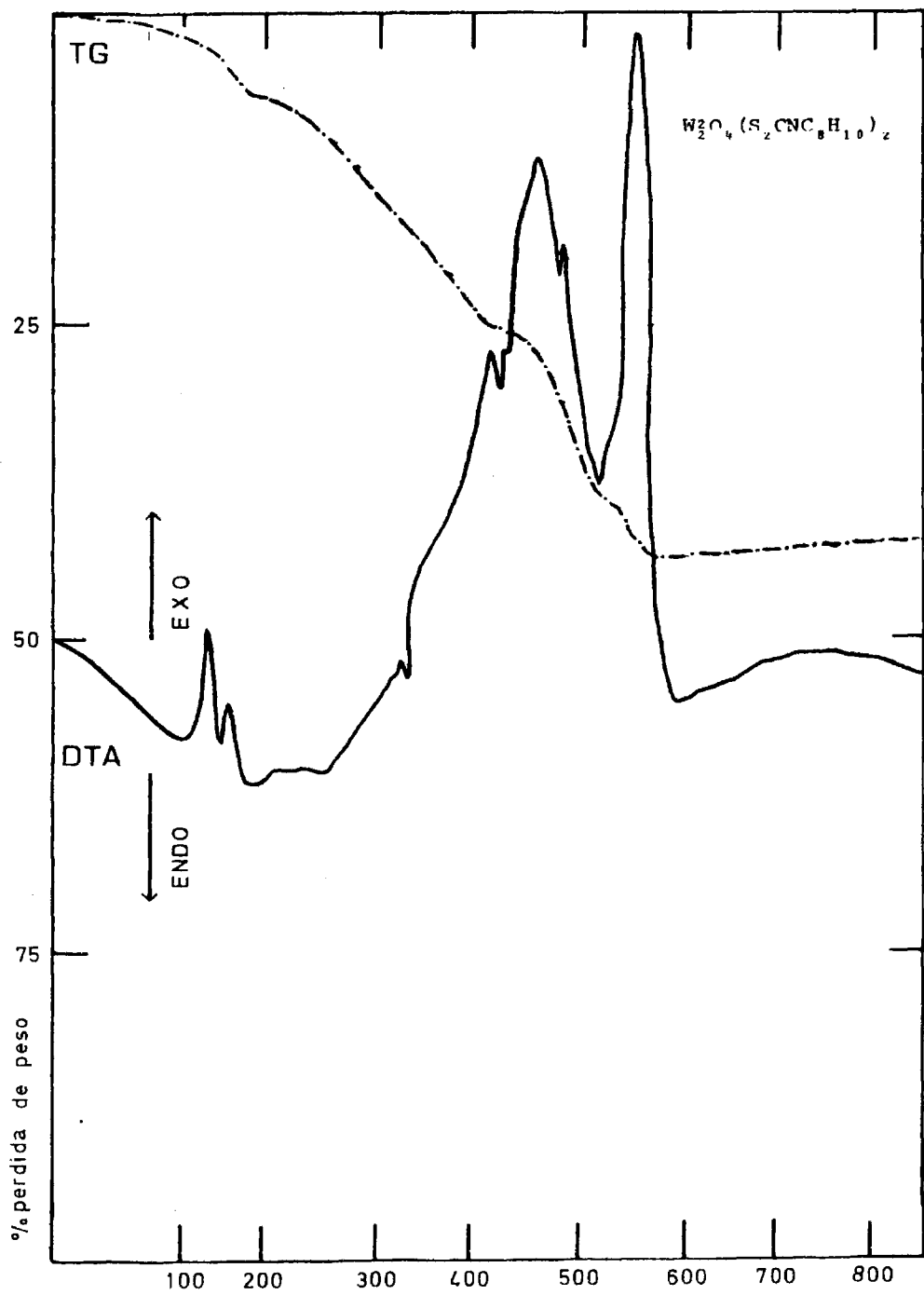
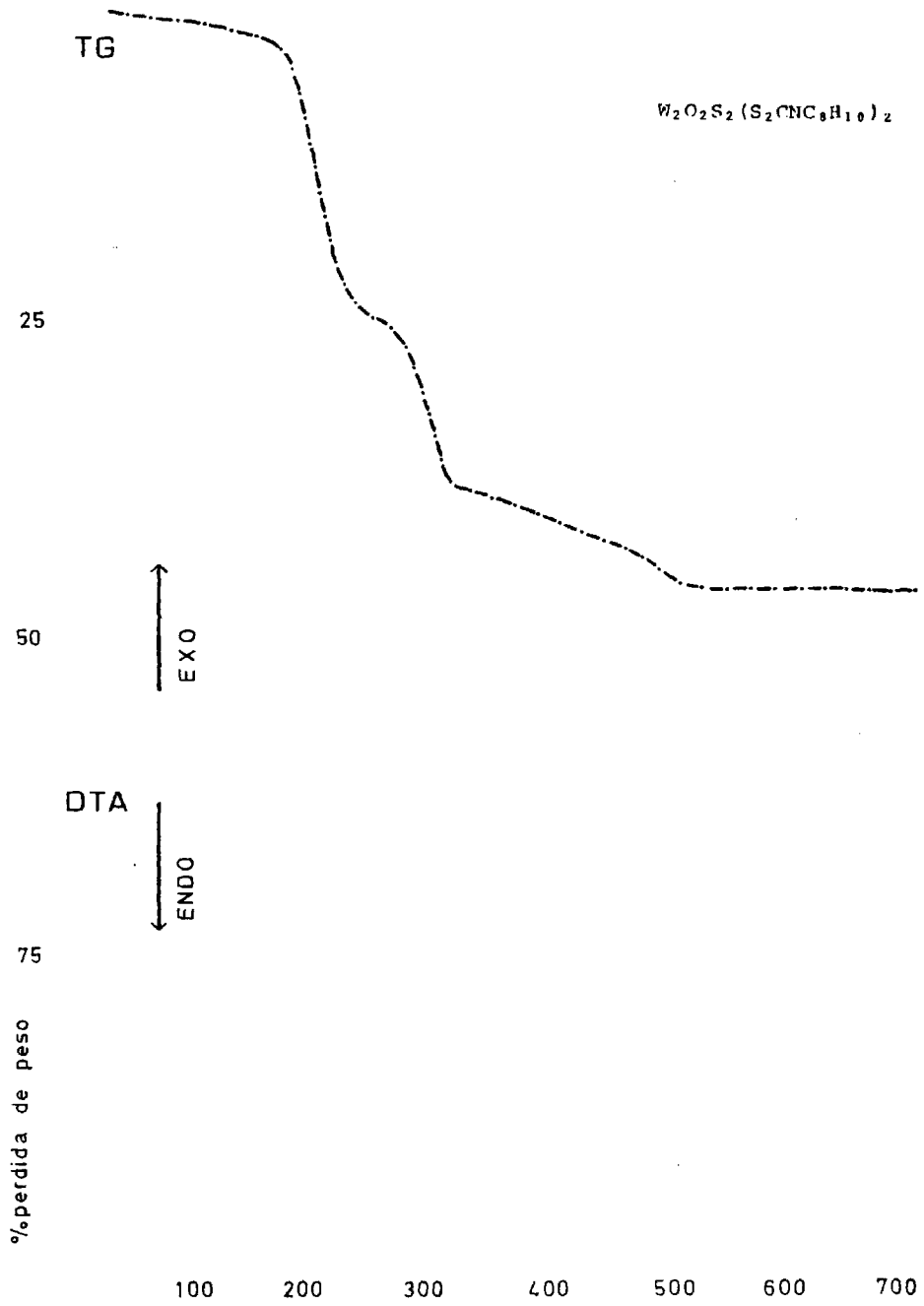
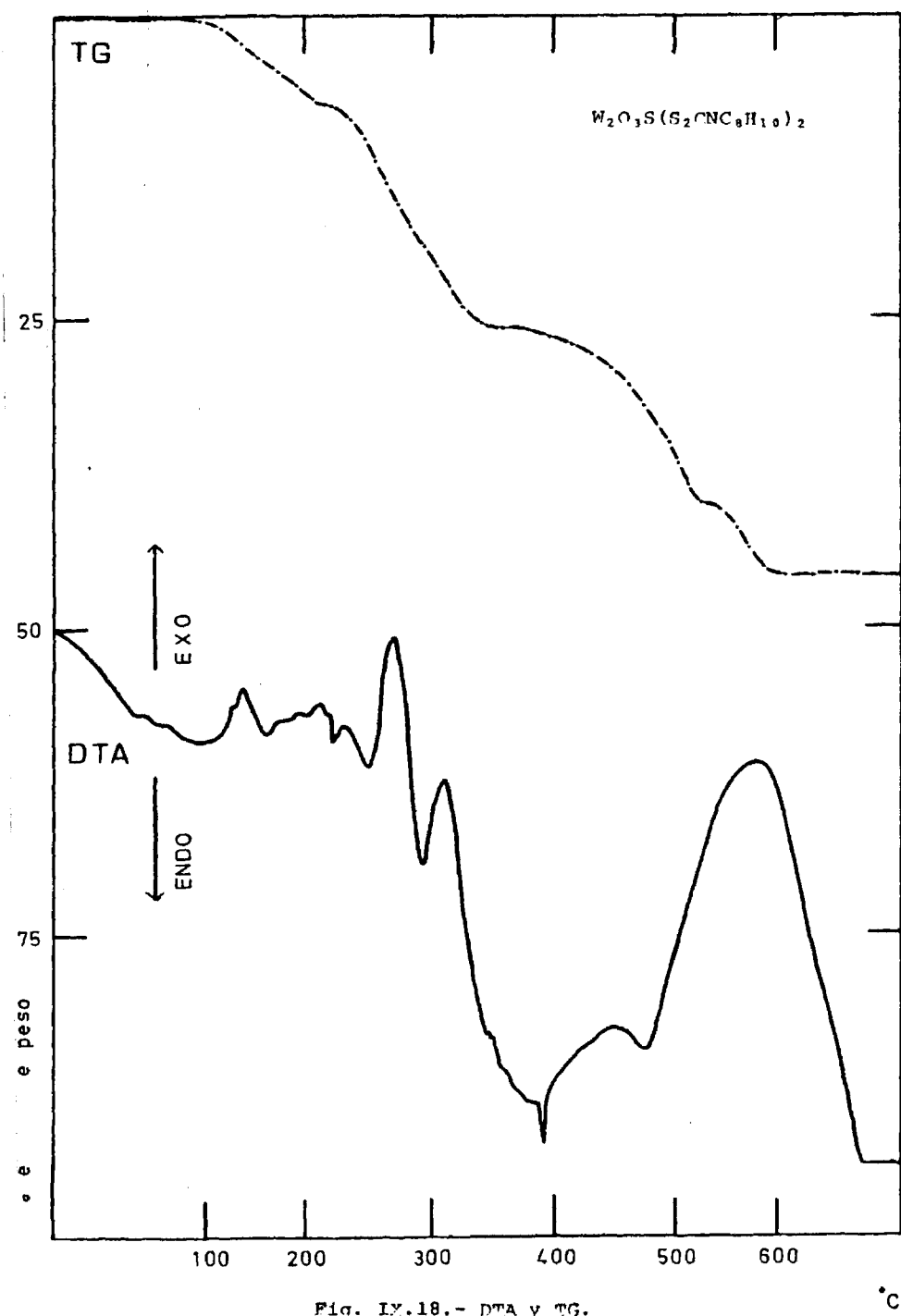


Fig. IX.16.-DTA y TG.

°C

-260-





Discusión de resultados

El primer complejo de esta serie, de fórmula asignada $W_2O_3(S_2CNC_8H_{10})_4$, según los análisis realizados, presenta un momento magnético de 0,58 M.B. El bajo valor de éste, nos hace suponer una estructura dímera con acoplamiento de spines a través de un átomo de oxígeno puente. Asimismo, el enlace W-O-W, se puede detectar por dos bandas que se manifiestan a 440 y 810 cm^{-1} , en el espectro i.r. de este compuesto y que las asignamos al modo de vibración simétrico y antisimétrico.

Las bandas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces W=O, C-N y C-S, se registran, respectivamente, a 946, 1.518 y 1.100 cm^{-1} .

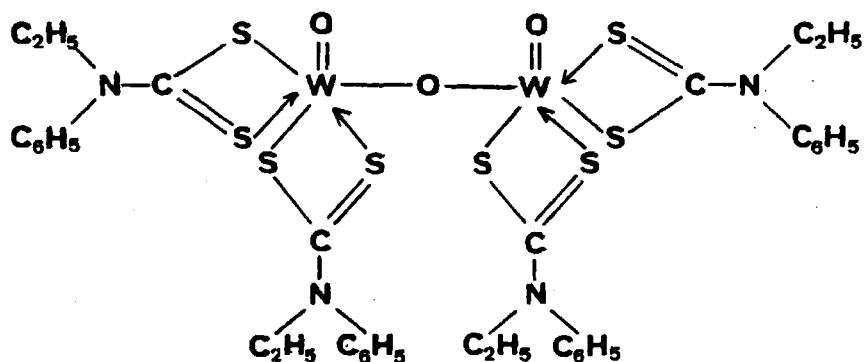
En el espectro electrónico, se manifiesta en zona visible una banda a 712 nm y un hombro a 596 nm que atribuimos a transiciones d-d, del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y dos bandas más a 470 y 425 nm que las asignamos a transferencia de carga, correspondiendo a una posible estructura octaédrica distorsionada.

En zona ultravioleta, aparecen tres bandas a 347, 296(h) y 264 nm que las atribuimos a transiciones intraligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, respectivamente.

En el DTA, TG y DSC de este complejo dímero se manifiesta un primer proceso exotérmico entre 70-190°C, que corresponde a la pérdida de los radicales etil y fenil. A continuación se produ

ce la combustión, obteniéndose finalmente WO_3 a $530^\circ C$.

Por todo ello, asignamos una estructura dímera y estequiometría 2:1, al compuesto de fórmula $W_2O_3(S_2CNC_8H_{10})_4$, del tipo que se observa en la figura siguiente:



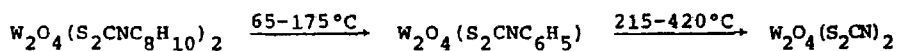
El compuesto de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_8H_{10})_2$, concordante con los análisis realizados, tiene un momento magnético calculado de 0,25 M.B., lo que nos hace asignar una estructura dímera.

En el espectro i.r., se observa una banda a 950 cm^{-1} , que la asignamos al modo de vibración simétrico del enlace $W=O$. Las bandas correspondientes a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace puente $W \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \end{smallmatrix} W$, se registran a 430 y 805 cm^{-1} , respectivamente. A 1.490 cm^{-1} y a 1.110 cm^{-1} , aparecen dos bandas que las atribuimos a la vibración de tensión de los enla-

ces C-N y C-S.

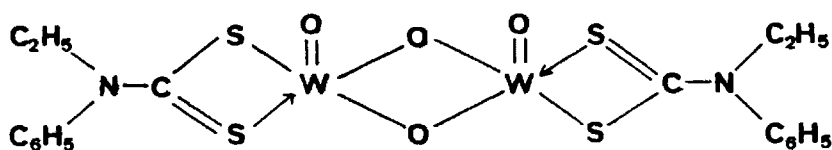
El espectro electrónico, en zona visible, da dos homobros a 637 y 553 nm, que los atribuimos a transiciones d-d, y dos bandas a 470 y 425 nm, que las asignamos a transferencia de carga, con lo que sugerimos una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por la base. En zona ultravioleta, se registran tres transiciones a 348(h), 300(h) y 267 nm que atribuimos a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se registra un primer paso correspondiente a la pérdida de los radicales etilos entre 65-175°C. En un segundo paso se pierden los radicales fenil entre 215-420°C. Ambos procesos son exotérmicos y corresponden a la siguiente secuencia de reacción:



Posteriormente se produce una combustión y se da la formación de WO_3 a 560°C.

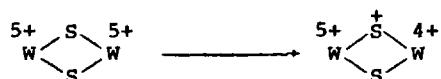
Según estos datos, atribuimos una estructura dímera a este complejo y que a continuación representamos.



El compuesto de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{10})_2$, asignada a partir de los datos analíticos, presenta un valor del momento magnético de 0,06 M.B., por lo que sugerimos una estructura dímera. El acoplamiento de spines se puede realizar a través de un enlace directo metal-metal o bien a través de los átomos de azufre del puente $W \begin{matrix} S \\ \diagup \ \diagdown \\ S \end{matrix} W$.

En el espectro i.r., las bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace W-S puente, se manifiestan a 360 y 463 cm^{-1} , y la del enlace W=O terminal a 955 cm^{-1} . Las bandas que aparecen a 1.496 y 1.122 cm^{-1} , las asignamos, respectivamente, al modo de vibración de los enlaces C-N y C-S.

En la zona visible del espectro electrónico, se registran dos hombros a 647 y 566 nm que los atribuimos a transiciones del tipo $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$, y $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$, respectivamente. Tres transiciones aparecen a 475, 452(h) y 421 nm y las atribuimos a transferencia de carga, aunque el hombro que se detecta a 452 nm corresponde a una transferencia de carga del tipo:

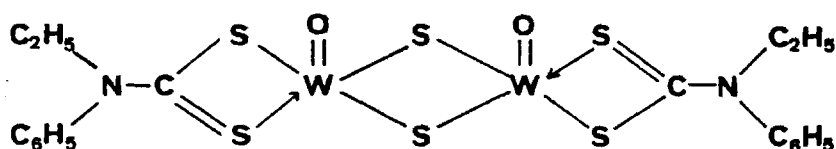


En zona ultravioleta, este compuesto presenta tres bandas a 345, 301(h) y 268 nm, que las asignamos a transiciones intraligando.

En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa en un primer paso la pérdida de los dos radicales etil en un intervalo de

temperatura entre 75-245°C y en un segundo paso, la pérdida de los radicales fenil entre 270-315°C. Posteriormente se realiza la combustión, obteniéndose WO_3 a 500°C.

Asignamos para el complejo dímero de fórmula dada por $W_2O_2S_2(S_2CNC_8H_{10})_2$, pentacoordinado y de estequiometría 1:1, la siguiente estructura:



El complejo de fórmula $W_2O_3S(S_2CNC_8H_{10})_2$, presenta un valor del momento magnético de 0,06 M.B., con lo que al igual que a otros complejos de fórmula similar $W_2O_4LL_2$, $W_2O_2S_2LL_2$ y $W_2O_3SLL_2$, estudiados en esta memoria, le asignamos una estructura dímera. El acoplamiento de spines entre los átomos de W se produce mediante un enlace directo metal-metal o bien a través de los átomos que forman el enlace puente $W \begin{smallmatrix} S \\ O \end{smallmatrix} W$.

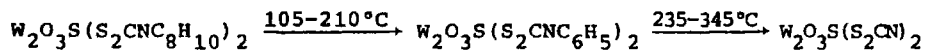
El espectro i.r. de este compuesto, presenta unas bandas a 365, 465, 425 y 803 cm^{-1} . Las dos primeras las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente, y las dos últimas las atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-O puente, correspondientes al enlace puente $W \begin{smallmatrix} S \\ O \end{smallmatrix} W$.

La banda que aparece a 952 cm^{-1} , la asignamos a la vibración de tensión simétrica de un enlace W=O y las que aparecen a 1.494 y 1.120 cm^{-1} , las atribuimos a los modos de vibración de los enlaces C-N y C-S, respectivamente.

El espectro electrónico, muestra en zona visible, dos hombros a 650 y 563 nm que asignamos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, y dos bandas a 470 y 420 nm , y un hombro a 440 nm que atribuimos a transferencia de carga.

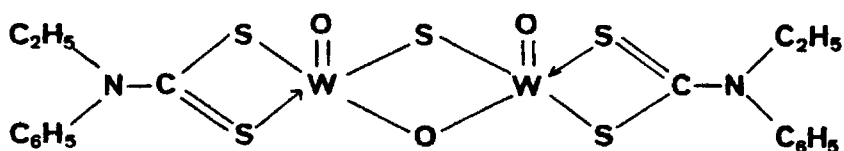
Dos hombros que se registran a 342 y 295 nm y una banda a 263 nm , las atribuimos a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC de este complejo, se aprecia la pérdida en un primer paso, de los radicales etilo entre $105-210^\circ\text{C}$, a continuación se pierden los radicales fenilo entre 235 y 345°C , según los procesos.



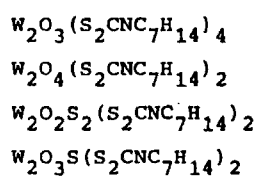
Finalmente, se produce la combustión de toda la materia orgánica y se forma WO_3 a 595°C .

Asignamos a este complejo una estructura dímera con estequiometría 1:1, como se observa en la figura siguiente.



X. Complejos de Wolframio (V) con metil-cicloexil etc.

Se han obtenido los siguientes complejos de W(V) con metil-cicloexil ditiocarbamato potásico:



X.1. Obtenciones

X.1.1. Metil-ciclo exil ditiocarbamato potásico.

Se disuelven 28 g. (0,5 moles) de KOH en 25 ml. de agua en caliente. Se enfría y se añaden 65 g. de N-ciclo exil metil - amina, se agita y se enfría al chorro de agua.

Se añaden 38 g. de S₂C, gota a gota, enfriando y agitan do constantemente. Una vez terminada esta operación se continúa agitando media hora más. Se filtra a vacío y se separa un sólido

cristalino que se deseca sobre P_2O_5 .

Este producto se purifica por recristalización en etanol absoluto hirviente. Se deja en reposo 24 horas y se recoge un polvo cristalino de color blanco.

X.1.2. $W_2O_3(S_2CNC_7H_{14})_4$

Se disuelven 1,65 g. (0,005 moles) de Wolframato sódico en 30 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, para evitar la formación de polímeros y calentamos a ebullición durante 10 minutos. Una vez fría esta disolución, le agregamos 0,5 g. de ditionito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Por otro lado, se prepara una disolución de 2,27 g. (0,01 moles) de metil cicloexil dtc. potásico disuelto en 35 ml. de agua.

Sobre esta disolución, se añade la de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ preparada anteriormente. La disolución resultante la acidulamos con ácido acético 2N gota a gota y agitando hasta pH=5. La solución toma una coloración violeta y se obtiene un precipitado de color morado que lo separamos por filtración a vacío y se lava repetidas veces con una mezcla de agua-etanol al 50% en caliente.

El residuo se filtra a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 45%.

X.1.3. $W_2O_4(S_2CNC_7H_{14})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 40 ml. de agua, a continuación le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta disolución una vez fría le agregamos 0,5 g. de ditonito sódico disuelto en 20 ml. de agua.

Se prepara una disolución de 2,27 g. (0,01 moles) de metil cicloexil dtc. potásico en 30 ml. de agua, la cual se mezcla con la solución de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ preparada anteriormente.

A la solución así obtenida, le añadimos HCl 2N gota a gota y agitando hasta pH=2, y precipitación total. La solución va tomando color violeta, cada vez más intenso y precipita un sólido de color morado que lo separamos por filtración a vacío y lo lavamos repetidas veces con mezcla de agua-etanol (50%) en caliente.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío y se deja de secar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 65%.

X.1.4. $W_2O_2S_2(S_2CNC_7H_{14})_2$

Se disuelven 3,3 g. (0,01 moles) de wolframato sódico en 35 ml. de agua y le añadimos NaOH 0,1N hasta pH=8-9, calentando a ebullición durante 10 minutos. A esta solución, una vez fría, se le añade una disolución de 2,27 g. (0,01 moles) de metil cicloexil dtc. potásico en 30 ml. de agua.

A la solución obtenida de mezclar las dos anteriores, se le pasa corriente de SH_2 durante 30 minutos, enfriando exteriormente con baño de hielo.

Transcurrido el tiempo de reacción, la solución presenta color marrón y la dejamos en reposo en nevera durante 48 horas. Pasado este tiempo le adicionamos gota a gota y agitando, ácido acético 2N hasta $\text{pH}=4-5$, con lo que precipita un sólido marrón que se filtra a vacío y se lava con mezcla de agua-etanol al 50%.

Se filtra el residuo en caliente y a vacío, obteniéndose se un polvo marrón que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 80%.

X.1.5. $\text{W}_2\text{O}_3\text{S}(\text{S}_2\text{CNC}_7\text{H}_{14})_2$

Disolvemos 3,3 g. (0,01 moles) de Wolframato sódico en 40 ml. de agua, adicionándole NaOH 0,1N hasta $\text{pH}=8-9$, y calentando a ebullición durante 10 minutos.

Cuando esta disolución se ha enfriado, la acidulamos con HCl 2N hasta $\text{pH}=4$, obteniéndose una solución transparente, sobre la cual se pasa corriente de SH_2 durante 30 minutos, en baño de hielo, tomando la solución color verde. Se deja en reposo durante 24 horas en nevera. Transcurrido este tiempo, se le añade una solución de 2,27 g. (0,01 moles) de metil-ciclo exil etc. potásico disuelto en 30 ml. de agua.

A la mezcla así obtenida, le adicionamos gota a gota y

con agitación continua ácido acético 2N hasta pH=4-5 y precipitación total. Se obtiene un precipitado de color marrón que se aisla filtrándolo a vacío y se lava repetidas veces con una mezcla de agua-etanol al 50% en caliente.

El residuo se filtra a vacío y se deja desecar sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 84%.

X.2. Análisis

Se han realizado los análisis por los métodos descritos anteriormente. Los resultados obtenidos, se muestran en la Tabla X-1. La recta de calibrado obtenida para el análisis del metal por Absorción Atómica, corresponde a la ecuación siguiente:

$$Y = 0,00023 X + 0,0063$$

y se representa en la figura X-1. Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica, se muestran en las figuras X-2 a X-5.

X.3. Momentos Magnéticos

La medida de susceptibilidades magnéticas, por el método de Gouy para estos complejos, dan los resultados que se muestran en la Tabla X-2.

T A B L A X.1

Fórmula	% Calculado					% Encontrado				
	C	H	N	S	W	C	H	N	S	W
$W_2O_3(S_2CNC_7H_{14})_4$	32,87	4,79	4,79	21,91	31,50	32,80	4,56	4,62	22,13	31,12
$W_2O_4(S_2CNC_7H_{14})_2$	23,76	3,46	3,46	15,84	45,54	23,70	3,41	3,54	15,90	45,61
$W_2O_2S_2(S_2CNC_7H_{14})_2$	22,85	3,33	3,33	22,85	43,80	22,99	3,39	3,42	22,62	43,89
$W_2O_3S(S_2CNC_7H_{14})_2$	23,30	3,39	3,39	19,41	44,66	23,44	3,29	3,35	19,25	44,75

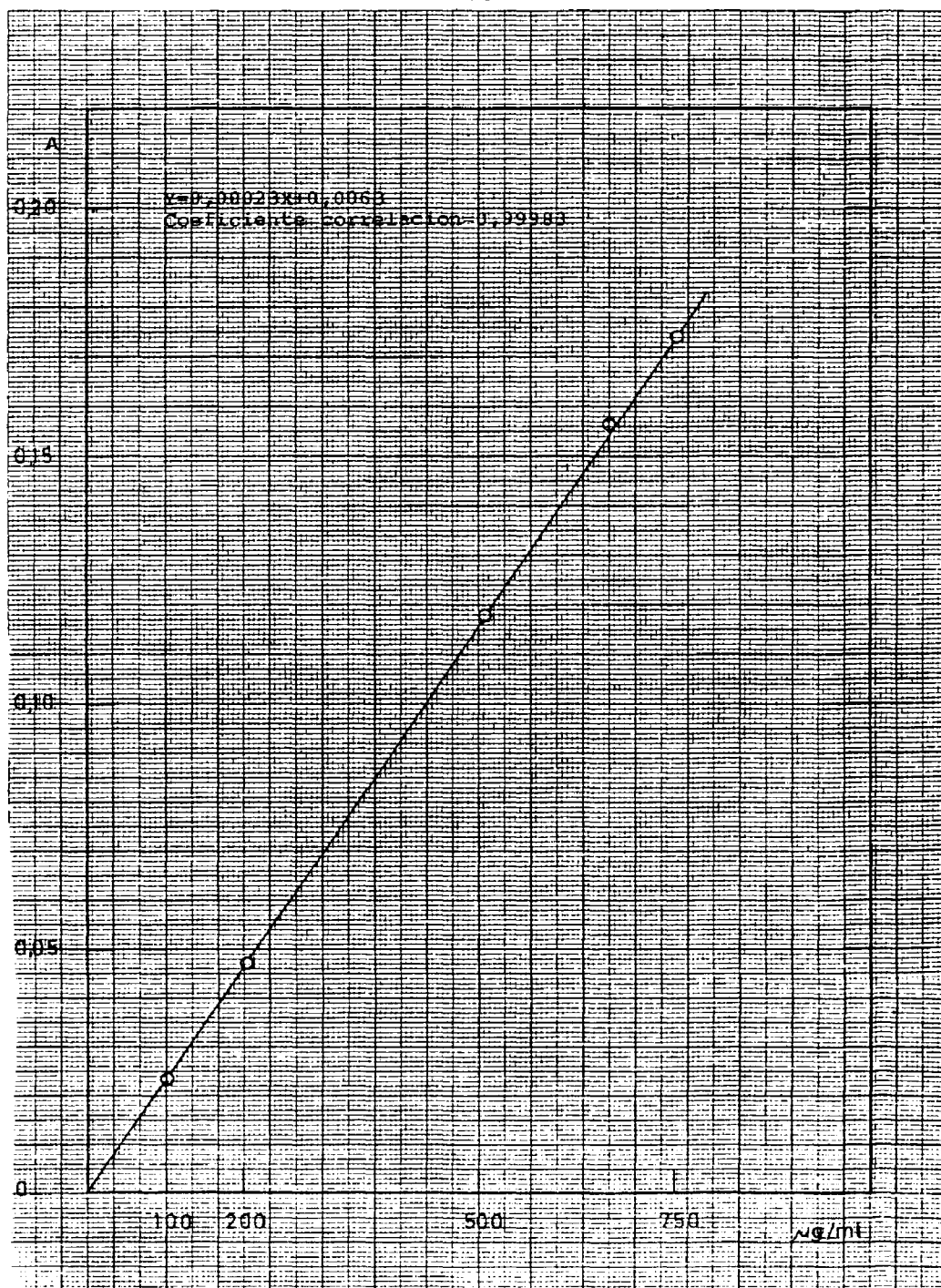


Fig. X.1.- Recta de calibrado

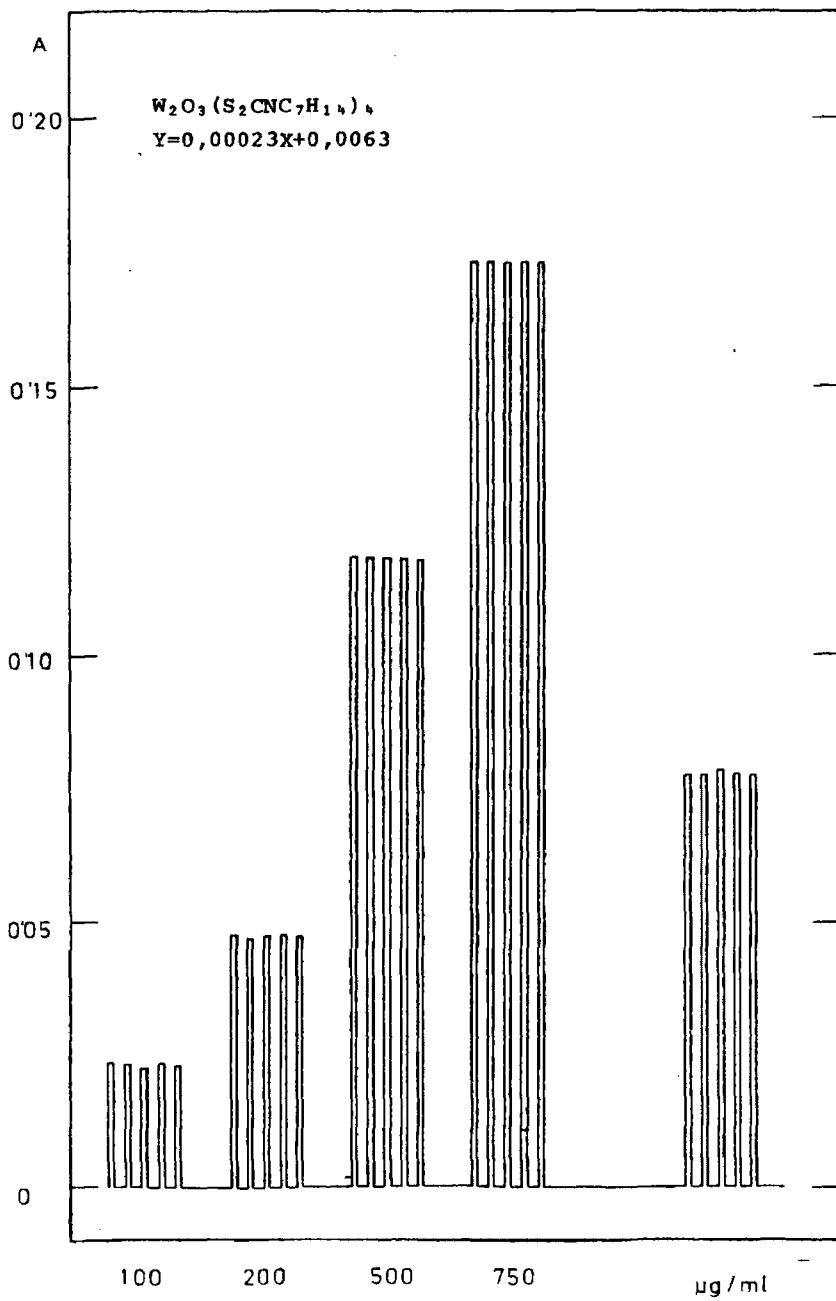


Fig. X.2.- Análisis de Wolframio.

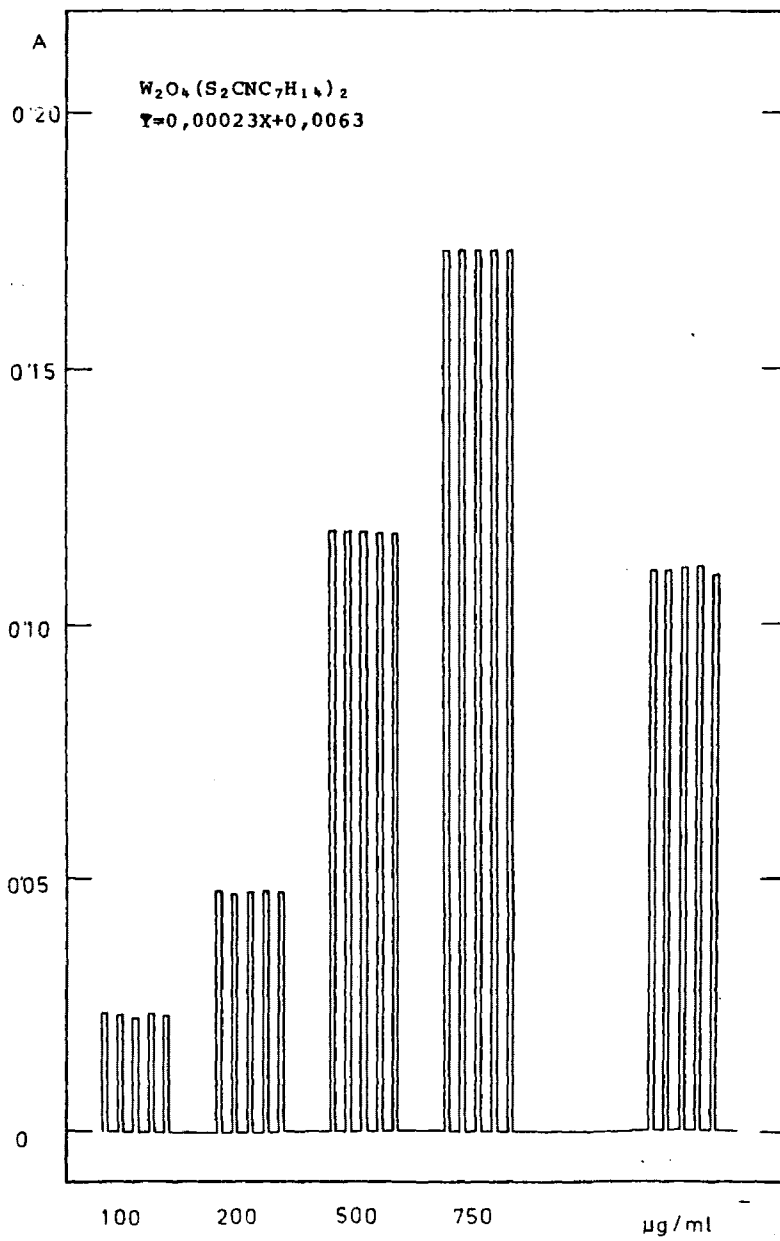


Fig. X.3.- Análisis de Wolframio.

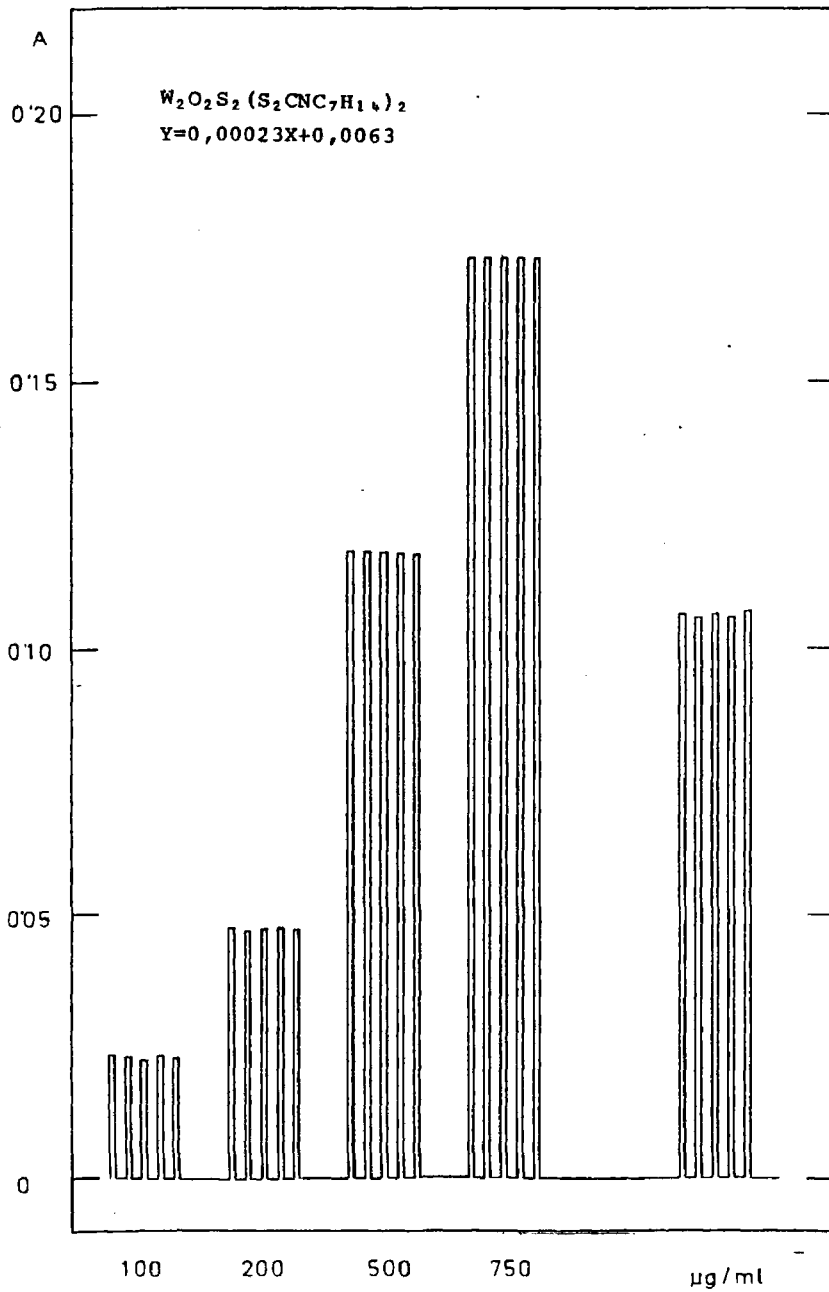


Fig. X.4.- Análisis de Wolframio.

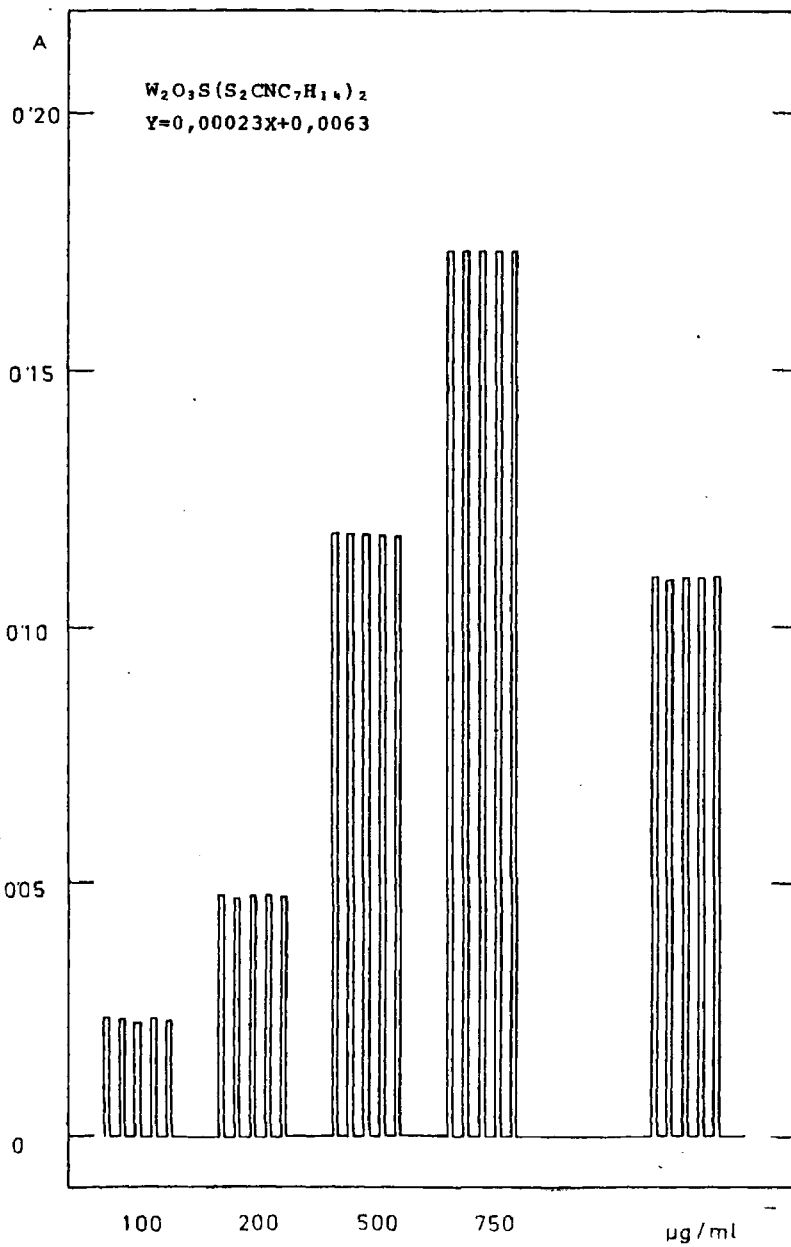


Fig. X.5.- Análisis de Wolframio.

=T_A=B_L_A= X.2 =

Fórmula	T ^a (°C)	I (Å)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M^i \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
W ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₇ H ₁₄) ₄	21	2,0	-0,249144	-291	255	0,55
	21	2,2	-0,340753	-398	148	0,42
	21	2,4	-0,398116	-465	81	0,31
W ₂ O ₄ (S ₂ CNC ₇ H ₁₄) ₂	21	2,0	-0,336634	-272	7	0,09
	21	2,2	-0,345297	-279	0,1	0,01
	21	2,4	-0,349010	-282	-3	Diamagnético
W ₂ O ₂ S ₂ (S ₂ CNC ₇ H ₁₄) ₂	21	2,0	-0,355952	-299	0,1	0,01
	21	2,2	-0,363095	-305	-6	Diamagnético
	21	2,4	-0,366667	-308	-9	Diamagnético
W ₂ O ₃ S (S ₂ CNC ₇ H ₁₄) ₂	21	2,0	-0,349514	-288	1	0,03
	21	2,2	-0,351942	-290	-1	Diamagnético
	21	2,4	-0,353155	-291	-2	Diamagnético

X.4. Espectros Infrarrojos

Los espectros i.r. registrados por la técnica de la pastilla de KBr en estado sólido, se muestran en las figuras X-7 a X-10 y las asignaciones de bandas en la Tabla X-3. Se ha registrado el espectro del ligando metil cicloexil dtc. potásico y se muestra en la figura X-6.

X.5. Espectros Electrónicos

Se han realizado sobre disoluciones de los complejos en dimetil sulfóxido, con los resultados que se dan en la Tabla X-4 y los correspondientes espectros se representan en las figuras X-11 a X-14.

X.6. DTA, TG y DSC

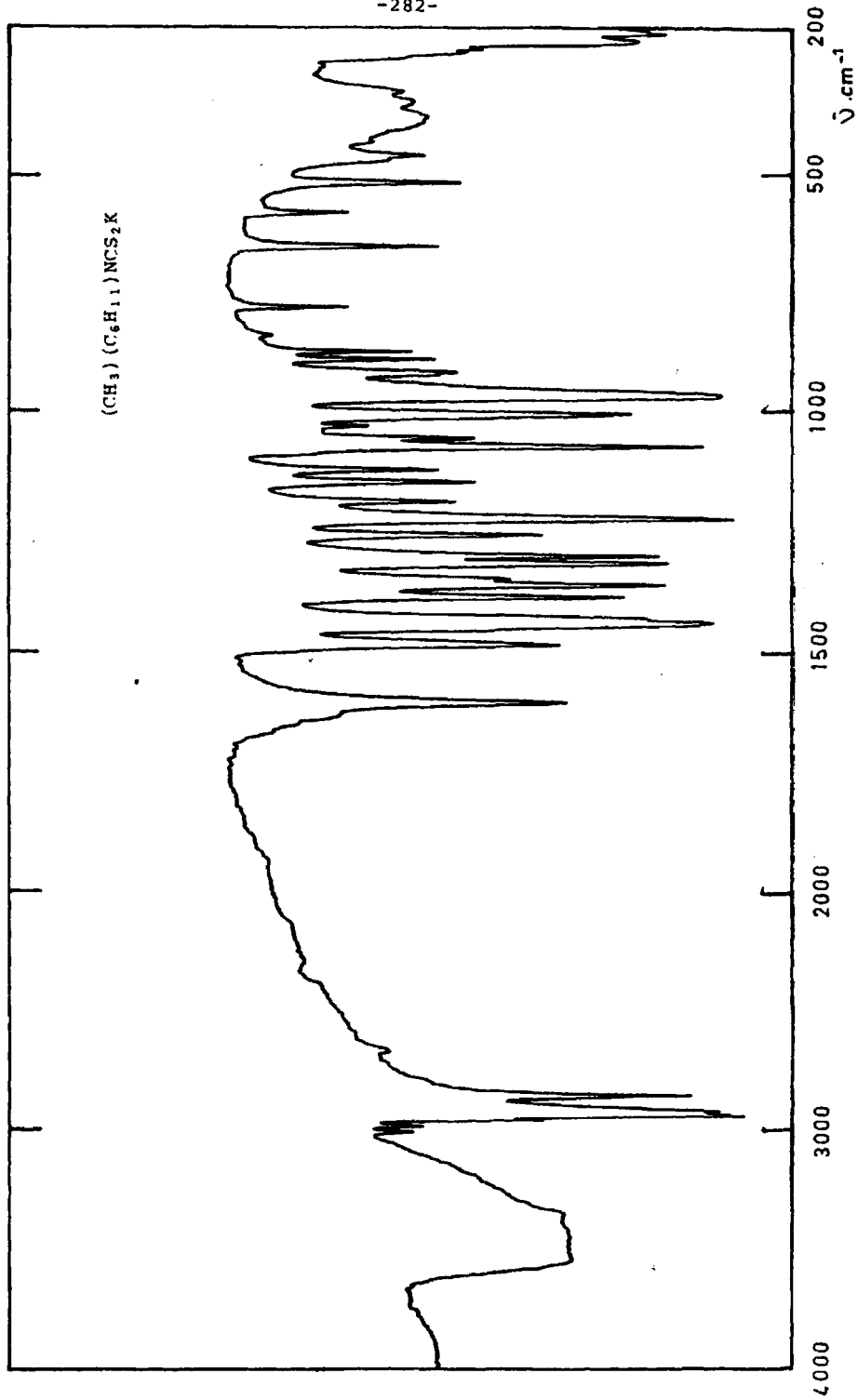
Los análisis de DTA, TG y DSC realizados para estos compuestos, se muestran en las figuras X-15 a X-18, y los resultados obtenidos en la Tabla X-5.

Discusión de resultados

El compuesto de fórmula asignada $W_2O_3(S_2CNC_7H_{14})_4$, según los análisis realizados, presenta un valor del momento magnético de 0,55 M.B., lo que nos hace preveer la presencia de una especie dímera de W(V), con acoplamiento de spines a través del átomo de oxígeno puente W-O-W.

T A B L E X . 3

		$W_2O_3(S_2CNC_7H_{14})_4$	$W_2O_4(S_2CNC_7H_{14})_2$	$W_2O_2S_2(S_2CNC_7H_{14})_2$	$W_2O_3S(S_2CNC_7H_{14})_2$
ν	C-N (cm^{-1})	1473	1462	1469	1474
ν	C-S (cm^{-1})	1138	1134	1135	1137
ν_s	W=O (cm^{-1})	938	940	945	943
ν_a	W-O _P (cm^{-1})	821	819	—	815
ν_s	W-O _P (cm^{-1})	450	447	—	445
ν_a	W-S _P (cm^{-1})	—	—	474	476
ν_s	W-S _P (cm^{-1})	—	—	370	372



Pl. X.6.- Espectro infrarrojo.

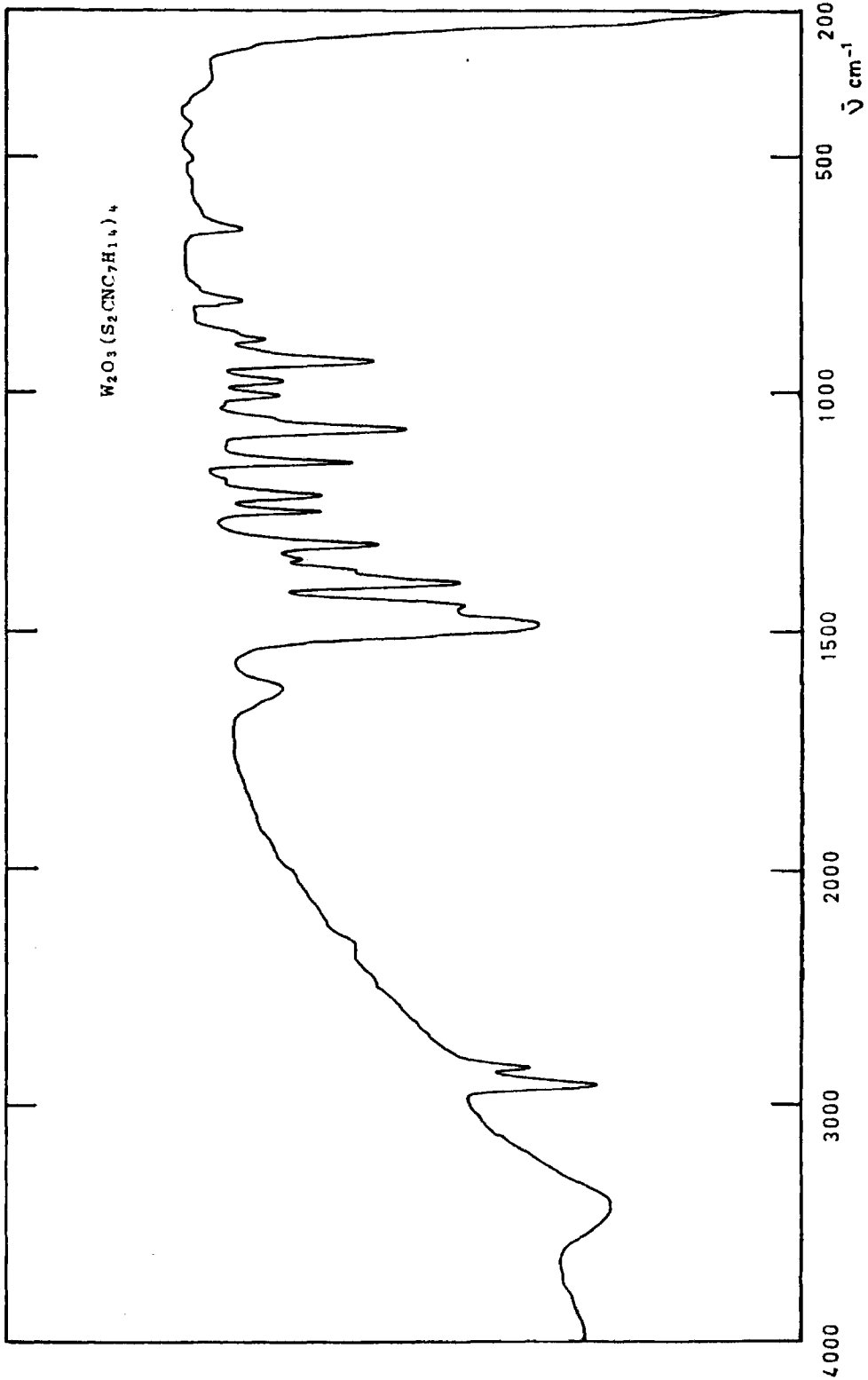


Fig. X.7.- Espectro Infrarrojo.

$W_2O_8(S_2CNC_7H_{14})_2$

-284-



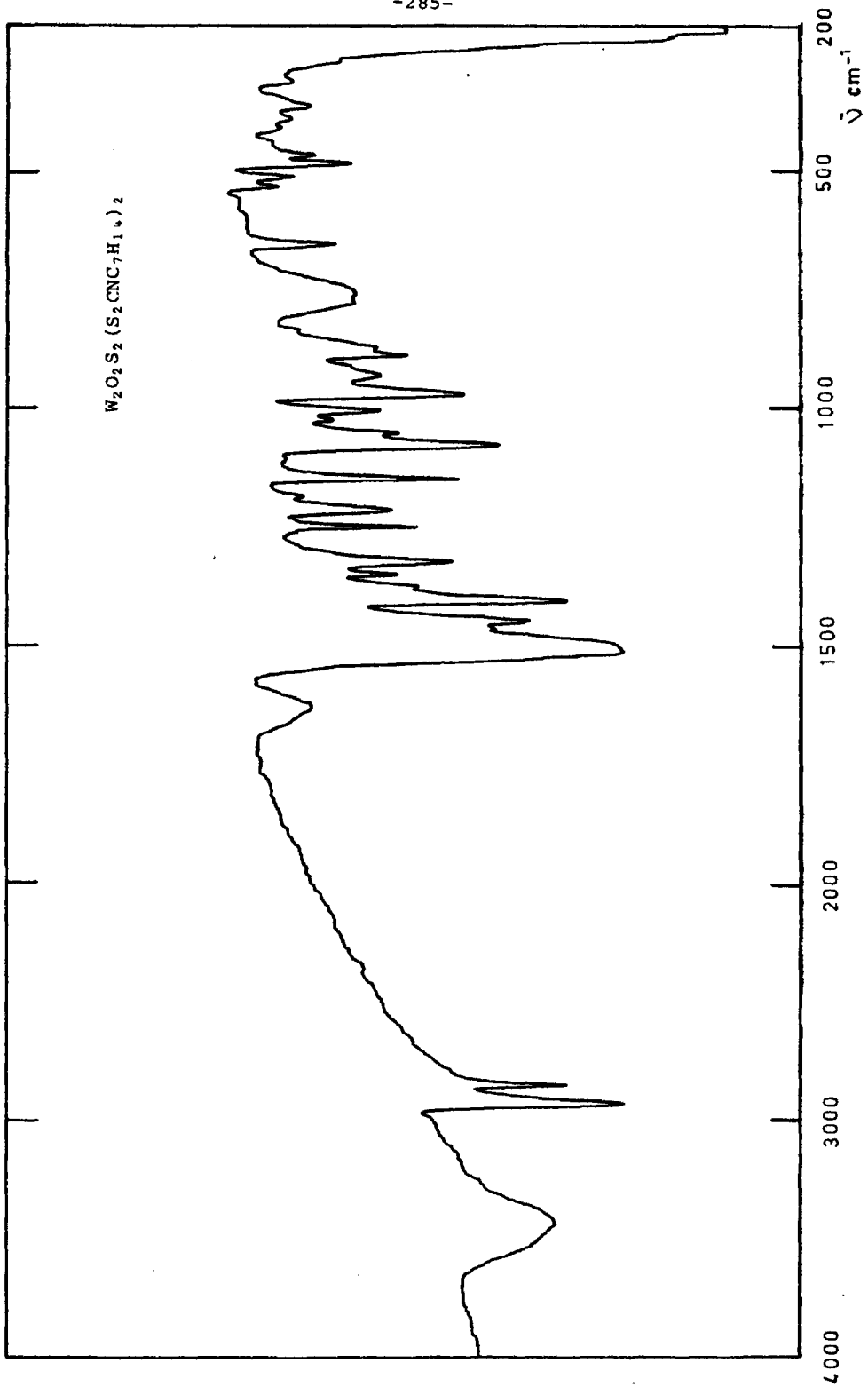
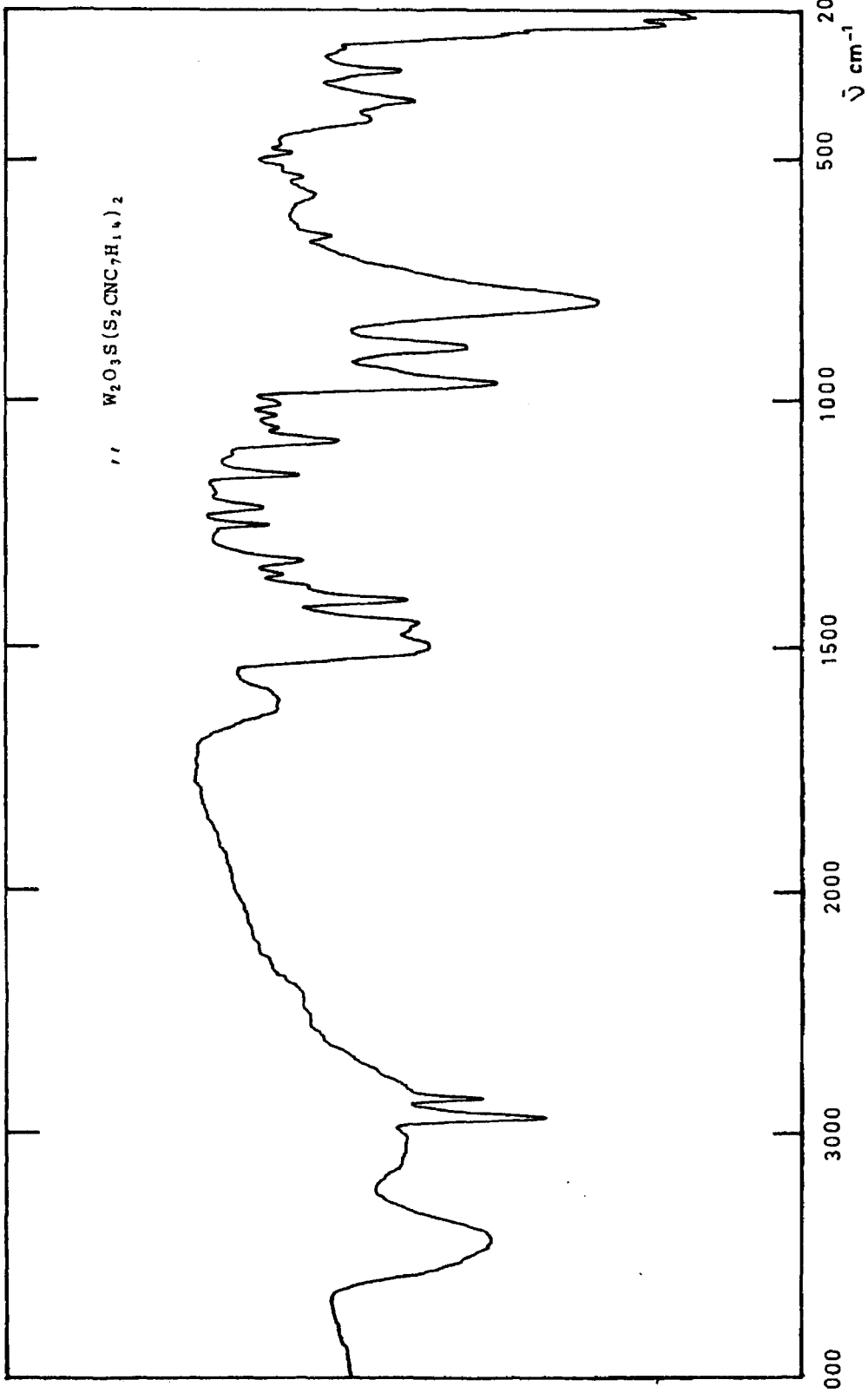
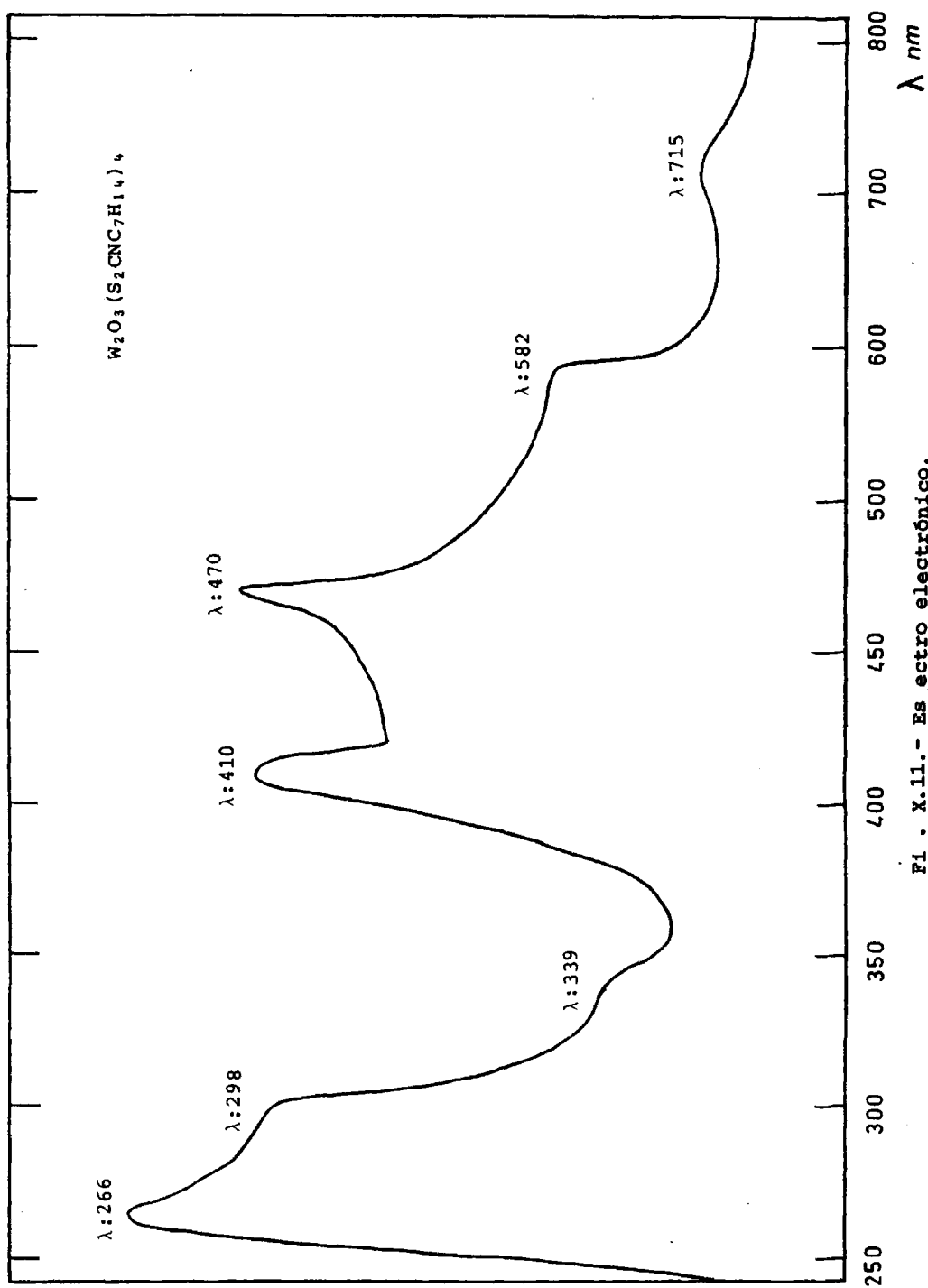


Fig. X.9.- Espectro infrarrojo.



Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$W_2O_3(S_2CNC_7H_{14})_4$	DMSO	715	13.986	37	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		582(h)	17.182	218	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		470	21.276	3.479	Transferencia de carga
		410	24.390	8.620	Transferencia de carga
		339(h)	29.498	16.241	Intraligando
		298(h)	33.557	32.943	Intraligando
266	37.593	51.040	Intraligando		
$W_2O_4(S_2CNC_7H_{14})_2$	DMSO	628(h)	15.923	82	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		560(h)	17.857	451	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		482	20.746	4.916	Transferencia de carga
		421	23.752	7.644	Transferencia de carga
		340(h)	29.411	13.916	Intraligando
		295(h)	33.898	25.437	Intraligando
265	37.735	37.041	Intraligando		
$W_2O_2S_2(S_2CNC_7H_{14})_2$	DMSO	655(h)	15.267	150	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		561(h)	17.825	642	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		476	21.008	5.243	Transferencia de carga
		449(h)	22.271	4.067	Transferencia de carga
		419	23.866	10.724	Transferencia de carga
		343	29.154	14.961	Intraligando
298	33.557	31.418	Intraligando		
264	37.878	37.976	Intraligando		
$W_2O_3S(S_2CNC_7H_{14})_2$	DMSO	650(h)	15.384	112	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E(I)$
		584	17.123	480	${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$
		465	21.505	4.654	Transferencia de carga
		438(h)	22.831	4.812	Transferencia de carga
		425	23.529	9.243	Transferencia de carga
		342	29.239	17.418	Intraligando
297(h)	33.670	41.243	Intraligando		
270	37.037,	60.128	Intraligando		



Fi . X.11.- Es ectro electrónico.

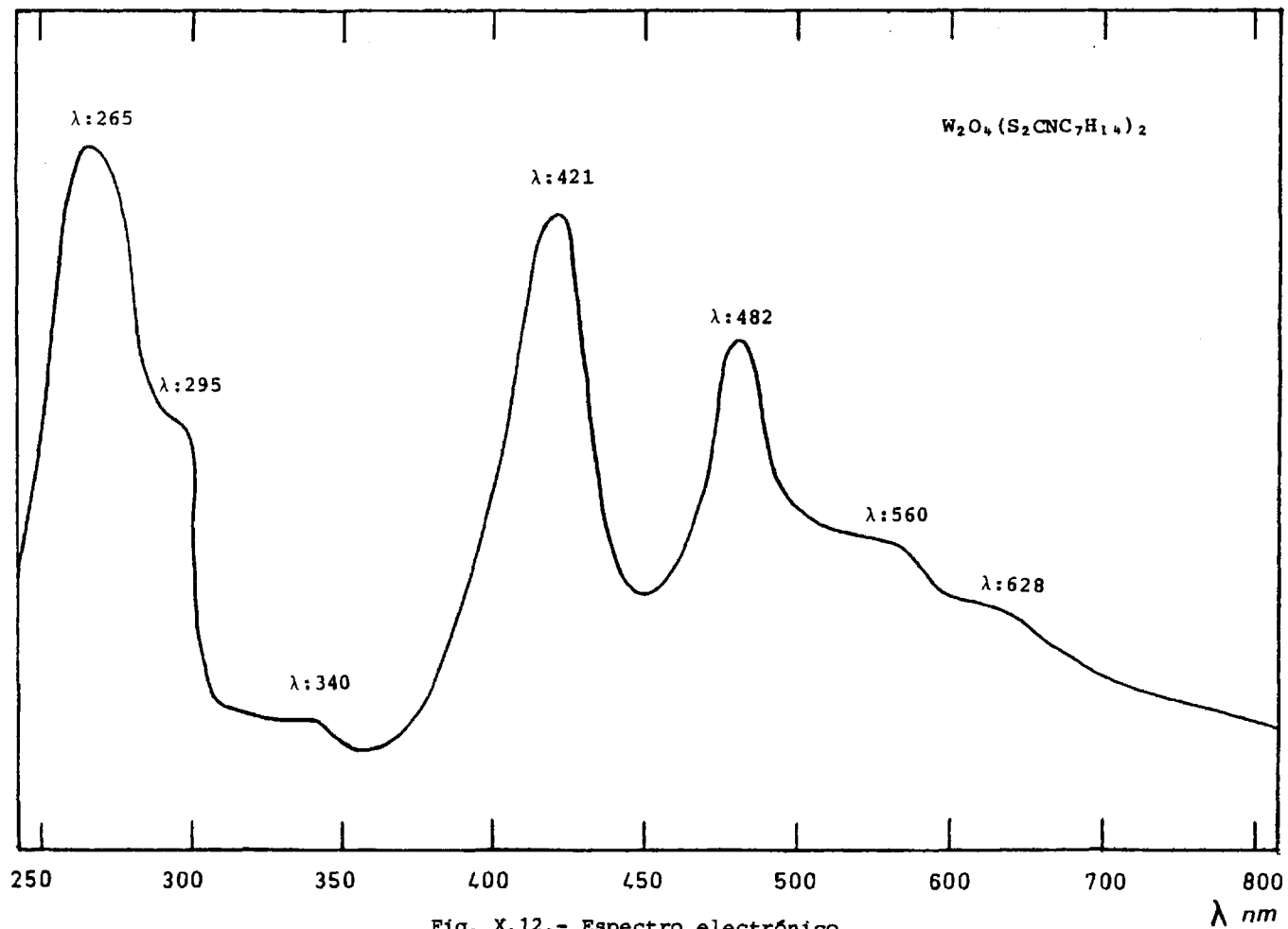
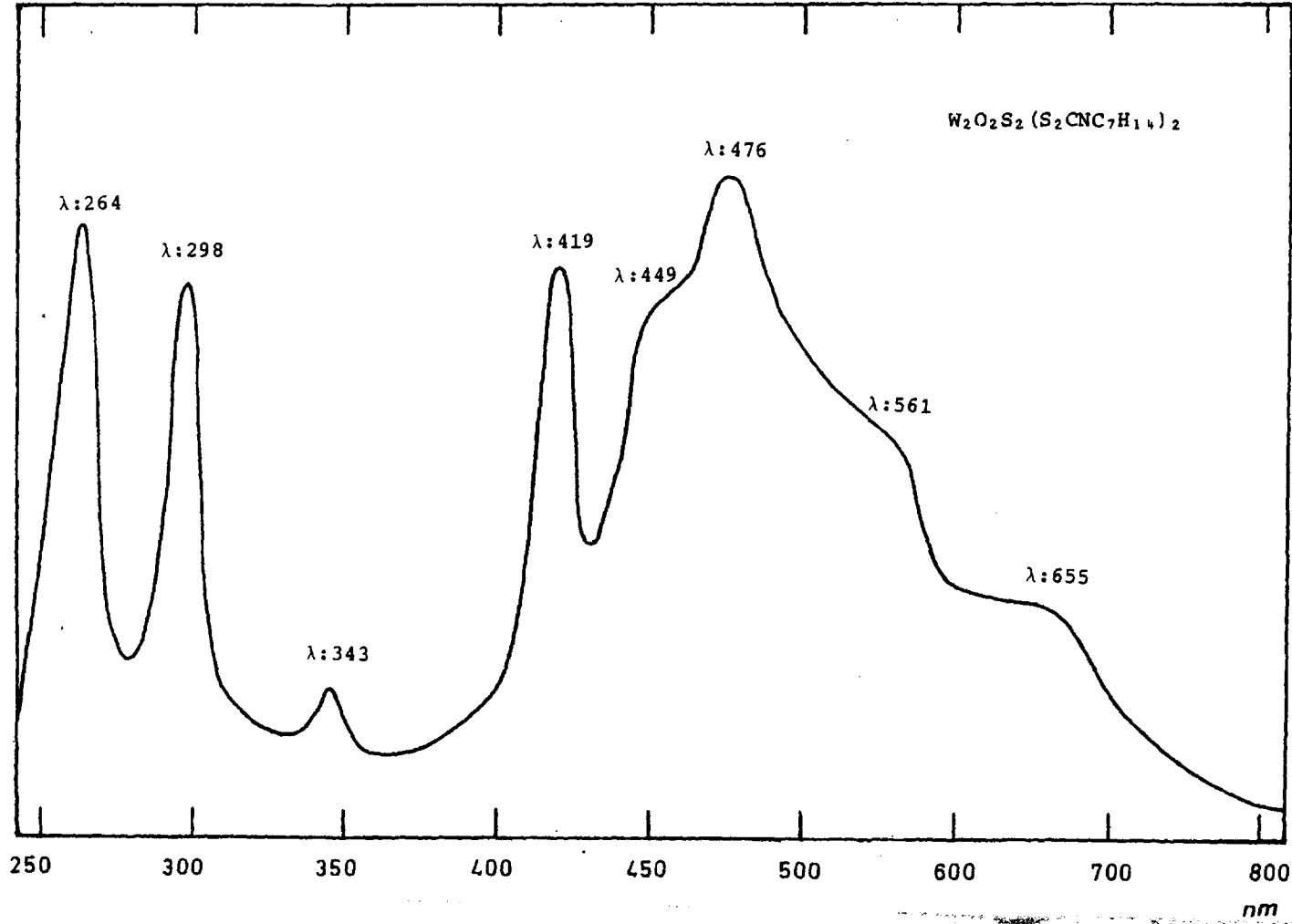
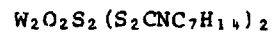


Fig. X.12.- Espectro electrónico.



-290-

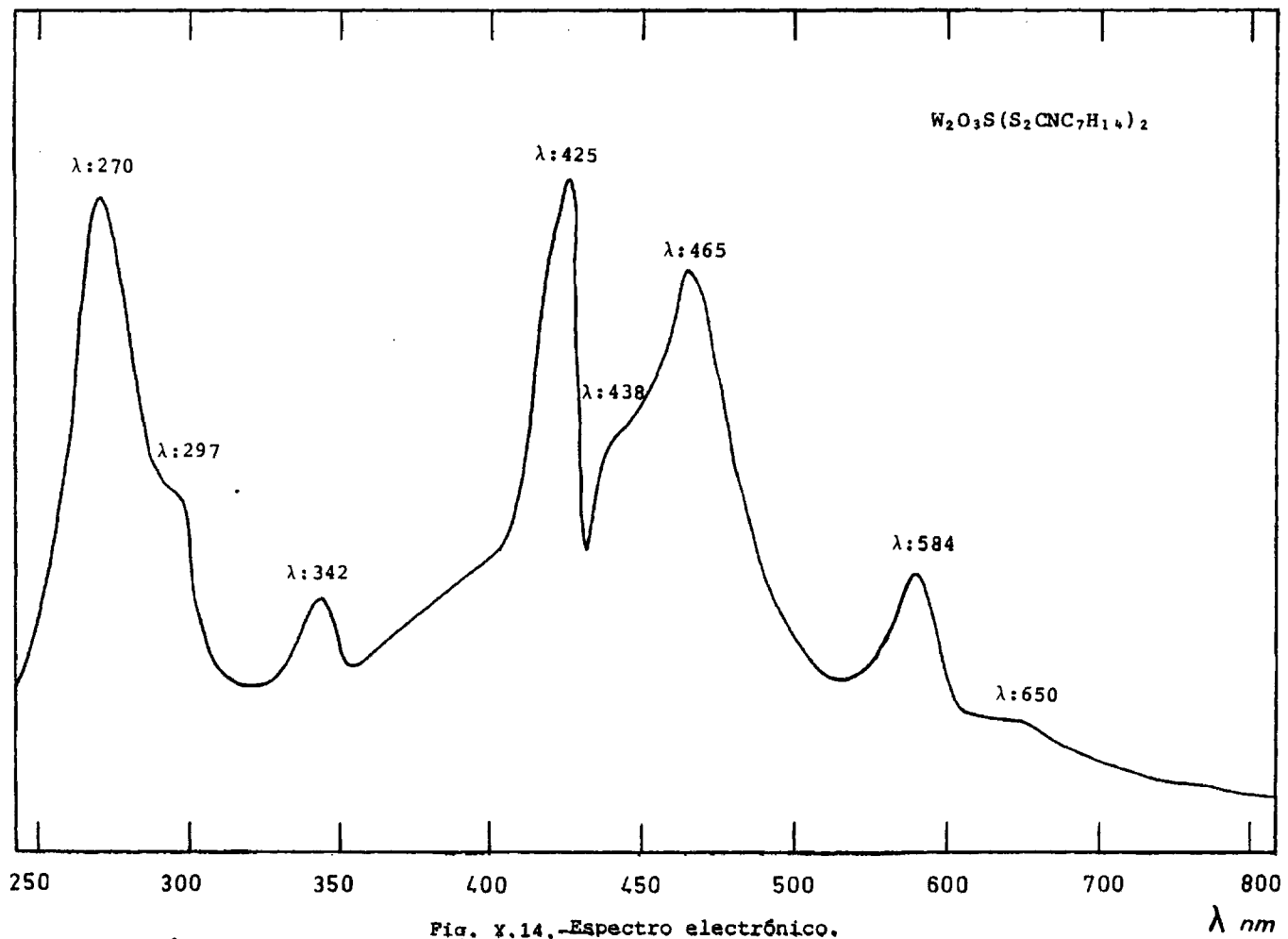


Fig. x.14.-Espectro electrónico.

T A B L A X.5 =

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$W_2O_3(S_2CNC_7H_{14})_4$	65-205°	Exotérmico	33,56	33,65	$W_2O_2(S_2CN)_4$
	250-315°	Exotérmico	29,89	29,80	$W_2O_3S_4$
	365-430°	Exotérmico	11,76	11,70	$W_2O_3S_2$
	470-520°	Exotérmico	3,33	3,40	WO_3
$W_2O_4(S_2CNC_7H_{14})_2$	85-115°	Exotérmico	3,71	3,97	$W_2O_4(S_2CNC_6H_{11})_2$
	170-345°	Exotérmico	21,33	21,56	$W_2O_4(S_2CN)_2$
	410-465°	Exotérmico	18,95	18,77	$W_2O_4S_2$
	495-525°	Exotérmico	6,45	6,37	WO_3
$W_2O_2S_2(S_2CNC_7H_{14})_2$	90-115°	Exotérmico	3,57	3,72	$W_2O_2S_2(S_2CNC_6H_{11})_2$
	160-340°	Exotérmico	20,48	20,33	$W_2O_2S_2(S_2CN)_2$
	375-465°	Exotérmico	18,01	17,84	$W_2O_2S_4$
	480-530°	Exotérmico	12,12	12,17	WO_3
$W_2O_3S(S_2CNC_7H_{14})_2$	85-215°	Exotérmico	23,42	23,30	$W_2O_3S(S_2CN)_2$
	280-365°	Exotérmico	18,47	18,56	$W_2O_3S_3$
	495-590°	Exotérmico	9,37	9,22	WO_3

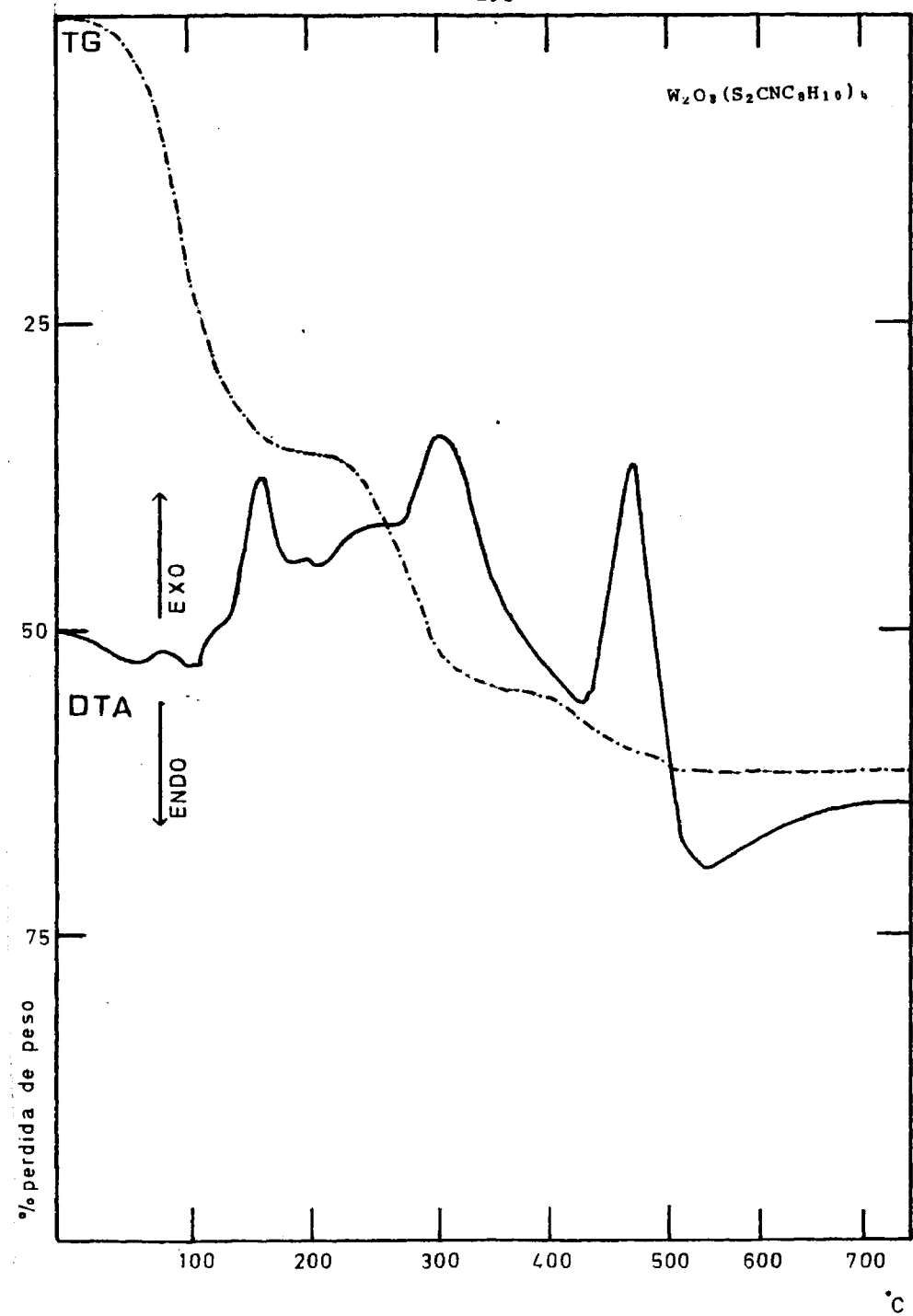


Fig. X.15.- DTA y TG.

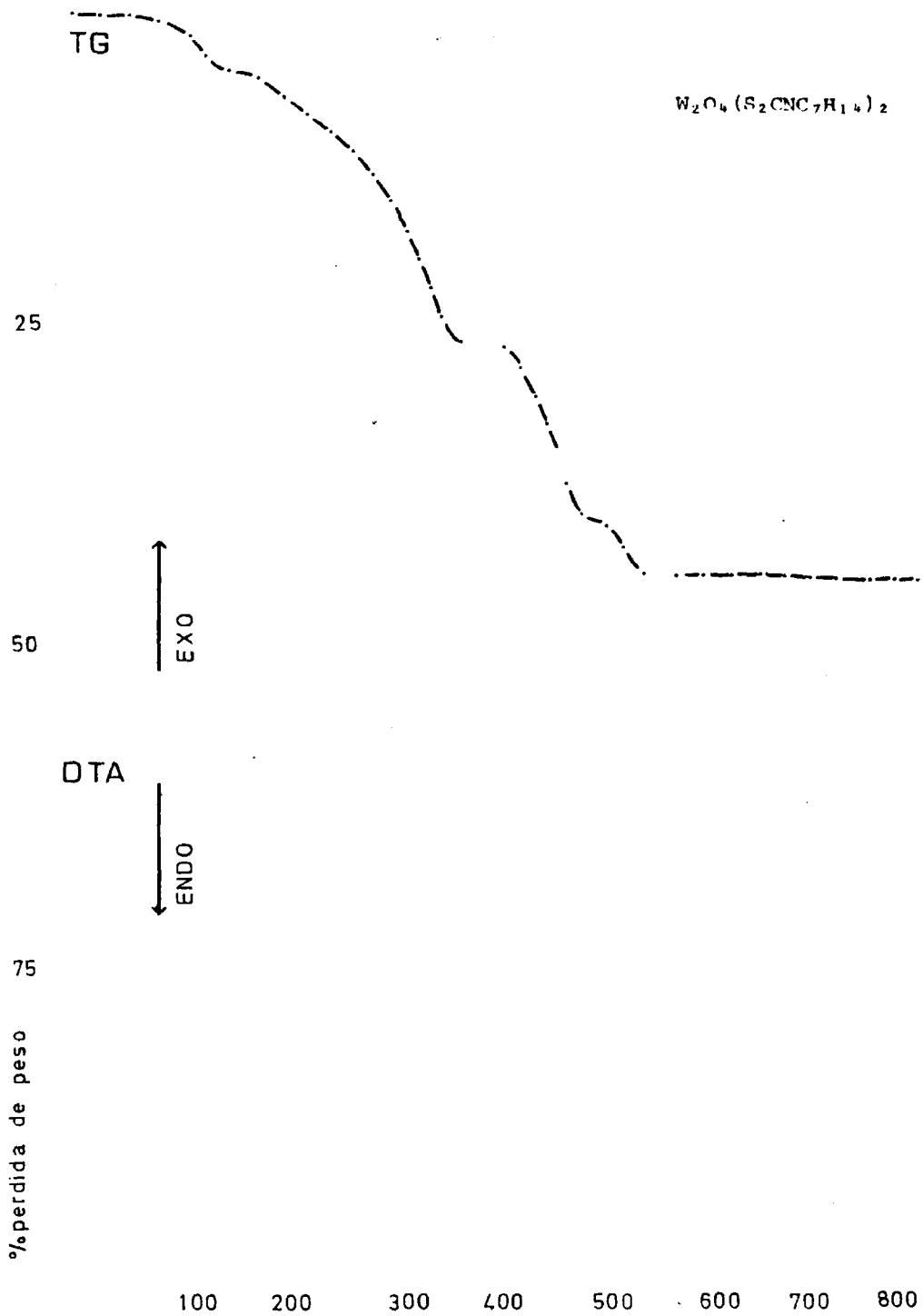


Fig. X.16.- DTA y TG.

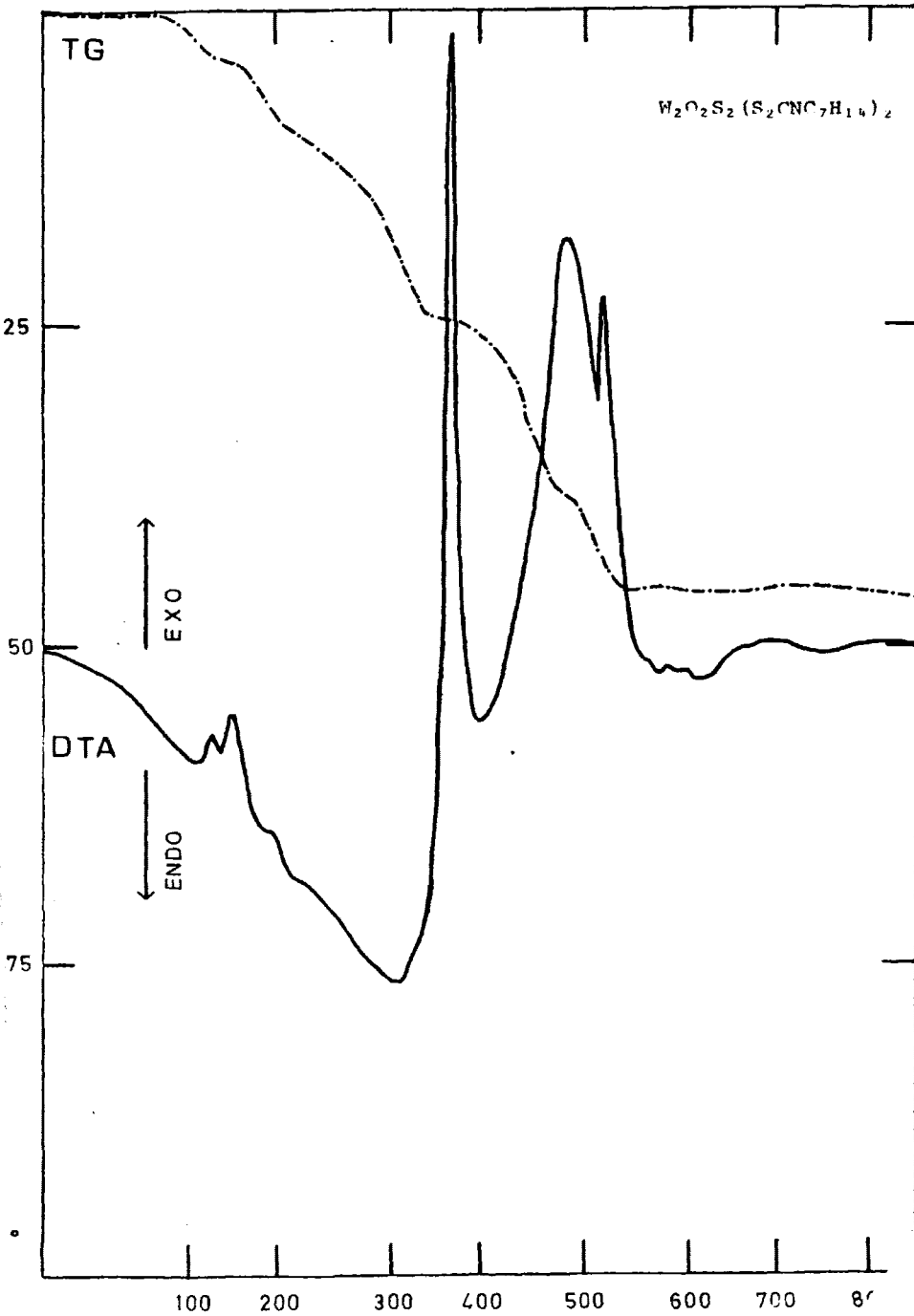


Fig. X.17.- DTA v TG.

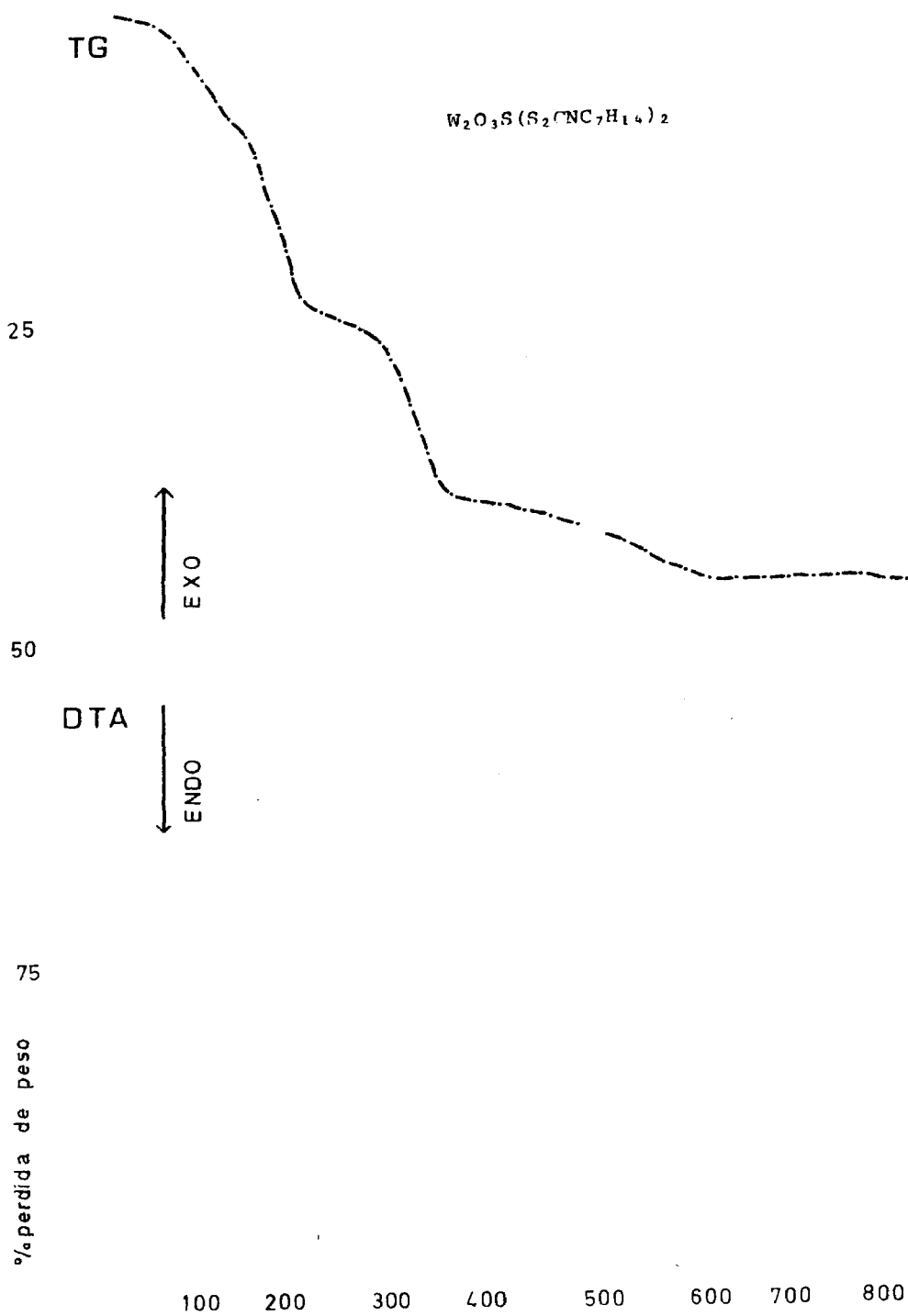


Fig. X.18.- DTA y TG.

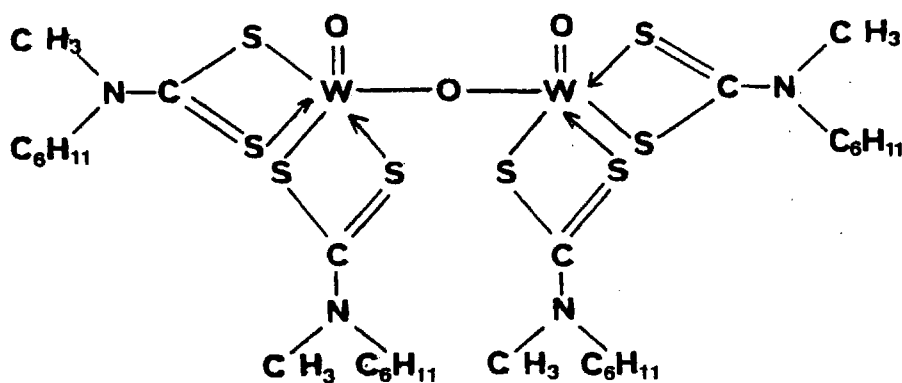
El espectro i.r. de este compuesto, muestra por su parte dos bandas a 450 y 821 cm^{-1} , que las atribuimos a los modos de vibración simétrico y antisimétrico, respectivamente, del enlace W-O puente. Una banda intensa que se registra a 938 cm^{-1} , la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O. Otras dos bandas se manifiestan a 1.473 y 1.138 cm^{-1} , las cuales corresponden respectivamente, a la vibración de tensión del enlace C-N y C-S.

El espectro electrónico, presenta una banda a 715 nm y un hombro a 582 nm, en zona visible, que atribuimos a transiciones d-d, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, correspondiendo a una posible estructura octaédrica distorsionada. Aparecen dos bandas a 470 y 410 nm, las cuales las asignamos a transferencia de carga.

En zona ultravioleta, se registran tres transiciones a 339(h), 298(h) y 266 nm, que son debidas a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se registra la pérdida de los radicales metil y ciclo exil entre 65-205°C, mediante un proceso exotérmico. Posteriormente se produce la combustión y se forma WO_3 a 520°C.

Por todo ello, la estructura molecular que asignamos a este complejo, confirmada por los datos analíticos, es la siguiente:



El complejo de fórmula $W_2O_4(S_2CNC_7H_{14})_2$ y estequiometría 1:1, presenta un valor del momento magnético de 0,09 M.B., lo que nos permite predecir una estructura dímica de W(V) con el acoplamiento de spines a través de un enlace directo metal-metal, en el enlace puente $W \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} W$.

Este compuesto presenta bandas en su espectro i.r., a 447 y 819 cm^{-1} , que son atribuibles a la ν_s y ν_a del enlace W-O puente, y otra banda a 940 cm^{-1} , que asignamos a la vibración de tensión del enlace W=O. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, se manifiestan respectivamente a 1.462 y a 1.134 cm^{-1} .

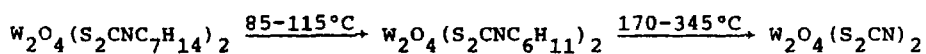
En el espectro electrónico de este complejo, en zona

visible se observan dos hombros a 628 y 560 nm que atribuimos a las transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y otras dos bandas que se manifiestan a 482 y 421 nm, las asignamos a transferencia de carga, por tanto, se puede suponer para este complejo una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por la base.

En zona ultravioleta, presenta dos hombros a 340 y 295 nm. y una banda a 265 nm que las atribuimos a transiciones intraligando.

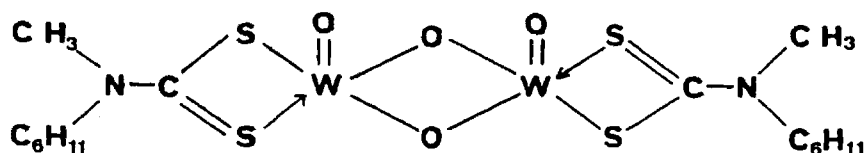
En el estudio por DTA, TG y DSC, se observa inicialmente, la pérdida de los dos radicales metilo entre 85-115°C, a continuación, sigue un proceso de pérdida de los dos radicales cicloexil entre 170 y 345°C.

La secuencia sería:



El proceso termina a 525°C, con la formación de WO_3 .

Por todo ello, asignamos para este compuesto una estructura del tipo:



El complejo de fórmula $W_2O_2S_2(S_2CNC_7H_{14})_2$, al realizar los análisis, presenta un bajo valor del momento magnético, del orden $\mu=0,01$, es decir, prácticamente diamagnético, por lo que se puede predecir una estructura dímera para este compuesto. El acoplamiento de spines se puede realizar a través de un enlace directo metal-metal, como ocurre en el caso de los complejos dímeros de fórmula $W_2O_4LL_2$ con puente dióxido $W \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} W$, o bien a través de los átomos de azufre puente $W \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \\ S \end{smallmatrix} W$.

En el espectro i.r. de este complejo, se manifiestan dos bandas a 370 y 474 cm^{-1} , que atribuimos a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente. Otra banda que se presenta a 945 cm^{-1} , la asignamos al modo de vibración simétrico del enlace W=O. Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y C-S, se detectan a 1.469 y 1.135 cm^{-1} , respectivamente.

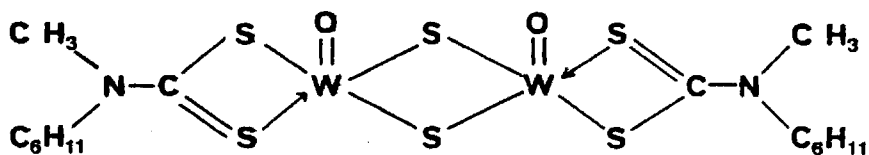
El espectro electrónico, presenta dos hombros en zona visible, a 655 y 561 nm que atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente. Otras tres bandas se registran a 476 , $449(h)$ y 419 nm , que las asignamos a transferencia de carga.

En zona ultravioleta, aparecen tres bandas a 343 , 298 y 264 nm que corresponden a transiciones intraligando del tipo $n + \pi^*$, $\pi + \pi^*$ y $n + \sigma^*$, respectivamente.

En el DTA, TG y DSC de este complejo, se aprecia la pérdida en un primer paso de los radicales metilo entre $90-115^\circ\text{C}$, y en un segundo paso la pérdida de los radicales cicloexil entre

160-340°C. Finalmente, se produce la combustión y se forma WO_3 a 530°C.

Asignamos pues, una estructura dímica para este compuesto, con estequiometría 1:1 e índice de coordinación 5, la cual sería la siguiente:



El complejo de fórmula asignada $W_2O_3S(S_2CNC_7H_{14})_2$, y es estequiometría 1:1, presenta un valor del momento magnético de 0,03 M.B., por lo que sugerimos una estructura dímica con acoplamiento de spines a través de los átomos de azufre y oxígeno del puente $W \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} W$, o bien mediante un enlace directo metal-metal.

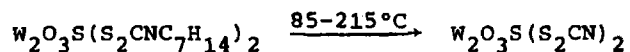
El espectro i.r., registra cuatro bandas, correspondientes a los enlaces puente W-S y W-O. La vibración de tensión simétrica y antisimétrica, correspondiente al enlace W-S puente se manifiesta a 372 y 476 cm^{-1} , y las debidas al enlace W-O puente a 445 y 815 cm^{-1} .

A 943, 1.474 y 1.137 cm^{-1} , aparecen unas bandas que las asignamos, respectivamente, a las vibraciones de tensión de los enlaces W=O, C-N y C-S.

En el espectro electrónico, se registran en zona visible cinco transiciones a 650(h), 584, 465, 438(h) y 425 nm. Las dos primeras las atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y la ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y las tres últimas a transferencia de carga.

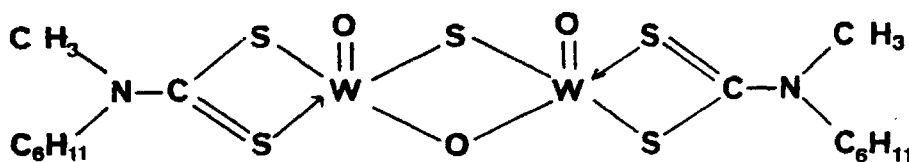
En zona ultravioleta, aparecen dos bandas a 342 y 270 nm y un hombro a 297 nm, que los asignamos a transiciones intraligando.

En el DTA, TG y DSC, se observa la pérdida en un único paso, de los radicales metilo y ciclo exil mediante un proceso - exotérmico, entre 85-215°C.



El proceso continúa hasta combustión total, obteniéndose WO_3 a una temperatura de 590°C.

Por todo ello, la estructura que asignamos a este compuesto y que se corresponde con los datos analíticos encontrados es:



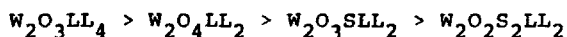
XI. Comparación de resultados

En este apartado, vamos a tratar comparativamente los distintos resultados obtenidos, para ver principalmente la influencia que ejercen los ligandos, en el comportamiento de los complejos con la misma fórmula estructural, y también diferenciar entre los compuestos con distinta estructura y estequiometría, pero con idéntico ligando.

XI.1. Momentos Magnéticos

La medida de la susceptibilidad magnética, y el posterior cálculo de los momentos magnéticos, nos hacen prever en todos los complejos estudiados, la existencia de especies dímeras, debido a los bajos valores que presentan dichos momentos (0,72 M.B. - 0,00 M.B.)

Si comparamos los valores que presentan los complejos con estructura dímica y puente monoxo ($W_2O_3LL_4$), puente dioxo ($W_2O_4LL_2$), puente oxo-tio ($W_2O_3SLL_2$) y puente ditio ($W_2O_2S_2LL_2$), observamos que el orden de los valores de μ , es el siguiente:



En general, estos bajos valores, son debidos al apareamiento de spines a través de los átomos puente. Este apareamiento está muy influenciado por la distancia y el ángulo del puente, según observaron Andruchoff y col. (30).

El mayor valor del momento magnético encontrado para los

complejos dimeros con puente monoxo y fórmula $W_2O_3LL_4$, lo atribuimos a la mayor distancia que existe entre los átomos de W, y por tanto el apareamiento es menos intenso que en las siguientes estructuras estudiadas, en las cuales la distancia es menor.

Los complejos dimeros con puente dioxo y fórmula asignada $W_2O_4LL_2$, presentan unos valores de los momentos magnéticos entre 0,24 - 0,03 M.B., en comparación con los complejos dimeros con puente monoxo, que presentan unos valores entre 0,7 y 0,5 M.B. Esta disminución del valor del momento magnético, puede ser debida a un acoplamiento de spines más intenso a través de los dos átomos de Oxígeno puente $W \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} W$, o bien a la formación de un enlace directo metal-metal, más favorecido en esta estructura, por el ángulo que forma el puente y que en la estructura dímica con puente monoxo, no es factible de formarse, debido a la linealidad del enlace puente W-O-W.

Por otro lado, el acoplamiento de spines debe estar favorecido en el caso del puente dioxo con respecto al puente monoxo, debido a la existencia de los dos átomos de O puente, a través de los cuales se puede efectuar el acoplamiento de spines.

Los complejos dimeros con puente ditio $W_2O_2S_2LL_2$, con valores de momentos magnéticos entre 0,07 M.B. y 0,00 M.B., presentan los menores valores de todos los complejos estudiados en esta memoria.

Si comparamos los complejos con puente dioxo y los complejos con puente ditio, observamos que a pesar de que el átomo

puede ser más voluminoso en el caso de los complejos dimeros con puente ditio, que en los complejos dimeros con puente dioxo, y por tanto la distancia W-W debe ser mayor en los complejos con puente ditio que en los complejos con puente dioxo, hecho observado en los complejos de Mo(V) con ligando ditiocarbamato para ambas estructuras, en las cuales las distancias son las siguientes: $\text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix} \text{Mo}$, el ángulo S-Mo-S es de $101,8^\circ$ y la distancia Mo-Mo, de 2,80 Å, y para el puente $\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mo}$, el ángulo O-Mo-O es de $91,98^\circ$ y la distancia Mo-Mo de 2,58 Å. Esta mayor distancia de separación entre los metales para el complejo con puente ditio, que para el complejo con puente dioxo, dificulta la formación de un enlace directo metal-metal y por tanto atribuimos el menor valor de los momentos magnéticos para los compuestos dimeros con puente ditio y fórmula $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{LL}_2$, a un apareamiento de los spines más intenso a través de los átomos de S del enlace puente, los cuales presentan orbitales d vacíos, a diferencia de los átomos de oxígeno puente.

Por último, los valores de los momentos magnéticos encontrados para los complejos dimeros con puente oxo-tio y fórmula $\text{W}_2\text{O}_3\text{SLL}_2$, son intermedios entre los valores que presentan los complejos con puente dioxo y los complejos con puente ditio. Este hecho es atribuible al acoplamiento de spines más favorecido a través de los átomos de azufre, que a través de los átomos de oxígeno, y por tanto los complejos con puente oxo-tio, presentan unos valores del μ menores que los complejos dimeros con puente dioxo, debido al átomo de S que poseen en el puente los comple

jos dímeros con puente $W \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} W$ y un valor mayor del μ que los complejos dímeros con puente ditio, debido al átomo de O de puente que poseen los complejos con puente oxo-tio.

Si comparamos los valores de los momentos magnéticos de las diferentes estructuras estudiadas con los ligandos empleados, observamos que en todos los casos el orden de los valores de μ es el siguiente:

Di-cexil < met-cexil < Di-isobut < Morf < Piper <
< Di-isoprop < dietil < etil-anilín

es decir, se observa que a mayor impedimento estérico del ligando, el valor de los momentos magnéticos de los complejos es menor.

XI.2. Espectros Infrarrojos

En los espectros i.r. de los complejos dímeros con puente monoxo, se registra una banda intensa de $946-936 \text{ cm}^{-1}$, que atribuimos al modo de vibración simétrico del enlace $W=O$, el modo antisimétrico no ha sido detectado en ningún caso. Sin embargo, en analogía con los complejos dímeros con puente monoxo de $Mo(V)$, estudiados en el Departamento, la aparición del modo simétrico es suficiente para asignar en los complejos dímeros con puente monoxo y fórmula $W_2O_3LL_4$ una disposición cis para los dos enlaces $W=O$ (27).

Con respecto a las frecuencias del enlace $W=O$, el orden de mayor a menor, es el siguiente:

Et-anil > Diet > Diisopr > Diisobut > Piper > Morfol > Met-cexil > Dic-exil
(946) (943) (941) (940) (940) (940) (938) (936)

Los enlaces $W=O$, son muy sensibles a las variaciones que se producen en los enlaces metal-átomo dador, como es habitual en todos los complejos de oxocaciones con enlace $Me=O$.

Las diferencias observadas en las frecuencias del enlace $W=O$ para todos los ligandos de la serie $W_2O_3LL_4$, se corresponden con el impedimento estérico de los radicales de los ligandos ditiocarbamatos.

En general, a medida que aumenta el impedimento estérico de los sustituyentes de los ligandos ditiocarbamatos, se debilita la unión de dichos radicales al átomo de N y por tanto, se favorece la unión de los átomos de S del ligando al W. Este fortalecimiento del enlace W-S del ligando, hace disminuir la fuerza de enlace entre el W y el O terminal.

Es decir, a mayor impedimento estérico, menor fuerza de enlace entre el W y el O, y por tanto menor frecuencia.

Es de destacar, el hecho de que los radicales Di-isobutil, piperidín y morfolín, deben ejercer un impedimento estérico similar, pues las frecuencias del enlace $W=O$ en los espectros i.r. de los complejos obtenidos con dichos ligandos con estructura dífmera y puente monoxo es la misma, 940 cm^{-1} .

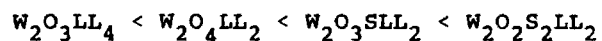
En los espectros i.r. de los complejos dímeros con puente dioxo $W_2O_4LL_2$, puente oxo-tio $W_2O_3SLL_2$ y ditio $W_2O_2S_2LL_2$, se de-

tecta la banda correspondiente al enlace W=O a unas frecuencias de 950-937 cm^{-1} , 952-940 cm^{-1} y 955-943 cm^{-1} , respectivamente. El orden de frecuencias para dicho enlace W=O, según los diferentes ligandos empleados, es idéntico al observado anteriormente para los complejos dímeros con puente monoxo y fórmula $\text{W}_2\text{O}_3\text{LL}_4$. Es decir, los complejos obtenidos con el ligando diciticloexil etc., son los que presentan menor frecuencia para el enlace W=O, y los complejos obtenidos con el ligando etil-anilín etc., son los que presentan mayores frecuencias.

Es de destacar, que a pesar de que el radical etil-anilín presenta mayor impedimento estérico que el radical di-etil, se observa una mayor frecuencia para el enlace W=O en todos los complejos obtenidos con el ligando etil-anilín etc. Este hecho, lo atribuimos, no sólo a efectos de impedimento estérico, sino también a los efectos inductivos que presenta el radical aromático fenil, el cual se une más fuertemente al N, y por tanto debilita la unión del ligando al W, fortaleciendo el enlace W=O, presentando una mayor frecuencia que la que le correspondería si sólo existieran efectos de impedimento estérico.

Este efecto se observa para las cuatro diferentes estructuras estudiadas, en las cuales, complejos obtenidos con el ligando etil-anilín etc., son los que presentan una mayor frecuencia para el enlace W=O. Por otro lado, en todas las estructuras, los complejos obtenidos con el ligando diciticloexil etc., son los que presentan una menor frecuencia para dicho enlace W=O.

Los enlaces W=O terminal, no solo son sensibles a las variaciones que experimentan los átomos dadores del ligando, sino que al ser complejos dimeros, también intervienen las variaciones de los enlaces puente. El orden de frecuencias para el enlace W=O de las 4 estructuras estudiadas es el siguiente:



Los complejos con puente monoxo $W_2O_3LL_4$, son los que presentan una menor frecuencia para el enlace W=O, debido a que la estequiometría del W en estos complejos es 2:1, mientras que en los complejos dimeros con puente díoxo $W_2O_4LL_2$, puente oxo-tio $W_2O_3SLL_2$ y puente ditio $W_2O_2S_2LL_2$ presentan una estequiometría 1:1. Según esto, en los complejos con puente monoxo, los ligandos se unen al W más fuertemente que en los restantes complejos, debilitándose la unión del W al O terminal, y por tanto presenta una menor frecuencia para la banda W=O terminal.

La diferencia que se observa por espectroscopia i.r. para el enlace W=O en las restantes estructuras, complejos con puente díoxo, puente oxo-tio y puente ditio, la atribuimos a los efectos inductivos de los átomos puente. El O presenta una mayor electronegatividad que el S, y por tanto a mayor electronegatividad del átomo puente, más intensa será la unión de dicho átomo al W. Este fortalecimiento del enlace puente, lleva consigo una disminución del enlace W=O terminal.

Según este hecho, el enlace puente es más fuerte para los complejos dimeros con puente díoxo, que para los complejos di-

meros con puente oxo-tio y que para los complejos dimeros con puente ditio, como se pone de manifiesto en las frecuencias de enlace, las cuales se muestran en la Tabla XI-1.

Tabla XI-1

Frecuencias del enlace W=O

	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{W}-\text{O}-\text{W} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{W} \quad \text{O} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{W} \quad \text{O} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{W} \quad \text{S} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$
Etil-anilín	946	950	952	955
Di-etil	943	947	949	952
Di-isoprop.	941	945	947	950
Di-isobutil	940	943	945	947
Piperidín	940	943	945	948
Morfolín	940	944	945	947
Metil-cexil	938	940	943	945
Di-cexil	936	937	940	943

En los espectros i.r. de los complejos estudiados con puente monoxo y fórmula $\text{W}_2\text{O}_3\text{LL}_4$, asignamos las bandas correspondientes al puente W-O-W a unas frecuencias de 820 y 450 cm^{-1} , que atribuimos a la vibración de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace W-O puente.

El orden de frecuencias para las bandas correspondientes a la tensión antisimétrica es el siguiente:

Di-cexil>Met-cexil>Morfol>Piper>Di-isobt>Di-isopr>Diet>Et-ani
(824) (821) (819) (818) (818) (815) (812) (810)

Este orden es el mismo que el encontrado para la banda correspondiente a la vibración de tensión simétrica del enlace W-O puente.

Si comparamos el orden encontrado para las frecuencias de las vibraciones del enlace puente W-O-W, con el que encontramos para las frecuencias del enlace W=O terminal, observamos que ambas secuencias de valores, son inversas. Lo cual es lógico, debido a que al aumentar el orden de enlace W=O terminal, disminuye la fuerza de enlace para el enlace W-O puente, y por tanto a mayor frecuencia de la banda W=O, menor frecuencia para las bandas del enlace W-O puente.



En los espectros i.r. de los complejos dímeros con puente dioxo y fórmula $W_2O_4LL_2$, asignamos las bandas del enlace $W \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} W$ puente a unas frecuencias similares a las anteriores, es decir, sobre 815 cm^{-1} la frecuencia correspondiente a la tensión antisimétrica y 440 cm^{-1} la frecuencia de la tensión simétrica del enlace puente $W \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} W$.

El orden de frecuencias para los diferentes compuestos estudiados, es idéntico al encontrado en los complejos dímeros con puente monoxo, aunque si comparamos complejos con idénticos ligandos los complejos con puente dioxo, presentan las frecuencias del enlace $W \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} W$ a menor valor que los complejos dímeros con puente monoxo W-O-W.

Este hecho está en concordancia con los valores encontrados para la vibración de tensión simétrica del enlace W=O, es decir, al ser más intenso el enlace W=O, en los complejos dímeros con puente dioxo, que en los complejos dímeros con puente monoxo, las frecuencias para los enlaces W-O puente deben estar desplazadas a menores frecuencias en el caso de los complejos dímeros con puente dioxo y fórmula $W_2O_4LL_2$, como efectivamente así ocurre; los valores de las frecuencias correspondientes se muestran en la Tabla XI-2.

Tabla XI-2

Frecuencias del enlace W-O puente

				
	ν_a	ν_s	ν_a	ν_s
Di-cexil	824	454	821	451
Metil-cexil	821	450	819	447
Morfolín	819	448	815	440
Piperidín	818	446	815	440
Di-isobutil	818	449	816	442
Di-isoprop.	815	445	813	440
Di-etil	812	440	808	435
Etil-anilín	810	440	805	430

Los espectros i.r. de los compuestos con puente ditio, presentan dos bandas sobre 470 y 365 cm^{-1} , que atribuimos a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace W-S puente. El orden de frecuencias es idéntico al encontrado para las bandas del enlace W-O puente para complejos dímeros con puente monoxo y puente dióxido, es decir:

Di-cexil > Met-cexil > Morfol > Piper > Di-isobt > Di-isopr > Diet > Et-ani
(476) (474) (473) (470) (470) (465) (465) (463)

este orden es el inverso al encontrado para las frecuencias del enlace W=O terminal para estos compuestos dímeros con puente ditio y fórmula $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{LL}_2$, es decir, a mayor frecuencia del enlace W=O, menor frecuencia del enlace $\text{W} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{W}$.

En los espectros i.r. de los complejos dímeros con puente μ -oxo μ -tio y fórmula $\text{W}_2\text{O}_3\text{SLL}_2$, se observan dos bandas a 810 y 435 cm^{-1} , que atribuimos a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace W-O puente. Otras dos bandas que se detectan a 474 y 370 cm^{-1} , las asignamos a la vibración de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace W-S puente. Las bandas correspondientes al enlace W-O puente y las del enlace W-S puente, siguen el mismo orden de frecuencias, que es el siguiente:

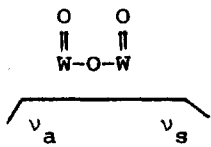
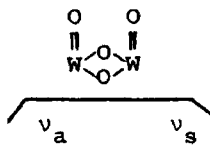
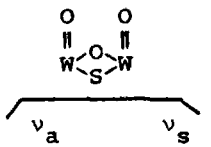
Di-cexil > Met-cexil > Morfol > Piper > Di-isobt > Di-isopr > Diet > Et-ani ..

Si comparamos las bandas del enlace W-O puente de estos complejos dímeros con puente oxo-tio $\text{W}_2\text{O}_3\text{SLL}_2$, con las encontradas por nosotros, para los complejos anteriormente estudiados con

enlace puente monoxo $W_2O_3LL_4$ y puente dioxo $W_2O_4LL_2$, observamos que los menores valores encontrados son los correspondientes a los complejos dímeros con puente oxo-tio, como se puede observar en la Tabla siguiente (Tabla XI-3).

Tabla XI-3

Frecuencias del enlace W-O puente

						
Di-cexil	824	454	821	451	824	448
Metil-cexil	821	450	819	447	815	445
Morfolín	819	448	815	440	813	431
Piperidín	818	445	815	440	815	437
Di-isobutil	818	449	816	442	814	435
Di-isoprop.	815	445	813	440	810	430
Di-etil	812	440	808	435	805	427
Etil-anilín	810	440	805	430	803	425

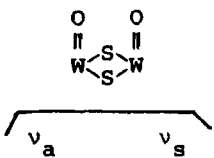
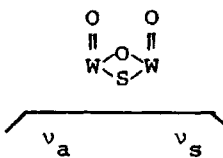
El menor valor encontrado para las frecuencias del enlace W-O puente, en los complejos dímeros con puente oxo-tio y fórmula $W_2O_3SLL_2$, lo atribuimos a un menor orden de enlace entre el átomo de W y el de O-puente, debido a la distorsión que ejerce el átomo de S del puente.

Por otro lado, si comparamos la frecuencia de vibración

de la tensión simétrica y antisimétrica del enlace W-S puente para los complejos dimeros con puente oxo-tio y fórmula $W_2O_3SLL_2$ y puente ditio con fórmula $W_2O_2S_2LL_2$, apreciamos que las frecuencias del enlace W-S puente, es mayor para los complejos con puente oxo-tio, como en la Tabla XI-4.

Tabla XI-4

Frecuencias del enlace W-S puente

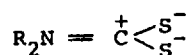
				
Di-cexil	476	375	479	376
Metil-cexil	474	370	476	372
Morfolín	473	370	475	370
Piperidín	470	368	476	368
Di-isobutil	470	370	475	368
Di-isoprop.	465	360	471	365
Di-etil	465	360	470	365
Etil-anilín	463	360	465	365

Según los valores encontrados para las frecuencias de los enlaces puente W-O y W-S, se observa que a medida que el puente se hace más voluminoso, disminuye la frecuencia de los enlaces puente, y en consecuencia, se observa que aumenta la frecuencia del enlace W=O terminal.

En los espectros i.r. de los ditiocarbamatos de W(V), la banda de vibración de tensión del enlace ν C=N, aparece a mayores frecuencias que en los correspondientes espectros i.r. de los ditiocarbamatos alcalinos.

En los primeros, la frecuencia del enlace ν C=N, aparece a 1.523 y 1.490 cm^{-1} , excepto para los complejos con di-cicloexil dtc. y metil-cicloexil dtc., que aparece sobre 1.460 cm^{-1} , mientras que en los ditiocarbamatos alcalinos se manifiesta a 1.480-1.440 cm^{-1} .

Esto es debido a la mayor contribución de la forma resonante:



en los ditiocarbamatos de W(V), mientras que en los ditiocarbamatos alcalinos, y en los complejos con di-cicloexil dtc. y metil-cicloexil dtc., predominan las formas resonantes:



En consecuencia, la frecuencia del enlace C-S, debe ser más baja en los dtc. de W(V), que en las correspondientes sales alcalinas, como efectivamente ocurre, ya que la unión C-S, es más débil en los dtc. de W(V), al ser más fuerte la unión C-N. Además, en los ditiocarbamatos de W(V), debe manifestarse una única banda C-S, ya que las longitudes de enlace de las dos uniones C-S, son muy similares.

Los dte. de W(V), presentan la banda de vibración de tensión del enlace C-S a unas frecuencias de 1.120 a 1.000 cm^{-1} , excepto los complejos de W(V) con ligando di-cicloexil y metil-cicloexil, en los que aparece a 1.130 cm^{-1} , mientras que en las sales alcalinas, se dan a 1.135-1.090 cm^{-1} . Estas últimas deberían presentar dos bandas de vibración del enlace C=S y del enlace C-S, pero al estar en zona muy próxima, no se pueden resolver ambas bandas.

En cuanto a la banda W-S del ligando, son poco significativas las diferencias que se aprecian entre todos los complejos obtenidos con diferentes ligandos y diferentes estructuras. En los complejos dimeros con puente ditio $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{LL}_2$ y puente oxotio $\text{W}_2\text{O}_3\text{SLL}_2$, no es posible apreciar esta banda debido a que se confunde con la banda correspondiente al enlace W-S puente. Sin embargo, en los complejos dimeros con puente monoxo $\text{W}_2\text{O}_3\text{LL}_4$ y puente dioxo $\text{W}_2\text{O}_4\text{LL}_2$, se detecta esta banda a una frecuencia de 370 cm^{-1} .

XI.3. Espectros electrónicos

Los espectros electrónicos para los complejos dimeros con puente monoxo y fórmula $\text{W}_2\text{O}_3\text{LL}_4$, presentan una transición a 710 nm (14.100 cm^{-1}) y otra a 590(h) nm (17.000 cm^{-1}), que atribuimos a transiciones d-d del tipo ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$, y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$, respectivamente, aplicando el diagrama de Balhausen-Gray para una posible estructura octaédrica distorsionada.

Otras dos bandas que aparecen a 470 nm (21.300 cm^{-1}) y 400 nm (25.000 cm^{-1}), las asignamos a una transferencia de carga del ligando al metal, y por último las transiciones intraligando que en los ditiocarbamatos alcalinos se manifiestan por tres bandas a 374-359, 290-280 y 265-255 nm, en los dtc. de W(V) con puente monoxo se dan a 340, 300 y 265 nm. La primera es atribuible a una transición $n \rightarrow \pi^*$, la segunda a $\pi \rightarrow \pi^*$ y la tercera a $n \rightarrow \sigma^*$.

Con respecto a los espectros electrónicos de los complejos dimeros con puente dioxo $W_2O_4LL_2$, oxo-tio $W_2O_3SLL_2$ y ditio $W_2O_2S_2LL_2$, se observan pocas diferencias entre ellos, por lo cual es posible predecir una misma estructura para todos estos complejos.

Estos complejos presentan dos hombros a 650 nm (15.400 cm^{-1}), y a 560 nm (17.900 cm^{-1}), que atribuimos a transiciones del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, para una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por una arista de la base. En zona visible, se detectan además, otras dos bandas a 470 nm (21.300 cm^{-1}) y a 420 nm (23.800 cm^{-1}) que atribuimos a transferencia de carga del ligando al metal.

Los complejos dimeros con puente ditio y fórmula asignada $W_2O_2S_2LL_2$, y con puente oxo-tio, con fórmula $W_2O_3SLL_2$, presentan una transición más, que se manifiesta en forma de hombro, a 440 nm (22.700 cm^{-1}), que asignamos a una transferencia de carga del tipo:



Esta transición se ha detectado en complejos de Mo(V) con estructura similar.

Las tres últimas estructuras estudiadas, es decir, complejos dimeros con puente dioxo $W_2O_4LL_2$, puente oxo-tio $W_2O_3SLL_2$ y puente ditio $W_2O_2S_2LL_2$, presentan las mismas transiciones intraligando a 340, 300 y 265 nm, que las atribuimos a transiciones $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, respectivamente.

XI.4. DTA, TG y DSC

El análisis térmico diferencial de los complejos dimeros con fórmula $W_2O_3LL_4$, muestran para todos los ligandos empleados, un proceso exotérmico final a temperaturas de 490-550°C, que lleva a la formación del óxido de W(VI) WO_3 .

A temperaturas inferiores, se aprecian las pérdidas de los ligandos, mediante unos procesos exotérmicos consecutivos. En un primer proceso, se pierden los radicales correspondientes al ligando, posteriormente se produce la pérdida de los grupos CN y por último en un doble proceso, se forma el WO_3 .

Los complejos dimeros con puente dioxo, puente ditio y puente oxo-tio, experimentan las mismas transformaciones térmicas.

Mediante un proceso exotérmico, se produce la pérdida de los radicales de los ligandos en uno o dos pasos consecutivos, según sea la estructura del radical. A continuación, se pierden

los grupos CN como ocurría en los complejos dimeros con puente mo
noxo, anteriormente estudiados, y finalmente se forma el óxido de
wolframio (VI) a temperaturas de 500°C, aproximadamente.

-321-

C O N C L U S I O N E S
= = = = =

CONCLUSIONES

- 1^a) Se han puesto a punto técnicas originales para la obtención, por primera vez, de complejos dimeros de W(V) con los ligandos siguientes: Dietil ditiocarbamato, Diisopropil ditiocarbamato, Diisobutil ditiocarbamato, Diciclohexil ditiocarbamato, Piperidín ditiocarbamato, Morfolín ditiocarbamato, Metilcicloexil ditiocarbamato y Etil-anilín ditiocarbamato.

Los resultados analíticos, nos hacen ver que los complejos obtenidos, responden a las siguientes fórmulas: $W_2O_3LL_4$, $W_2O_4LL_2$, $W_2O_3SLL_2$ y $W_2O_2S_2LL_2$, correspondiendo a cuatro tipos diferentes de estructuras: Dimeros con puente monoxo, Dimeros con puente dioxo, Dimeros con puente oxo-tio y Dimeros con puente ditio.

- 2^a) Los compuestos dimeros con puente monoxo, de estequiometría 2:1, índice de coordinación 6, y fórmula $W_2O_3LL_4$, se han sintetizado por reacción directa entre el wolframato sódico y el ligando, en medio acuoso o alcohólico, por reducción con ditionito sódico y precipitación con ácido acético a pH=5.

Los complejos dimeros con puente dioxo, de estequiometría 1:1, pentacoordinados y fórmula $W_2O_4LL_2$, se sintetizan por reacción entre wolframato sódico y el ligando, por reducción con ditionito sódico y precipitación a pH=2, con HCl 2N.

Los complejos dimeros con puente oxo-tio, de estequiometría 1:1, índice de coordinación 5, y fórmula $W_2O_3SLL_2$, se han sintetizado por reacción directa entre el wolframato sódico y el ligando, en medio acuoso o alcohólico, por reducción con ditionito sódico y precipitación con ácido acético a pH=5.

tetizado haciendo borbotear SH_2 sobre una solución clorhídrica de wolframato sódico, posterior adición de una solución acuosa o alcohólica del ligando y precipitación con ácido acético.

Los complejos dimeros de estequiometría 1:1, con puente ditio, en los que el Wolframio se presenta pentacoordinado y de fórmula $\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{LL}_2$, se sintetizan por reacción del SH_2 sobre una disolución acuosa de wolframato sódico y del ligando, con posterior precipitación con ácido acético.

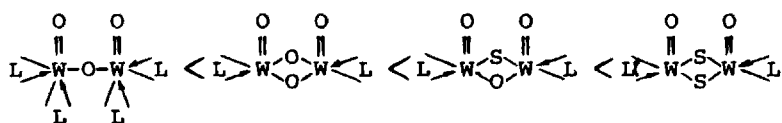
3^a) Hemos realizado estudios de la estructura molecular de los compuestos obtenidos, por medidas de susceptibilidades magnéticas, espectroscopia infrarroja, espectroscopia electrónica, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.

4^a) Todos los complejos dimeros obtenidos, presentan un valor muy pequeño del momento magnético, lo cual atribuimos a un efecto de compensación de spines a través de los átomos de oxígeno puente, para los complejos con puente monoxo y puente dioxo, y a través de los átomos de azufre, para los complejos de puente ditio y puente oxo-tio.

Los valores tan bajos de los momentos magnéticos calculados, en los complejos dimeros con puente dioxo, puente oxo-tio y puente ditio, lo atribuimos además, a un posible enlazamiento directo metal-metal.

5^a) Los espectros i.r. de todos los complejos obtenidos, presentan una banda en la zona de 935-950 cm^{-1} , que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace W=O. La presencia de esta banda, nos hace suponer que los dos enlaces W=O, se encuentran en disposición cis. Hemos observado que para las cuatro diferentes estructuras estudiadas, a medida que aumenta el impedimento estérico del ligando, se debilita la unión entre el W y el O terminal, apareciendo, por tanto, la banda a menores frecuencias.

6^a) El orden de frecuencias del enlace W=O, para las diferentes estructuras estudiadas es el siguiente:



es decir, que a medida que el puente se hace más voluminoso, aumenta la fuerza de enlace entre el W y el O terminal.

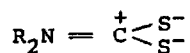
7^a) Los espectros i.r. de los complejos dimeros con puente monoxo, puente díoxo y puente oxo-tio, muestran bandas en la zona de 815 y 445 cm^{-1} , que atribuimos a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace W-O puente. La presencia de estas bandas es una confirmación más, de la estructura dimerica que presentan estos complejos.

Los espectros i.r. de los complejos dimeros con puente ditio y puente oxo-tio, presentan las bandas correspondientes al

enlace W-S puente a 470 y 365 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente. Al igual que en los complejos dimeros con puente monoxo y díoxo, la presencia de estas bandas, nos permite predecir la existencia de especies dimeras.

8^a) La banda de vibración de tensión del enlace C-N, aparece a mayores frecuencias en los espectros i.r. de los complejos de W(V) con dtc., que en los correspondientes espectros i.r. de los ditiocarbamatos alcalinos. En los primeros, se manifiesta por una banda a 1.523-1.495 cm^{-1} , excepto para los complejos con díciclohexil y metil-ciclohexil dtc. que aparece sobre 1.460 cm^{-1} , mientras que en los ditiocarbamatos alcalinos, se manifiesta en la zona de 1.480-1.440 cm^{-1} .

Esto es debido a la mayor contribución de la forma resonante:



en los complejos dimeros de W(V) con ditiocarbamato, mientras que en los ditiocarbamatos alcalinos y en los complejos con díciclohexil dtc. y metil-ciclohexil dtc. de W(V), predominan las formas resonantes:



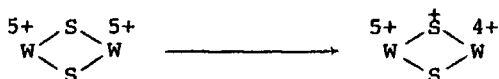
En consecuencia, al ser más fuerte la unión C-N en los dtc. de W(V), el enlace C-S se debilita, y la banda que aparece en el espectro i.r., correspondiente al enlace C-S, se da a

frecuencias más bajas ($1.120-1.000 \text{ cm}^{-1}$), mientras que en las sales alcalinas y en los complejos con los ligandos di-ciclohexil dtc. y metil-ciclohexil dtc., aparece entre $1.135-1.090 \text{ cm}^{-1}$.

- 9^a) Los espectros electrónicos, en zona visible, nos permiten diferenciar las distintas estructuras que corresponden a estos complejos. Los complejos dímeros con puente monoxo $W_2O_3LL_4$, hexacoordinados, presentan dos bandas a 700 y 590 nm, que atribuimos a transiciones d-d, del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, para una posible estructura octaédrica.

Los complejos dímeros con puente dioxo $W_2O_4LL_2$, puente ditio $W_2O_2S_2LL_2$ y puente oxo-tio $W_2O_3SLL_2$, todos ellos pentacoordi-nados, muestran en zona visible dos hombros a 650 y 560 nm, que atribuimos a unas transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, para una posible estructura de pirámide cua-drada.

- 10^a) Los espectros electrónicos de los complejos dímeros con puen-te ditio y puente oxo-tio, muestran un hombro a 440 nm, ca-racterístico de los complejos dímeros con átomos de azufre puente, y que atribuimos a una transferencia de carga del tipo:



11^a) Las transiciones intraligando, que en los ditiocarbamatos al calinos se manifiestan por tres bandas en la zona ultravioleta a 374-359, 290-280 y 265-255 nm, en los dtc. de W(V) se dan sobre 340, 300 y 265 nm.

Estas bandas las atribuimos a transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$, respectivamente.

12^a) Los análisis por DTA, TG y DSC, ponen de manifiesto la pérdida de los radicales correspondientes, para formar como producto final, el óxido de W(VI), WO_3 .

13^a) Los resultados obtenidos, ponen de manifiesto la similitud que presentan los complejos dímeros de W(V) con ditiocarbamatos como ligandos, con los ditiocarbamatos dímeros de Mo(V) estudiados anteriormente en el Departamento.

B I B L I O G R A F I A
= = = = =

BIBLIOGRAFIA

- 1) R. Montequí; An Soc. Esp. de F. y Q. 14, 542 (1916).
- 2) A.B. Blake, F.A. Cotton y J.S. Wood; J. Amer. Chem. Soc. 86, 3.024 (1964).
- 3) L. Ricard, C. Martin, R. Wiest y R. Weiss; Inorg. Chem. 14, 2.300 (1975).
- 4) J. Dirand-Colín, L. Ricard y R. Weiss; Inorg. Chim. Acta 18, L 21 (1976).
- 5) A. Kay y P.C.H. Mitchell; Chem. Commun. 176 (1976).
- 6) K. Nakamoto; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley. N.Y. 1963, pág. 64.
- 7) C.G. Barraclough, J. Lewis y R.S. Nyholm; J. Chem. Soc., 3552 (1959).
- 8) Adams; "Metal Ligand vibrations". Edward Arnold Ltd. London, 1967, pág. 248.
- 9) N.D. Johnson, C.J.L. Lock y G. Wilkinson; Chem. Ind., 333 (1963).
- 10) S.P. Mc.Glynn, J.K. Smith y W.C. Neely; J. Chem. Phys., 35, 105 (1961).
- 11) R.J. Gillespie; J. Amer. Chem. Soc., 83. 5978 (1960).

- 12) B.J. Trzebiatowska; "Theory and structure of complex compounds". Pergamon Press, 1964, págs. 1-12.
- 13) J. Martínez. Tesis Doctoral. Madrid, 1971.
- 14) C.J. Ballhausen y H.B. Gray; *Inorg. Chem.*, 1. 111 (1962).
- 15) C.K. Jorgensen; *Acta Chem. Scand.*, 11. 73 (1957).
- 16) M.B. Palma-Vitorelli, M.V. Palma y D. Palumbo; *Nuovo Cimento*, 3, 718 (1956).
- 17) L.E. Orgel; *J. Chem. Phys.*, 23, 1819 (1955).
- 18) J.N. Smith and T.M. Brown; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 441 (1970).
- 19) T.M. Brown and J.N. Smith; *I. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1614 (1972).
- 20) A. Nieuwpoort y J.J. Steggerda; *Red. Trav. Chim. Pays-Bas*, 95, 250 (1976).
- 21) G.J.J. Chen, J.W. McDonald and W.E. Newton; *Inorg. Chim. Acta* 19, L 67 (1976).
- 22) *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin Elmer (1976).
- 23) Gouy, L.G.; *Comp. Roud.*, 109, 935 (1889).
- 24) Curtis, N.F.; *I. Chem. Soc.*, 3, 147 (1961).

- 25) Selwood, P.W.; "Magnetochemistry". Interscience N.Y. (1956), 78-79.
- 26) Blake, H.B.; Cotton, F.A. y Wood, I.S.; I. Amer. Chem. Soc. 86, 3.024 (1964).
- 27) Cotton, F.A., Ricard, L. y Weiss, R.I.; Coord. Chem. 3, 259 (1974).
- 28) Ballhausen, C.I. y Gray, H.B.; "Molecular Orbital Theory". W.A. Benjamin Inc. N.Y. 1965. 16-22, 92-94, 123-128.
- 29) Ricard, L., Martin, C. y Weiss, R.; Inorg. Chem. 14, 9, 2.300 (1975).
- 30) Audruchow, W. y Archer, R.D.; I. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3.185 (1972).

