

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



TESIS DOCTORAL

Complejos de molibdeno (V) con oxinas y sus derivados

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Rafael Lozano Fernández

DIRECTOR:

Antonio Doadrio López

Madrid, 2015

Rafael Lozano Fernández

TP
1980
165



* 5 3 0 9 8 5 4 3 9 X *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-044104-6

COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON OXINAS

Y SUS DERIVADOS

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Rafael Lozano Fernández
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-41172-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON OXINAS Y SUS DERIVADOS

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

RAFAEL LOZANO FERNANDEZ

Madrid, 1.980

D. ANTONIO DOADRIO LOPEZ, CATEDRATICO DE
QUIMICA INORGANICA Y ANALITICA DE LA FACUL-
TAD DE FARMACIA, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE
MADRID:

CERTIFICA: Que el Licenciado D. Rafael Loza-
no Fernandez, ha realizado bajo su
dirección y en el Laboratorio de -
la Cátedra, el trabajo que, para
optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas, presenta con el título:

"COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON OXI-
NAS Y SUS DERIVADOS"

Y para que conste, firmo la pre-
sente certificación.

Madrid, Mayo de 1.980

A mis Padres, mi mujer
e hija, con cariño y afec
to.

Quiero agradecer ante todo al director de mi Tesis Doctoral, Prof. Dr. D. Antonio Doadrio López, el apoyo que me ha prestado en todo momento, tanto desde el punto de vista científico como moral, así como la comprensión y paciencia que ha tenido conmigo.

También doy las gracias al Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Ríos el que se hiciese cargo de la ponencia de esta Tesis Doctoral, para su presentación en la Facultad de Ciencias Químicas, y las facilidades dadas para la realización de las medidas de susceptibilidades -- magnéticas, por lo que su aportación me ha representado.

Hago patente mi agradecimiento, al Dr. D. Antonio Doadrio Villarejo, codirector de ésta Tesis Doctoral, 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 la Sta. M^a Jesús Dueñas y a la Lda. en Farmacia Sta. M^a Pilar Alonso.

I N D I C E

INDICE

	<u>Pág.</u>
PARTE GENERAL	1
I- COMPLEJOS DE MOLIBDENO.....	2
I-1.- Introducción	2
I-2.- Propiedades magnéticas.....	3
I-3.- Espectros infrarrojos	4
I-4.- Espectros electrónicos.....	6
II- COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON PUENTE OXIGENO.....	7
III- COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON PUENTE AZUFRE.....	16
IV- COMPLEJOS DERIVADOS DEL MoO^{3+}	21
V - COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON OXINAS.....	28
PARTE EXPERIMENTAL.....	31
I- COMPLEJOS OBTENIDOS.....	32
I-1.- Obtenciones generales.....	32
II- TECNICAS EMPLEADAS.....	34
II-1.- Análisis.....	34
A) Molibdeno.....	34
B) Nitrógeno.....	35
C) Cloro	36
D) Carbono e Hidrógeno.....	37
E) Azufre.....	37

	<u>Pág.</u>
II-2.- Momentos magnéticos	37
II-3.- Espectros infrarrojos.....	37
II-4.- Espectros electrónicos.....	37
II-5.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico..	38
II-6.- Espectrometría de masas.....	38
III- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON OXINA.....	38
III-1.- Obtenciones	39
III-1.1.- $(C_9H_8NO)_4Mo_2O_3$	39
III-1.2.- $(C_9H_8NO)_2MoO(OH)$	39
III-1.3.- $(C_9H_8NO)_4Mo_2O_4$	40
III-1.4.- $(C_9H_7NOH)_2(MoOCl_5)$	40
III-2.- Análisis.....	41
III-3.- Momentos magnéticos.....	49
III-4.- Espectros infrarrojos.....	49
III-5.- Espectros electrónicos.....	49
III-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico...	49
DISCUSION DE RESULTADOS.....	63
IV- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 2-METIL OXINA.....	79
IV-1.- Obtenciones	79
IV-1.1.- $(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3 \cdot H_2O$	79
IV-1.2.- $(C_{10}H_8NO)_2MoO(OH)$	80
IV-1.3.- $(C_{10}H_8NO)_2Mo_2O_4$	81
IV-1.4.- $(C_{10}H_8NOH)_2(MoOCl_5)$	81
IV-2.- Análisis.....	82
IV-3.- Momentos magnéticos.....	82
IV-4.- Espectros infrarrojos.....	82
IV-5.- Espectros electrónicos.....	98
IV-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico..	98
DISCUSION DE RESULTADOS.....	98

	<u>Pág.</u>
V- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 5-7 DICLOROOXINA.....	116
V-1.- Obtenciones.....	116
V-1.1.- $(Cl_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$	116
V-1.2.- $(Cl_2C_9H_4NO)_2Mo(OH)$	117
V-1.3.- $(Cl_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$	117
V-1.4.- $(Cl_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$	118
V-2.- Análisis.....	118
V-3.- Momentos magnéticos.....	121
V-4.- Espectros infrarrojos.....	121
V-5.- Espectros electrónicos.....	121
V-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico...	136
DISCUSION DE RESULTADOS.....	136
VI.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 5-7 DIBROMO OXINA.....	153
VI-1.- Obtenciones.....	153
VI-1.1.- $(Br_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$	153
VI-1.2.- $(Br_2C_9H_4NO)_2Mo(OH)$	153
VI-1.3.- $(Br_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$	154
VI-1.4.- $(Br_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$	155
VI-2.- Análisis.....	155
VI-3.- Momentos magnéticos.....	162
VI-4.- Espectros infrarrojos.....	162
VI-5.- Espectros electrónicos.....	162
VI-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico...	177
DISCUSION DE RESULTADOS.....	177

	<u>Pág.</u>
VII- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 5-7 DIYODO OXINA.....	190
VII-1.- Obtenciones.....	190
VII-1.1.- $(I_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$	190
VII-1.2.- $(I_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$	191
VII-1.3.- $(I_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$	191
VII-1.4.- $(I_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$	192
VII-2.- Análisis.....	192
VII-3.- Momentos magnéticos.....	194
VII-4.- Espectros infrarrojos.....	194
VII-5.- Espectros electrónicos.....	194
VII-6.- ATD y ATG	194
DISCUSION DE RESULTADOS.....	219
VIII- COMPARACION DE RESULTADOS.....	227
VIII-1.- Momentos magnéticos.....	227
VIII-2.- Espectros infrarrojos.....	229
VIII-3.- Espectros electrónicos.....	236
VIII-4.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	238
IX- OXINATOS DE MOLIBDENO (V) CON PUENTE DISULFURO.....	242
IX-1.- Obtenciones.....	242
IX-1.1.- $((C_9H_8NO)MoO)_2S_2$	242
IX-1.2.- $((C_{10}H_8NO)MoO)_2S_2$	243
IX-1.3.- $((Cl_2C_9H_4NO)MoO)S_2$	243
IX-1.4.- $((Br_2C_9H_4NO)MoO)S_2$	244
IX-1.5.- $((I_2C_9H_4NO)MoO)S_2$	244
IX-2.- Análisis.....	245
IX-3.- Momentos magnéticos.....	245
IX-4.- Espectros infrarrojos	253

	<u>Pág.</u>
IX-5.- Espectros electrónicos.....	253
IX-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	253
DISCUSION DE RESULTADOS.....	253
CONCLUSIONES.....	281
BIBLIOGRAFIA.....	287

-1-

PARTE GENERAL

PARTE GENERAL

I.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO:

I-1.- Introducción:

El molibdeno da lugar a gran número de combinaciones, con estados de oxidación de -2 a +6. Con los estados de oxidación de -2 a +1, forma compuestos donde el molibdeno va asociado a ligandos - aceptores π , como son el CO y ciclopentanodieno. En su estado de oxidación +2, el molibdeno da lugar a pocas combinaciones, las mas conocidas de las cuales son, las que contienen el ión $Mo_6Cl_8^{4+}$.

En sus estados de oxidación de +3 a +6, forma un número elevado de compuestos de coordinación con ligandos donadores de nitrógeno, azufre, oxígeno y halógenos. En estos estados de oxidación, el molibdeno se comporta como un aceptor de la clase A, a diferencia de los estados de oxidación mas bajos, en los que es un aceptor de la clase B.

En estos últimos años, la química de los compuestos de coordinación del molibdeno, sobre todo en sus estados de oxidación +6 y +5, ha sido objeto de un gran estudio debido a la reciente importancia concedida al molibdeno como activador enzimático de cinco enzimas: xantina-oxidasa, aldehído-oxidasa, nitrogenasa, nitrito-reductasa y sulfito reductasa. En todas estas enzimas, se han encontrado dos átomos de molibdeno por enzima, y en todas ellas va asociado a dos cofactores, el FAD y el Fe no hemo.

La química de los estados de oxidación +6 y +5, está dominada por las siguientes especies: MoO_4^{2+} ; MoO_2^{2+} ; MoO_3 ; $Mo_2O_5^{2+}$; MoO_3^{3+} ; $Mo_2O_3^{4+}$ y $Mo_2O_4^{2+}$.

En las combinaciones del molibdeno, en estos estados de oxidación, con moléculas orgánicas, es frecuente la formación de enlaces Mo-O y de enlazamientos por puente de oxígeno ó de azufre, entre dos átomos de molibdeno, dando lugar a una especie dímera. Estos puentes entre dos átomos de molibdeno, suelen ser monoxo y lineales en el caso de los complejos de molibdeno (V), y díoxo en el de los compuestos de molibdeno (VI), mientras que los átomos de azufre puente forman puente disulfuro, tanto para el estado de oxidación +5, como el +6. También son frecuentes enlazamientos directos de metal a metal.

Por otra parte, la formación de enlaces múltiples entre el oxígeno terminal y el molibdeno, hace que los oxoaniones y oxocaciones de este elemento sean muy estables.

La preparación y estudio de los compuestos de coordinación de molibdeno, revisten una especial dificultad por la gran tendencia de este elemento a formar especies polímeras, sobre todo en un estado de oxidación +5, siendo mas acusado este hecho en los casos de ligandos con poder reductor y de lato peso molecular.

I-2.- Propiedades magnéticas:

El Mo(V) es un átomo con un electrón desapareado (d^1), mientras que el Mo(VI) es un d^0 ; así pues, el Mo(V) es paramagnético y el Mo (VI) diamagnético. Sin embargo, la mayoría de los complejos obtenidos de Mo(V) son diamagnéticos ó presentan un pequeño valor de su momento magnético (0,2-0,6 MB). Esto es debido a la formación en estado sólido de especies dímeras de Mo(V) con compensación de spines, bien por un enlazamiento directo metal-metal, ó por el "antiferromagnetismo" impuesto por un átomo de oxígeno ó de azufre puente, con apareamiento de electrones entre los átomos de molibdeno y del átomo puente. Estas especies dímeras son así mismo, inactivas al espectro de resonancia de spín electrón.

En disolución se establecen equilibrios entre las especies d \bar{u} mera y monómera, esta última paramagnética, con lo que el momento magnético resultante es mas elevado que en la especie d \bar{u} mera.

Se ha logrado sintetizar (1) un compuesto mixto de Mo(V) y Mo(VI), d \bar{u} mero y con un átomo de oxígeno puente cuyo momento magnético corresponde al de un electrón desapareado (1,8 MB), demostrándose así la evidencia del acoplamiento de spines por el átomo de oxígeno puente.

La diferencia mas apreciable entre los complejos enzimáticos y los modelos moleculares de molibdeno, radica en la mayor proporción de forma monómera que existe en la enzima, siendo estas activas al espectro de RSE y paramagnéticas.

I-3.- Espectros infrarrojos:

Los oxocomplejos de Mo(V) y Mo(VI) con puente binuclear Mo-O-Mo ó $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}$, presentan cuatro principales modos de vibración en su espectro infrarrojo. Dos de estos corresponden a los modos antisimétrico y simétrico del enlace Mo=O y otras dos, a los respectivos modos antisimétrico y simétrico del puente (Mo-O $_b$). Las dos primeras, se manifiestan en la región de 1.000 a 900 cm^{-1} y las dos últimas en la región de 800-400 cm^{-1} , correspondiendo a los modos antisimétricos las frecuencias mas altas. Las bandas de los modos antisimétrico y simétrico del enlace puente (Mo-O $_b$), se encuentran a frecuencias sensiblemente mas separadas que las del enlace Mo=O, llegando a diferencias de aproximadamente 300 cm^{-1} , entre ambos. Así la vibración antisimétrica (ν_a) del enlace Mo=O, se manifiesta a 990-970 cm^{-1} , mientras que la ν_a del puente (Mo-O), se da alrededor de 750 cm^{-1} y la ν_s a 480-440 cm^{-1} .

Wing y Callahan (2) intentan resolver el problema de diferenciar el puente monoxo y dioxo por los espectros infrarrojos, y llegan a la conclusión que las bandas en la región de 850 cm^{-1} y en la de 200 cm^{-1} , permiten predecir las estructuras de los compuestos, ya que la frecuen-

cia vibracional Me-O-Me, resulta muy sensible a las variaciones del ángulo. Según estos autores, la vibración de tensión antisimétrica del enlace Me-O-Me, aparece en la región de $850-940\text{ cm}^{-1}$ y la vibración de tensión simétrica alrededor de $225-230\text{ cm}^{-1}$ y para el enlace puente $\text{Me} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Me}$ se manifestarían tres modos alrededor de : 750 ; $700-730$ y $610-675\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Resultados posteriores sobre estos complejos de Mo(V) y Mo(VI) no estan de acuerdo con estas apreciaciones, ya que hay compuestos de Mo(V) con puente lineal -- Mo-O-Mo, cuya vibración de tensión antisimétrica se manifiesta a -- 750 cm^{-1} y la simétrica a 450 cm^{-1} y complejos de Mo(V) y de Mo(VI) con puente $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}$, que presentan los mismos modos de vibración a las mismas frecuencias que en el caso del enlazamiento Mo-O-Mo, como veremos mas adelante.

Cotton y col (3), estudian las bandas de vibración infrarroja del enlace Mo=O, para los compuestos del tipo $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$, llegando a la conclusión de que la banda que aparece en la región de $900-990\text{ cm}^{-1}$ debida al enlace Mo=O presenta dos modos, uno antisimétrico y otro simétrico. La aparición ó no del ángulo de estos modos de vibración indica la posición de un enlace Mo=O en cis ó trans respecto a otro.

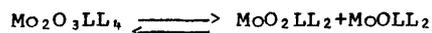
Los complejos que tienen los dos enlaces Mo=O en disposición cis (demostrado por difracción de Rayos X) presentan las dos vibraciones correspondientes a los modos antisimétrico y simétrico, aunque en ciertos casos como el etil xantato de molibdeno (V) y en otros xantatos estudiados por Doadrio y Col (4), no esté muy claramente asignada la banda correspondiente a la vibración antisimétrica, por estar oscurecida por otras bandas que da el ligando a esa frecuencia (995 cm^{-1}). Sin embargo, los compuestos en los dos enlaces Mo=O se encuentran en disposición trans, no presentan el modo de vibración simétrico.

La sustitución de los átomos de oxígeno puente por átomos de -- azufre, supone una significativa influencia en el espectro infrarrojo

respecto a las bandas de los enlaces del puente. Efectivamente, en los compuestos de molibdeno con enlace puente $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}$, la sustitución de uno de los átomos de oxígeno por un átomo de azufre, supone que dos de los cuatro enlaces Mo-O, sean reemplazados por enlaces Mo-S. En este caso, la absorción de la banda que corresponde al modo antisimétrico del enlace Mo-O_b, decrece en intensidad y aparece a mas bajas frecuencias, manifestándose una ó dos bandas para el enlace Mo-S_b (450 cm⁻¹ y 360 cm⁻¹). La sustitución del segundo átomo de oxígeno por otro de azufre, hace desaparecer las bandas del puente Mo-O_b y se producen dos bandas para el enlace Mo-S_b, la primera de las cuales se manifiesta a mayor frecuencia que cuando se sustituye un solo átomo (480 cm⁻¹).

I-4.- Espectros electrónicos:

Los espectros electrónicos, en zona visible, de los oxocomplejos de molibdeno (V) con puente oxígeno, presentan una banda intensa a 500-510 nm. Esta banda, atribuida a una transferencia de carga del ligando al metal, en ciertos casos como en los xantatos y ditiocarbamatos de molibdeno (V) con puente Mo-O-Mo, no cumple la ley de Beer, lo que parece ser debido a una disociación del complejo dímero de molibdeno (V) en dos especies monómeras de molibdeno (VI) y molibdeno (IV), que presentarían un equilibrio en disolución del tipo:



Este hecho se ha demostrado, mezclando varios complejos monómeros de molibdeno (IV) y (VI), los cuales dan espectros idénticos al dímero de molibdeno (V). Las medidas de conductancia realizadas en soluciones de varios complejos de ditiocarbamatos de molibdeno(V) indican que no se forman iones.

Los complejos de molibdeno (V) a los que se sustituyen los dos oxígenos del puente dioxo por dos átomos de azufre, muestran un hom-

bro característico en su espectro visible a 450 nm. debido al grupo MoS_2Mo y que puede ser por una transición:



La posibilidad de que uno de los átomos de azufre del puente facilite la transferencia de carga entre los átomos de molibdeno es interesante, ya que en los complejos enzimáticos, se producen procesos de óxido-reducción semejantes.

II.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON PUENTE OXIGENO.

Los primeros autores que obtienen complejos de molibdeno (V) dímeros con un átomo de oxígeno puente son Montequí (5) (6) y Malatesta (7) (8). Montequí, obtiene una serie de xantatos de molibdeno (V), a los cuales atribuye una fórmula $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{xant})_4$ y una estructura dímera con un puente Mo-O-Mo. Malatesta, obtiene más tarde un iso-propil y un n-propil xantato de molibdeno (V) y por métodos químicos, deduce que se tratan de dímeros en los que el molibdeno se encuentra con estado de oxidación +5. Así mismo, obtiene una serie de dialquil ditiocarbamatos de molibdeno (V), a los que atribuye características análogas.

Posteriormente, Blake, Cotton y Wood (9), determinan la estructura molecular del etil xantato de molibdeno (V) por difracción de rayos X, obteniendo los cristales mediante evaporación lenta de soluciones del complejo en tetracloroetileno. Como resultado de este estudio, establecen que la estructura molecular del etil xantato de molibdeno es octaédrica, como se muestra en la figura 1.

Las distancias Mo-S, varían considerablemente, ya que los cuatro enlaces Mo-S que no se encuentran en disposición trans con relación a los enlaces Mo-O, oscilando entre 2,46 y 2,51 Å, dando un va

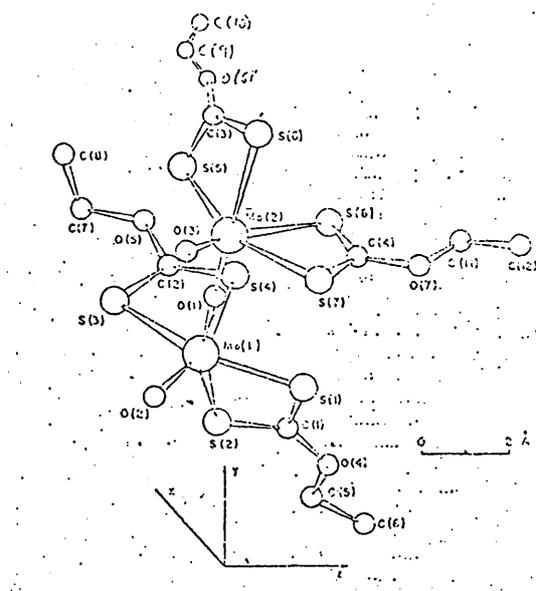


Fig. 1.- Estructura molecular del etil xantato de molibdeno (V).

lor medio de $2,48 \text{ \AA}$, que es algo mayor que la suma de los radios covalentes de azufre y molibdeno ($2,37 \text{ \AA}$). Por el contrario, los dos enlaces Mo-S, que se encuentran en posición trans con relación al enlace Mo=O (en la figura Mo(1)-S(4) y Mo(2)-S(8) son muy largos - (valor medio de $2,70 \text{ \AA}$), mientras que los dos enlaces Mo-S en posición trans con respecto al puente monoxo Mo-O-Mo, presentan valores intermedios entre ambos casos (valor medio de $2,53 \text{ \AA}$). Es un hecho bastante general que los enlaces en posición trans a un grupo Me=O (Me=Mo, V, W etc) sean relativamente débiles y por lo tanto de elevada longitud de enlace.

Los xantatos de molibdeno (V) han sido objeto de estudio por parte de otros autores, como Cotton y col (10) (11) y Moore y Larson (12). Cotton y Hunter (11), asignan una banda que se manifiesta

en el espectro infrarrojo del etil xantato de Mo(V), a 950 cm^{-1} , como la correspondiente a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O y dos bandas, una a 760 cm^{-1} y otra a 438 cm^{-1} ; a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace puente Mo-O-Mo. No observan, sin embargo, la banda correspondiente al modo antisimétrico del enlace Mo=O pero sí se manifiesta la vibración de tensión simétrica de dicho enlace, indica que los dos enlaces Mo=O se encuentran en disposición cis, en concordancia, con el estudio anterior de Cotton y col (9) por difracción de Rayos X de este complejo, y con el estudio de espectrofotometría infrarroja de otros complejos, con enlace Mo=O en disposición cis o trans, respecto a otro, realizado en el mismo trabajo. Moore y Larson (12) obtienen el metil y etil xantatos de molibdeno (V) y respecto a las bandas del espectro infrarrojo correspondientes a las vibraciones de los enlaces Mo=O y Mo-O-Mo, se encuentran plenamente de acuerdo con los autores anteriores.

Un comportamiento semejante a estos complejos, lo dan dialquil ditiocarbamatos de molibdeno (V), los cuales han sido objeto de un estudio paralelo. La estructura molecular de un di-n propil ditiocarbamato de molibdeno (V), de fórmula $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2)_4$, ha sido determinada por Ricard y col (13), siendo similar a la del etil xantato de molibdeno (V). Tiene también una estructura octaédrica -- distorsionada, con los dos átomos de oxígeno del enlace Mo=O, en disposición cis, como se muestra en la figura 2.

Las distancias observadas en el esqueleto $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}_8$ son casi idénticas a las del etil xantato.

Posteriormente, Cotton y col (11), estudian el espectro infrarrojo del di-n propil ditiocarbamato de molibdeno (V) y asignan la banda que se produce a 975 cm^{-1} , a la vibración de tensión del enlace Mo=O, y dos bandas a 770 y 447 cm^{-1} , a los respectivos modos antisimétrico y simétrico del enlace Mo-O-Mo.

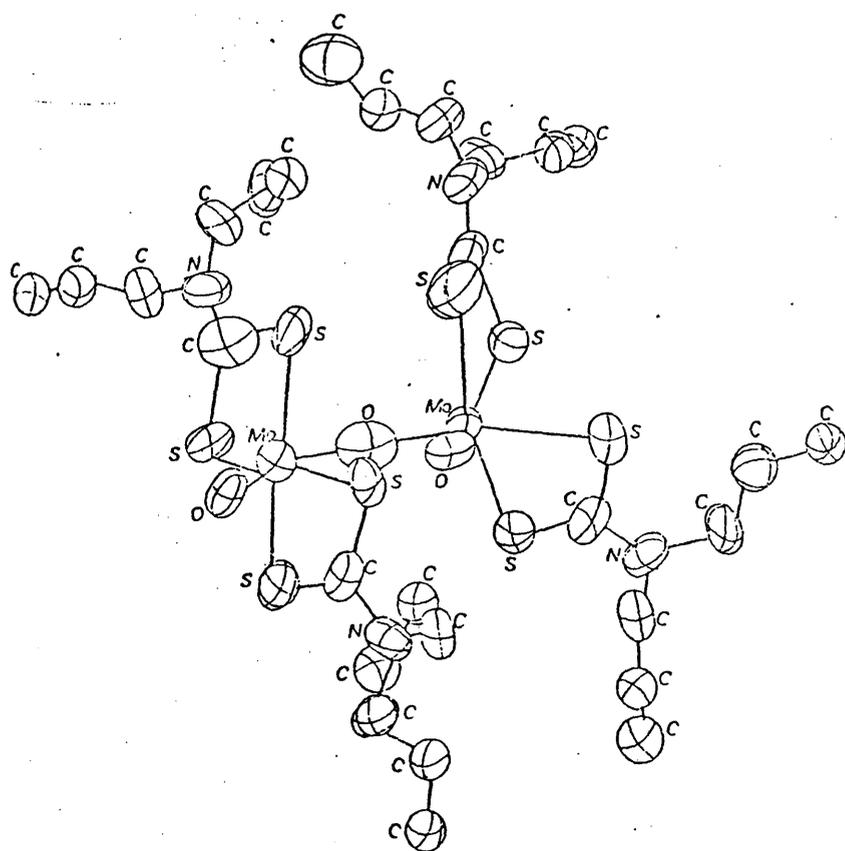


Fig. 2.- Estructura molecular del di-n propil ditiocarbamato de molibdeno (V).

Doadrio y Col (14), realizan un estudio comparativo de los espectros infrarrojos de una serie de dialquil ditiocarbamatos de molibdeno (V) con distintos radicales (etil; n-propil; iso-propil iso-butil y piperidin), con los de sus sales alcalinas, asignando una banda entre $930-910 \text{ cm}^{-1}$ al modo simétrico del enlace Mo=O mientras que para el enlace Mo-S, aparece a $390-350 \text{ cm}^{-1}$.

Blues y col (15), estudian un modelo de molibdeno (V) con ligandos del tipo RCS_2^- y puente Mo-O-Mo, por el método del electrón valencia SCMO. En este modelo, un primer átomo de molibdeno, está complejado octaédricamente a dos grupos HCS_2^- , a un oxígeno terminal y a un oxígeno puente. El segundo átomo de molibdeno, está complejado al oxígeno puente, a un oxígeno terminal, a dos grupos hidroxilo y a dos moléculas de agua. Este modelo se muestra en la figura 3.

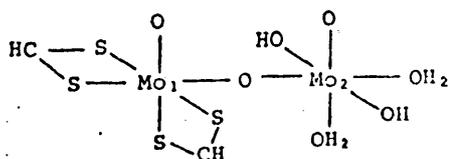
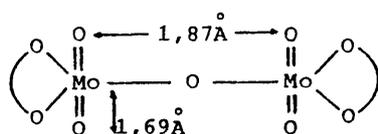


Fig. 3.- Modelo de molibdeno (V).

La gran separación de carga en el puente Mo-O-Mo, produce una elevada contribución iónica necesaria para la estabilidad del puente. El enlace Mo-Mo (orden de enlace=1,06) presenta un fuerte enlazamiento $d_{\pi}-d_{\pi}$, y ayuda de una forma importante a la estabilidad de los complejos binucleares de molibdeno (V). En el puente Mo-O-Mo, el orden de enlace es 0,10.

Cotton y col (16), estudian por difracción de rayos X, un complejo de molibdeno (VI) con ión oxalato. El compuesto tiene un átomo

de oxígeno puente y su estructura es:



La presencia de dos enlaces Mo=O en disposición trans, hace que se debiliten estos enlaces y aumente la longitud del mismo. El puente Mo-O-Mo es lineal y simétrico, siendo uno de los pocos complejos de molibdeno (VI) que presentan un puente monoxo, ya que lo normal es que formen puentes con dos átomos de oxígeno entre los dos átomos de molibdeno.

Un compuesto representativo de molibdeno (V) con puente dioxo es el obtenido por Ricard y Col. (17), siendo también una de las excepciones de complejos que forma el molibdeno en su estado de oxidación +5, ya que éstos suelen estar unidos por puentes monoxo lineal. Este compuesto es un di-oxo bis (oxo dietil ditiocarbamato) de molibdeno (V) y determinan su estructura por difracción de Rayos X.

La estructura es de dos pirámides cuadradas, a diferencia de los ditiocarbamatos de molibdeno (V) con puente monoxo lineal, que es octaédrica. En la figura 4, se muestra la disposición geométrica del complejo.

Los espectros infrarrojos de este tipo de compuestos de ditiocarbamatos de molibdeno (V) con puente dioxo, ($LL_2Mo_2O_4$), son estudiados por Newton y col. (18). Estos compuestos presentan cuatro bandas en su espectro infrarrojo asignables a los enlaces Mo-O, dos correspondientes al enlace Mo=O y otros dos al Mo-O. Las dos primeras se manifiestan a 980 cm^{-1} y 970 cm^{-1} y las dos últimas a 480 cm^{-1} (ν_s) y

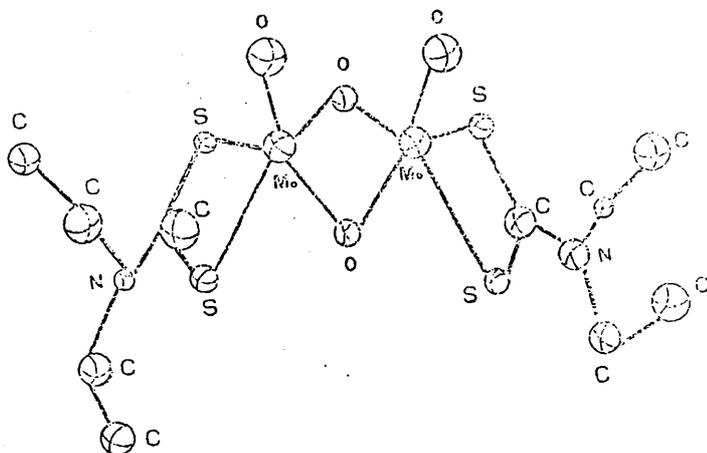


Fig. 4.- Estructura del di-oxo bis (oxo dietil ditiocarbamato) de molibdeno (V).

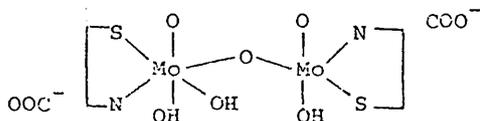
740(ν_a). Estos autores, en el mismo trabajo, estudian una serie de dialquil ditiocarbamatos de Molibdeno (V) con puente monoxo, de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, y no encuentran diferencias en la zona del espectro infrarrojo antes indicada.

Una serie interesante de complejos de Molibdeno, es la que forma con los ligandos cisteína, histidina y sus derivados, en sus estados de oxidación +5 y +6, ya que parece ser la molécula de cisteína, el puente de unión del metal a la enzima en su sitio activo (19), (20) y (21). El primer complejo estudiado en éste campo, fue el obtenido por Spence y Chang (22), que sintetizan unos complejos de Molibdeno (V) y de Molibdeno (VI) con cisteína, en disolución acuosa, de relación estequiométrica 1:1 a 1:3 para Molibdeno (VI) y 1:1 para Molibdeno (V). El Molibdeno (VI) se une en el complejo al grupo mercapto y al grupo carboxílico o al grupo amínico.

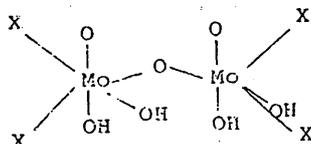
Mas tarde, Kay y Mitchell (23), obtienen una sal sódica del complejo de Molibdeno (V) con cisteína, que la formulan como: $Na_2 [Mo_2^V(L-H_1Cys)_2O_4] \cdot 5H_2O$. El complejo tiene un enlace metal-me-

tal, con valor de longitud de enlace 2,57 Å y una banda en el espectro infrarrojo a 1.590 cm⁻¹ asignada a la vibración antisimétrica de un grupo COO⁻ no coordinado. La coordinación del molibdeno es 7 y la relación estequiométrica 1:1. El compuesto es diamagnético, debido al enlace metal-metal. La estructura cristalina de este complejo fué determinada por difracción de Rayos X, por Knox y Prout (24) (25), confirmando que es de relación 1:1 binuclear con un puente dioxo en el cual la cisteína actúa como ligando tridentado y el grupo carboxílico está débilmente unido, lo que sugiere, que puede ser desplazado por otros ligandos en disolución e inactivar al complejo. En solución alcalina (pH=7,5-11,0) y en condiciones anaerobias, en el complejo de color amarillo y con máximo de absorción a 360 nm, se produce un desplazamiento de su máximo de absorción a 550-635 y 750 nm, apareciendo una pequeña señal en el RSE, debido a una pequeña contribución de una forma monómera en equilibrio con la especie dímera (26).

Kroneck y Spence (27) sintetizan un μ-oxo-bis (oxo dihidroxo (1-cisteinato) molibdato (V), de estructura :

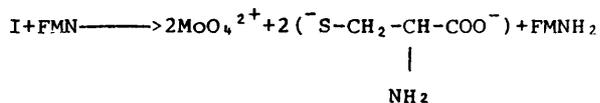


El ligando cisteína de este complejo puede ser desplazado por otros ligandos (H₂O , tampón) dando lugar al siguiente complejo:



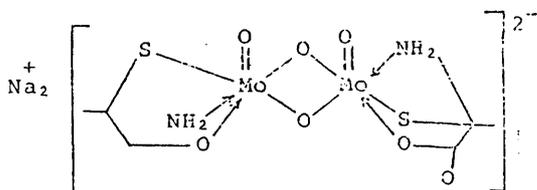
En presencia de exceso de cisteína, no hay desplazamiento del aminoácido.

Por otra parte el complejo I, reduce rápidamente al FMN, según la reacción:

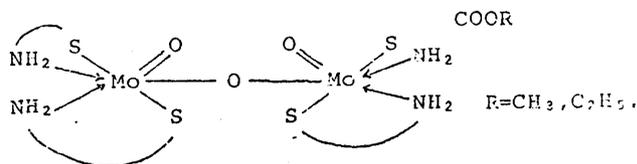


Esta última experiencia es muy interesante, puesto que este -- complejo realiza en el laboratorio, la misma misión que el compuesto de Mo- cisteína en el enzima, produciéndose la misma transferencia - electrónica que en la xantino-oxidasa, cuya subunidad es intercambia- ble con la correspondiente de la nitrato-reductasa (29).

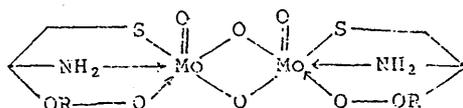
Melby (30), prepara complejos de molibdeno (V) y molibdeno (VI) con cisteína y sus esteres. El compuesto de molibdeno (V) con cisteína, tiene un puente binuclear y su estructura es:



Este complejo es estable al aire, en estado sólido y se obtiene a pH por encima de 3-6. La reducción de molibdeno (VI) por cisteína, sin embargo se produce a pH > 5. Los esteres metílicos y etílicos - se obtienen a pH=7, con la estructura siguiente:



El ester etílico presenta una absorción máxima, en cloroformo a 504 nm, y al ser recristalizado en acetonitrilo, sufre un cambio de estructura, pasando la relación estequiométrica de 1:2 a 1:1, sustituyendo además el puente monoxo por el dioxo:



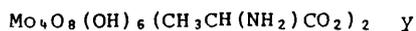
En el estudio del espectro infrarrojo, de estos compuestos, atribuye Melby, unas bandas en la región de 995 cm^{-1} , 900 cm^{-1} a las vibraciones del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ y las de 450 a 750 cm^{-1} a las vibraciones del enlace puente.

Sobre estas bases estructurales, se han realizado diversas modificaciones, en lo que respecta a los ligandos que se unen al molibdeno, aunque estos deben tener un átomo dador de azufre o de nitrógeno por lo menos. Así se han obtenido complejos de molibdeno (V) con ácido tioglicólico (31), ditiolatos (32), tolueno 3,4 ditiol (33), ácido ascórbico y derivados (34) y con histidina (35).

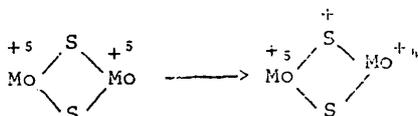
III.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON PUENTE AZUFRE.

Kay y Mitchell(36), obtienen complejos de molibdeno (V) con -- grupos $\text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} \text{Mo}$, con ester metílicos de la cisteína, de fórmula: $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{Me})_2$. Este complejo se obtiene pasando a una solución de molibdato sódico en agua, una corriente de SH_2 . Resulta una solución roja, en la cual al añadir una solución del este metílico de la 1-cisteína en agua, precipita un sólido marrón. El complejo no presenta bandas en el espectro infrarrojo en la región de $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Sí presenta, en cambio, bandas a 966 y 922 cm^{-1} , atribuibles al enlace $\text{Mo}=\text{O}$ y a 485 cm^{-1} , correspondientes al enlace $\text{Mo}-\text{S}$. El espectro electrónico, en disolución de cianuro de metilo, presenta tres bandas, a 44.200 , 39.500 y 34.500 cm^{-1} con valores del coeficiente de

extinción molar de 10.600, 7.000 y 5.800 respectivamente. Por re-
 flactancia difusa, se observan picos alrededor de 20.000 cm^{-1} , co-
 mo en el caso de ciertos complejos de alanina:



y que es debido a una transición del tipo:



Ott y col (37) sintetizan complejos de molibdeno (V) con ---
 l-cisteína, EDTA y ester etílico de la cisteína, con puente diazufre
 de fórmulas: $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cis}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_2 \cdot \text{S}_2(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$
 (Et Cis) $_2$. La preparación de estos complejos la efectúan por reacción
 de SH_2 con $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y posterior adición del liqando.

La reacción que se produce en el primer paso es:

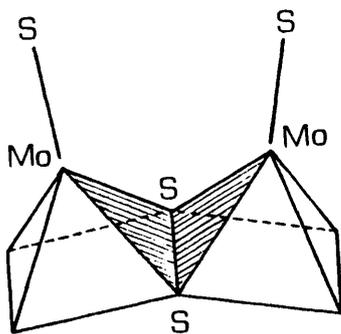


El espectro infrarrojo de estos compuestos presentan dos bandas
 a $960-940$ y $480-455\text{ cm}^{-1}$, asignadas a las vibraciones de tensión de -
 los enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ y $\text{Mo}-\text{S}_\beta$ respectivamente. No aparecen los modos de vi-
 bración del enlace $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$.

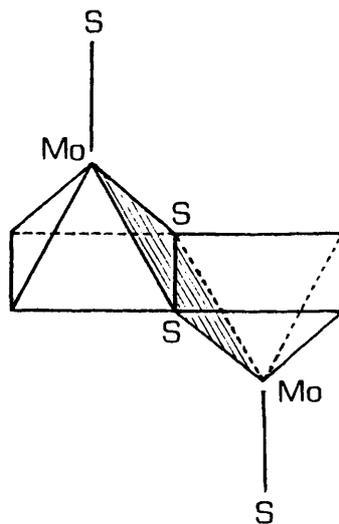
El espectro electrónico de estos complejos, muestran un hombro
 de moderada intensidad, en la zona visible, a $468-430\text{ nm}$, excepto en
 el caso del $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cis})_2$, característico de los compuestos con en-
 laces disulfuro. Presentan también transiciones a $374-332$; $312-292$;
 $273-254$ y $227-223\text{ nm}$.

Cada átomo de molibdeno, en sus especies binucleares está enlazado fuertemente a un átomo de oxígeno ó de azufre terminal y son posibles dos isómeros:

Benzey y Enemark (38), determinan la estructura molecular, - por difracción de Rayos X de los isómeros sin y anti de las sales de tetraetil amonio de molibdeno, de fórmula $(\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2)^{2-}$. Cada átomo de molibdeno está ligado a cinco átomos de azufre, en una estructura de pirámide tetragonal. La posición axial de cada pirámide está ocupada por un grupo sulfuro terminal (S_t). Las posiciones ecuatoriales, se encuentran ocupadas por átomos de azufre puente -- (S_b) y los átomos de azufre de ligando (S_l)

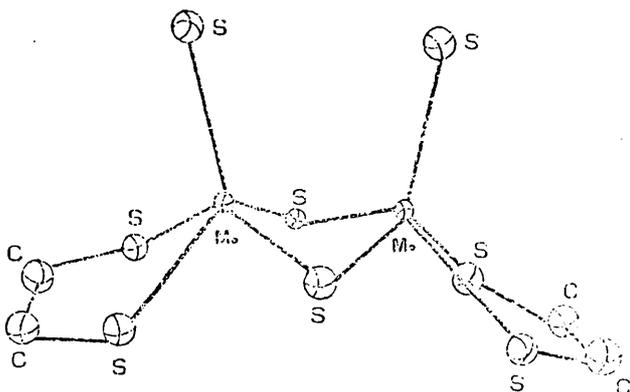


- I -

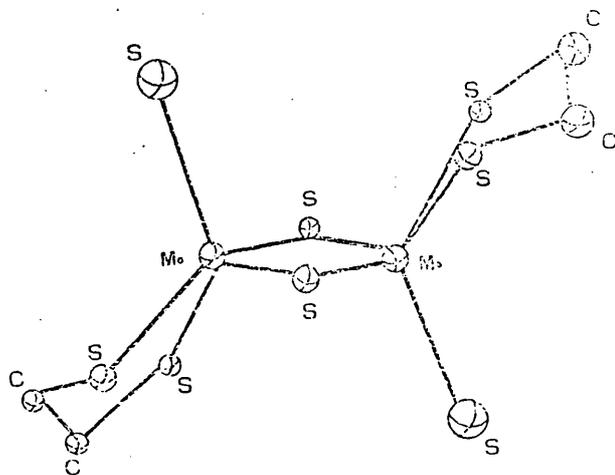


- II -

El complejo anterior presenta una estructura del tipo:



-I-



-II-

Jowitt y Mitchel (39), obtienen complejos de molibdeno (V) con tioxantatos con puente disulfuro, al hacer reaccionar soluciones orgánicas del complejos $\text{MoO}_3(\text{xant})_4$ con SH_2 . Moore y Larson (12), sustituyen el puente oxígeno de unos complejos de ditiocarbamatos de molibdeno (V), previamente preparados por ellos, de fórmula $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$, por puente disulfuro, al hacer reaccionar el complejo anterior, disuelto también en soluciones orgánicas, con SH_2 .

Al contrario que en los complejos binucleares de molibdeno(V) con puente oxígeno, en los que es muy frecuente la formación del enlace puente con un solo átomo de oxígeno, en los compuestos de molibdeno (V) con puente de azufre, es mas normal el enlazamiento con dos átomos de azufre.

Newton y cel (40), sintetizan complejos de molibdeno (V) con xantatos de fórmula: $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{ROCSS})_2$, donde R=metil, etil, iso-propil n-butil e iso-butil. La obtención la realizan a partir del complejo de fórmula $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{ROCSS})_4$, disuelto en cloroformo y pasando corriente de SH_2 , precipitando un sólido amarillo, que responde a la formulación anterior. Sin embargo, en solución de benceno-etanol, precipitan un compuesto negro, de fórmula $\text{MoS}_2(\text{Et OCSS})_n$.

Los espectros infrarrojos de éstos compuestos, presentan las siguientes bandas:

<u>Compuestos</u>	<u>$\nu_{\text{Mo=O}}$</u>		
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{Et OCS}_2)_2$	830	985 ^a	975(h) ^a
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{i-Pr OCS}_2)_2$	970	960(h)	980 ^a 970(h) ^a
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{n-Bu OCS}_2)_2$	832	976	968(h) ^a
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{i-Bu OCS}_2)_2$	968	960(h)	

a= en diclorometano

Los espectros electrónicos, por otra parte, dan una banda a 370-372 nm, con coeficiente de extinción molar de 730 a 1.560 .

Unos complejos similares con ditiocarbamatos como ligando han sido sintetizados por Dirand y col (41) a partir del compuesto -- $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2$, disuelto en acetona y pasando corriente de SH_2 . La solución, naranja en un principio pasa a roja y después de dos semanas al aire, precipita un sólido marrón.

La cromatografía en capa fina de este producto separa cinco - compuestos: uno azul, $\text{MoO}(\text{S}_2)\text{L}_2$ y cuatro productos amarillos: $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2$, $\text{Mo}_2\text{S}_3\text{OL}_2$, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_2\text{L}_2$ y uno no identificado. Los espectros infrarrojos de estos compuestos dan las siguientes bandas:

<u>Compuesto</u>	<u>Mo-O_b</u>	<u>Mo-S_r</u>	<u>Mo-S_b</u>	<u>S-S</u>
$\text{MoO}(\text{S}_2)\text{L}_2$	917	—	—	558
$\text{Mo}_2\text{S}_4\text{L}_2$	—	535-545	480	—
$\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{L}_2$	940	530	460	—
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2$	950-970	—	478	—

$\text{L}=(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2$.

IV.- COMPLEJOS DERIVADOS DEL MoO^{3+} :

Uno de los primeros complejos obtenidos, derivados del catión molibdilo MoO^{3+} fué la sal de Klason (42), de fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$, obtenido a partir de hidróxido de molibdilo $\text{MoO}(\text{OH})_3$.

Basándose en el trabajo de Balhausen y Gray (43) sobre niveles energéticos del catión vanadilo VO^{2+} , Gray y Hare (44) realizan los cálculos que corresponden al catión molibdilo MoO^{3+} , y cromilo CrO^{3+} , siguiendo un criterio análogo al anterior. Ambos cationes presentan - configuración electrónica externa $3d^1$ y son isoelectrónicos con el -

catión vanadilo. En el momento que publican estos autores su trabajo, solo se habían obtenido complejos derivados del anión MoOCl_5^{2-} (45) y del CrOCl_5^{2-} (46). Para este ión complejo puede aceptarse una simetría C_{4v} , análoga a la del $\text{SO}_4\text{VO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (fig. 5).

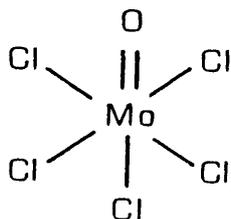


Fig. 5.- Representación del MoOCl_5^{2-} .

Los enlaces que se establecen en la molécula son los siguientes:

I) En el grupo M-O:

- a) 1 Enlace σ de simetría a_1 entre el orbital híbrido $sp\sigma$ del oxígeno y el orbital híbrido $(n+1)s+nd_{z^2}$ del metal.
- b) 2 Enlaces π de simetría e entre los orbitales $2p_x, 2p_y$ del oxígeno y los orbitales d_{xz}, d_{yz} del metal.

II) Del metal con los restantes ligandos:

- a) 4 Enlaces σ entre los orbitales $3p_z$ de los cuatro átomos de Cl del plano ecuatorial y los siguientes orbitales del metal.

$(n+1)s - nd_{z^2}$	(simetría a_1)
$(n+1)p_x$	(simetría e)
$(n+1)p_y$	(simetría e)
$(nd_{x^2-y^2})$	(simetría b_2)

b) 1 Enlace σ con el átomo de Cl situado en posición axial entre el orbital $3p_z$ de éste y el $(n+1)p_z$ del metal.

c) El orbital d_{xy} no se combina con ninguno de los ligandos y queda como no enlazante.

El esquema de niveles energéticos es el que se indica en la figura 6.

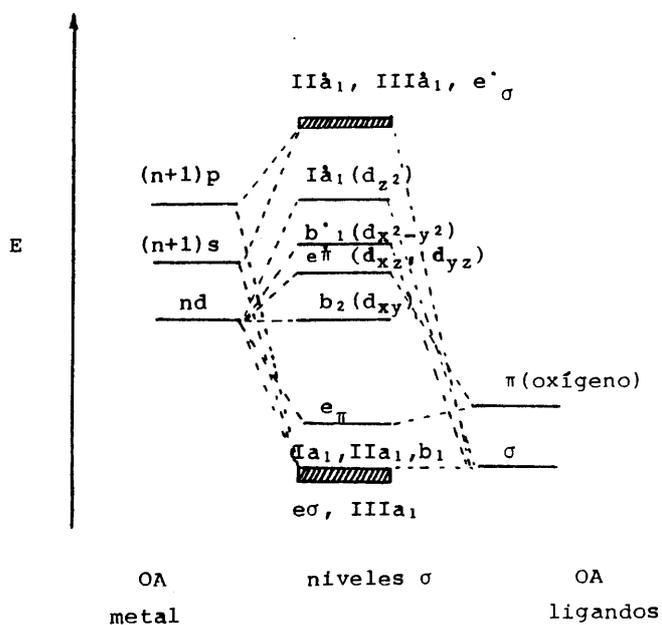
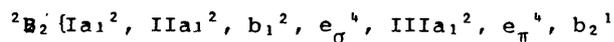


Fig. 6.

Los 17 electrones de valencia del complejo (6 e⁻ del oxígeno, 10 e⁻ de los átomos de Cl y 1 e⁻ del metal) se distribuyen en el nivel de mas baja energía , correspondiendo al estado fundamental ²B₂ la siguiente configuración electrónica:



Esto corresponde a 6 enlaces σ con los ligandos y 2 enlaces con lo cual se establece un triple enlace en estos cationes entre el metal y el oxígeno M \equiv O.

Las transiciones electrónicas posibles serán de dos tipos:

- a) De campo cristalino (transiciones d-d); corresponden a transiciones del electrón b_2^1 a los niveles e_{π}^* , b_1^* , Ia_1^* .
- b) De transferencia de carga; corresponde a transiciones de electrones π del oxígeno situados en el nivel e_{π} a los niveles b_2 , e_{π}^* , b_1^* y I^*a_1 .

De acuerdo con las propiedades de transformación de los orbitales estas transiciones corresponde a :

$b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
$b_2 \rightarrow b_1^*$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$b_2 \rightarrow I^*a_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$
$e_{\pi} \rightarrow b_2$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$
$e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(I)$
$e_{\pi} \rightarrow b_1^*$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$
$e_{\pi} \rightarrow I^*a_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(III)$

Efectuados los espectros de reflectancia, de los complejos $(\text{NH}_4)_2\text{CrOCl}_5$ y $(\text{NH}_4)_2(\text{MoOCl}_5)$ obtienen los resultados que se indican en la tabla 1, en la cual se incluyen, con fines comparativos las bandas del $\text{SO}_4\text{VO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

TABLA 1

	$\text{VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cm^{-1}	$(\text{NH}_4)_2(\text{CrOCl}_5)$ cm^{-1}	$(\text{NH}_4)_2(\text{MoOCl}_5)$ cm^{-1}
${}^2\text{B}_2 \rightarrow \text{E(I)}$	13.000	12.900	13.800
${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$	16.000	23.500	23.000
${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(II)}$	41.700	40.000	26.700
${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_2(\text{I})$	50.000	————	32.100
${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_2(\text{II})$	————	————	35.700
${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(III)}$	————	————	41.700

Un trabajo posterior sobre complejos de oxomolibdeno (V), es el realizado por Horner y Tyree (47), sobre una serie de clorocomplejos obtenidos a partir de MoCl_5 según describen en un trabajo anterior (48). Los espectros en zona ultravioleta los efectúan sobre el producto sólido haciendo una pastilla con KCl , y para la zona visible emplean disoluciones en CH_2Cl_2 . En la asignación de las bandas tienen en cuenta el esquema de niveles energéticos de Gray y Hare (44) para el catión molibdílo MoO^{3+} . En la tabla 2, se indican las bandas de absorción y sus asignaciones para la zona visible del espectro, junto el valor del coeficiente de absorción molar.

La analogía de los espectros en la zona visible de todos los complejos de molibdílo, indica que la distorsión tetragonal impuesta por el enlace Mo-O es la desviación más importante de la simetría cúbica. La sustitución de cinco ligandos Cloro, por tres Cloro y dos ligandos con átomos dadores de oxígeno, ejerce poca influencia en el espectro.

TABLA 2

Complejo	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
MoOCl ₃ . (C ₆ H ₅) ₃ AsO(CH ₃) ₂ CO	13.900	57,3	² B ₂ + ² E(I)
	23.600	51,0	² B ₂ + ² B ₁
MoOCl ₃ .2(CH ₃) ₂ CO	13.800	20,5	² B ₂ + ² E(I)
	23.300	25,2	² B ₂ + ² B ₁
MoOCl ₃ .2(C ₆ H ₅) ₃ AsO	13.600	51,6	² B ₂ + ² E(I)
	22.600	37,6	² B ₂ + ² B ₁
MoOCl ₃ .2(CH ₃) ₂ SO	13.800	19,0	² B ₂ + ² E(I)
	22.700	9,4	² B ₂ + ² B ₁
MoOCl ₃ .2(C ₆ H ₅) ₃ PO	13.500	18,9	² B ₂ + ² E ₁
	22.300	11,2	² B ₂ + ² B ₁

Edwards (49) obtiene complejos de molibdeno (V) por reacción de MoOCl₃ con nitrilos aromáticos o bases nitrogenadas de los tipos MoOCl₃.2RCN (R=metilo, etilo, propilo); MoOCl₃.L (L=fenantrolina, dipiridilo) y MoOCl₃.2PPh₃. Registra los espectros electrónicos en disoluciones de estos complejos, y para las asignaciones de las bandas, tiene en cuenta el esquema de niveles energéticos de Gray y Hare (44), para el catión molibdilo MoO³⁺. Los resultados obtenidos para algunos de estos complejos se muestran en la Tabla 3 y hacen -- ver la validez de dicho esquema para los compuestos estudiados.

TABLA 3

Complejo	$\nu_{cm^{-1}}$	Asignación	Tipo de transición
MoOCl ₃ .2MeCN	13.700 d	² B ₂ + ² E(I)	Campo de ligandos
	19.200 d	² B ₂ + ² B ₁	Campo de ligandos
	26.000 m	² B ₂ + ² E(II)	Transferencia de carga
MoOCl ₃ .2PrCN	13.500 d	² B ₂ + ² E(I)	Campo de ligandos
	19.200 d	² B ₂ + ² B ₁	Campo de ligandos
	25.000 m	² B ₂ + ² E(II)	Transferencia de carga

Allen y colaboradores (50) preparan diferentes oxihaluros -- complejos de molibdeno, que responden a la fórmula $M_2^I MoOCl_5$ siendo M^I un catión monovalente. Los obtienen haciendo reaccionar el $MoCl_5$ con el correspondiente cloruro del metal o el clorhidrato y juntándolos en relación $M^I:Mo(V)$ de 2:1. La solución resultante la saturan con HCl gas a 0° y precipitan las sales. De este forma consiguen las sales de NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_5H_5N^+$ y $C_9H_7N^+$.

Todas estas sales presentan un momento magnético a $300^\circ K$ que oscila desde 1,69 a 1,74 MB.

Así mismo, al realizar los espectros infrarrojos de todos ellos, aparece una banda intensa a 967 cm^{-1} que atribuyen, al igual que -- otros autores (51) a la vibración de $Mo=O$.

Pence y Selbin (52), obtienen a partir del $(NH_4)_2MoOCl_5$ compuestos que responden a la fórmula $\{(C_2H_5)_4N\}(MoOCl_3L)$ siendo L un ligando orgánico bidentado. Los momentos magnéticos oscilan desde 1,63 a 1,87 MB lo cual implica que todos son monómeros. La realización de los espectros infrarrojos en Nujol da una banda desde 976 a 955 cm^{-1} , dependiendo del ligando, que atribuyen al enlace $Mo=O$.

Saha y Halder (53) preparan el ácido oxopentacloromolibdico (V) dihidratado $H_2(MoOCl_5) \cdot 2H_2O$ y el ácido oxotetracloromolibdico (V) -- $H(MoOCl_4)$, partiendo del MoO_3 .

La medida de las susceptibilidades magnéticas, da como resultado un valor de $\mu=1,62$ MB para el $H_2(MoOCl_5) \cdot 2H_2O$ y de $\mu=1,61$ MB para el $H(MoOCl_4)$.

La realización de los espectros infrarrojos les lleva a asignar una banda muy intensa a 970 cm^{-1} , a la vibración del $Mo=O$, en coincidencia con Barraclough (51).

Así mismo, los espectros electrónicos, les dan los resultados que reflejan en la Tabla 4, y que coinciden con los calculados y hallados por Gray y Hare (44).

TABLA 4

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (m μ)	ν cm ⁻¹	ϵ	Asignación
H ₂ (MoOCl ₅) ₂ H ₂ O	700	14.280	55	² B ₂ + ² E (I)
	435	22.990	63	² B ₂ + ² B ₁
	350	28.570	364	² B ₂ + ² E (II)
	310	32.250	3.500	² B ₂ + ² B ₂ (I)
	250	40.000	2.960	² B ₂ + ² E (III)
H (MoOCl ₄)	706	14.170	11	² B ₂ + ² E (I)
	441	22.680	10	² B ₂ + ² B ₁
	355	28.170	426	² B ₂ + ² E (II)
	310	32.250	2.970	² B ₂ + ² B ₂ (I)
	241	41.500	3.260	² B ₂ + ² E (III)

V.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON OXINA.

Mitchell (54) y col., sintetizan compuestos de Mo(V) con oxina, de fórmula: MoO(OH)(oxina)₂ y MoOCl(oxina)₂. El primer complejo, lo obtienen en medio ácido y en medio alcalino. El "oxinato alcalino" de Mo(V) lo preparan por reducción con Hg, de una solución de Mo(VI) M/10 en ácido acético sulfúrico, añadiendo una solución de oxina 0,2 M en ácido acético, y precipitando con hidróxido sódico. El "oxinato ácido" de Mo(V) lo obtienen disolviendo MoO(OH)₃ en HCl conc., añadiendo una solución de oxina en etanol y adicionando agua. Estos dos complejos - presentan máximas de absorción a 540 y 385 nm en etanol, y un momento magnético $\mu=0,66$ y 1,79 MB, respectivamente.

El complejo $\text{MoOCl}(\text{oxina})_2$, presenta máximos de absorción a 383 y 593 nm y $\mu=1,36$ MB. Los pequeños momentos magnéticos son indicadores de la formación del complejo dímero, mientras que los altos momentos magnéticos son debidos a la forma monómera.

Se han obtenido, (55), complejos de oxina y sus derivados con Mo(VI), de fórmula $(\text{oxina})_2\text{MoO}_2$. Se ha detectado el enlace $\text{Mo}=\text{O}$, por dos bandas que aparecen en el IR, a 924 y 898 cm^{-1} , que corresponden a las frecuencias de vibración simétrica y antisimétrica respectivamente (56).

Todos estos complejos con oxina, dan una banda intensa en el I.R., a 1.100 cm^{-1} , que corresponde al anillo quelato.

También han sido obtenidos (55) complejos de derivados de oxina con Mo(VI), con puentes dioxo $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Mo}$. El grupo MoO_2 en los compuestos de Mo(VI), con esta clase de puentes no es lineal y el oxígeno no tiene una disposición cis (56) (57). Se cree que en la unión metal oxígeno, se incrementa la multiplicidad, comparada con la disposición trans del oxígeno en un grupo MO_2 lineal, gracias a una interacción $p_\pi-d_\pi$. En los compuestos con puente dioxo, la unión es en consecuencia, por un puente múltiple, y debilita la unión entre un ligando trans y el molibdeno, y son fácilmente sustituidos por otros donadores. Si el sustituyente es un ligando con un grupo que contiene oxígeno, con interacción $p_\pi-d_\pi$ puente con el metal, la formación de un MoO_2 en cis, se encuentra mas favorecida.

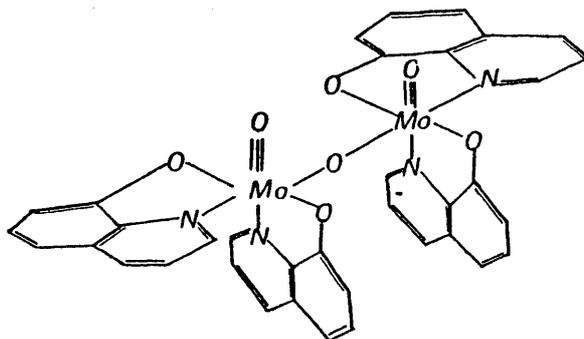
Andruchow y col (58) preparan complejos dímeros de 8-hidroxiquinoleína con Mo(V) y les asignan una estructura del tipo que se representa en la figura de la siguiente página.

Este tipo de estructuras puede presentar distintas formas, la que se muestra en la figura anterior, es la forma " meso"; pero hay 21 isómeros geométricos posibles; 6 de ellos pueden tener 4 isómeros ópticos; 8 de ellos tienen 2 isómeros ópticos y 3 no tienen centros ópticos activos.

Los orbitales $4d_{x^2-y^2}$, $5s$, $5p_x$ y $5p_y$ del Mo, se utilizan en la formación de los enlaces σ con los ligandos y el oxígeno puente en el plano xy . Los orbitales $4d_z^2$, $5s$ y $5p_z$, se usan para los enlaces σ con los oxígenos terminales y para el enlace con el ligando a lo largo del eje axial z . El electrón del Mo(V) está en un orbital $4d_{xy}$. Estos orbitales de dos Mo(V), y el orbital p_{xy} del oxígeno puente, interaccionan para formar un estado singlete.

Estos autores, también obtienen los complejos de 8-hidroxiquinoleína con Mo(V) monómeros de fórmula: $MoO(OH)(C_9H_6NO)_2$ y $MoOCl(C_9H_6NO)_2$. El "oxinato básico", lo reformulan como $[MoO(C_9H_6NO)_2]_2O$.

En el estudio por espectrofotometría I.R., estos autores encuentran una banda a 1.093 cm^{-1} que la asignan al modo de vibración C-O. - También, encuentran bandas alrededor de 930 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace Mo=O.



PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

I.- COMPLEJOS OBTENIDOS.

Por diferentes métodos, se han sintetizado cinco tipos de complejos de Mo(V) con los siguientes ligandos: oxina, 2-metil oxina, 5-7-dicloro oxina, 5-7-dibromo oxina y 5-7-diiodo oxina.

Estos compuestos corresponden a las siguientes estructuras:

- 1) Complejos dímeros con puente monoxo, estequiometría 2:1, en los cuales el Molibdeno presenta índice de coordinación 6 y a los que corresponde una fórmula: $(LL)_4Mo_2O_3$.
- 2) Complejos monómeros de estequiometría 2:1, donde el molibdeno tiene un índice de coordinación 6 y de fórmula: $(LL)_2MoO(OH)$.
- 3) Complejos dímeros con puente dioxo, estequiometría 1:1, en los que el Molibdeno se encuentra pentacoordinado y con fórmula: $(LL)_2Mo_2O_4$.
- 4) Compuestos monómeros de estequiometría 2:1, derivados del anión molecular $(MoOCl_5)^{2-}$ y a los que les corresponde una formulación: $(MoOCl_5)(LLH)_2$.
- 5) Complejos dímeros de estequiometría 1:1, con puente disulfuro, en los que el molibdeno se presenta pentacoordinado y de fórmula: $(LL)_2Mo_2O_2S_2$.

I-1.- Obtenciones Generales:

En general, los complejos dímeros, los hemos obtenido por reacción entre una disolución acuosa de molibdato sódico y el ligando disuelto en etanol, posterior reducción con ditionito sódico, y preci-

pitación en medio ácido.

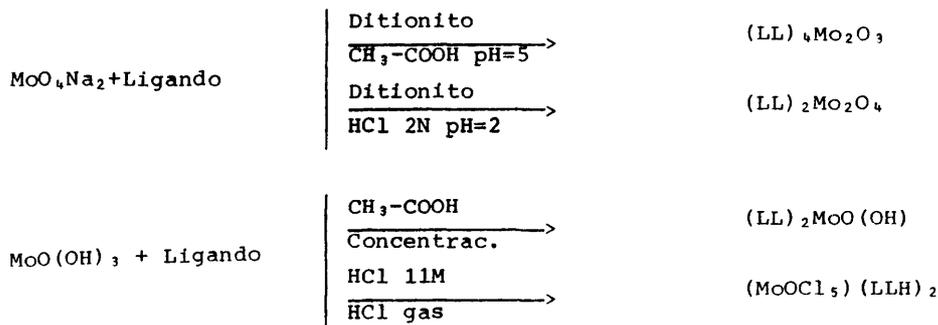
Los compuestos de fórmula $(LL)_4Mo_2O_3$, se sintetizan por precipitación a pH=5 con ácido acético glacial, y los de fórmula $(LL)_2Mo_2O_4$ cuando se opera a pH=2 con HCl 2N.

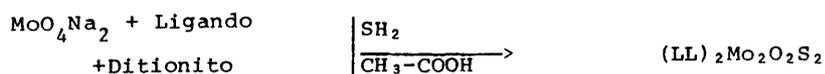
Los complejos monómeros $(LL)_2MoO(OH)$, se obtienen haciendo reaccionar $MoO(OH)_3$, y el ligando, ambos disueltos en ácido acético glacial, posterior concentración de volumen y enfriamiento hasta formación de cristales.

Los complejos derivados del anión $(MoOCl_5)^{2-}$, se obtienen a partir de $MoCl_5$ ó de $MoO(OH)_3$, disueltos en HCl 11M, y el clorhidrato del ligando, también en el mismo disolvente, concentración de volumen por calentamiento, y saturación de la mezcla con HCl gaseoso a 0°C, en baño de hielo.

Los complejos de fórmula $(LL)_2Mo_2O_2S_2$, se sintetizan por reacción del SH_2 sobre una disolución acuosa del $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ y del ligando, reducción con ditionito sódico y posterior precipitación con ácido acético.

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





II.- TECNICAS EMPLEADAS.

II-1.- Análisis:

A) Molibdeno:

Se ha realizado el análisis de Molibdeno por dos técnicas: Espectrofotometría de Absorción Atómica y Gravimetría. Esta segunda técnica, la hemos empleado con el fin de contrastar con el método instrumental, si bien una vez realizados todos los análisis, se ha llegado a la conclusión de que los resultados son mucho más repetitivos y exactos en el caso de la espectrofotometría de Absorción Atómica, que los encontrados por el método clásico gravimétrico.

A.1) Método por Espectrofotometría de Absorción Atómica:

Se ha empleado un aparato Perkin Elmer mod. 430, de doble haz y corrector de fondo de Deuterio, para evitar las interferencias específicas del ligando.

Las condiciones analíticas (59) han sido:

Fuente luz: Lámpara cátodo hueco Intensitron.

Longitud de onda: 313,3 nm.

Apertura rendija: 0,7 mm.

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

Linealidad Ley Lambert-Beer: Hasta 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

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

Los patrones utilizados han sido suministrados por la casa Merck, de calidad analítica para espectrofotometría de absorción atómica. El ataque de las muestras, se ha realizado por digestión de 50 mg del problema en una mezcla de 5 ml de H₂SO₄ concentrado y 5 ml de HNO₃ concentrado, enrasando posteriormente con agua desionizada y bidestilada hasta 500 ml.

A.2) Método gravimétrico:

Se pesan de 100 a 200 mg del complejo, exactamente pesados, se llevan a un vaso de precipitados de 50 ml de capacidad y se añaden 5 ml de H₂SO₄ concentrado. Se calienta en baño de arena, hasta disolución completa y se añade H₂O₂ de 110 volúmenes hasta color amarillo claro. Se evapora a continuación hasta un volumen aproximado de 1 ml y se deja enfriar. Se añade NaOH al 10%, hasta pH=6-7, gota a gota y con agitación. Se hierve seguidamente en baño de arena, concentrando a mitad de volumen. Sin dejar enfriar, se añaden 10 ml de sulfato de oxina al 5%. Precipita el correspondiente oxinato de molibdeno (VI) de color amarillo anaranjado. Se filtra por placa filtrante G-4, previamente desecada a 110°C y tarada, y se lava con -- agua caliente.

Se deseca el oxinato de Mo(V) así obtenido a 110°C, pesándose posteriormente. Factor = 0,230.

Con fines comparativos daremos los resultados obtenidos por -- los dos métodos.

B) Nitrógeno:

El análisis de nitrógeno se ha determinado por un método micro-Kjeldahl (60).

Se pesan de 20 a 50 mg del complejo, se colocan en un matraz Kjeldahl, añadiendo 2 g de catalizador, formado por una mezcla de SO_4K_2 anhidro (32 g), SO_4Hg blanco (5 g) y selenio metálico (1 g), y 4 ml de H_2SO_4 concentrado, calentando de forma que hierva suavemente al principio y después enérgicamente hasta que la mezcla tome color amarillo pálido.

Se colocan en el matraz de destilación 20 ml de solución alcalina, formada por NaOH (180 g en 450 ml de agua) y SNa_2 (20 g en 50 ml de agua), habiendo puesto previamente en el matraz de recogida - de los vapores de NH_3 , 10 ml de una solución de BO_3H_3 al 6% y unas gotas de indicador, compuesto por una mezcla de azul de metileno y - de rojo de metilo.

El matraz Kjeldahl, que contiene la sustancia atacada, se diluye con unos 20 ml de agua y se coloca en el aparato de destilación. Se abre la bomba de vacío, se deja caer la solución alcalina sobre - el Kjeldahl, haciendo que circule bien el aire por las dos soluciones y se calienta dicho matraz suavemente. Al comenzar a destilar, la solución de BO_3H_3 con el indicador, que estaba violeta, virará a verde.

Se continua la destilación, hasta que todo el agua haya pasado del matraz Kjeldahl al de recogida. A continuación se valora la solución de BO_3H_3 con HCl 0,025 N hasta viraje a violeta.

1 ml HCl 0,025 N $\langle \rangle$ 0,35 mg de nitrógeno

C) Cloro:

El análisis de cloro se ha realizado en un potenciómetro Metrohm E 336, por valoración directa con NO_3Ag 0,1 N ($f=0,9709$).

D) Carbono, Hidrógeno:

Realizado por los laboratorios Paschen (Bonn) por digestión con V_2O_5 .

E) Azufre:

Realizado por los laboratorios Paschen (Bonn).

II-2.- Momentos magnéticos:

La medida de susceptibilidades magnéticas, se ha realizado a temperatura ambiente por el método de Gouy (61), en una balanza - Staton SM 12, un electroimán de la casa Newport tipo C, un rectificador alimentador marca Dovenset y un amperímetro marca E. Turner con una sensibilidad de 0,02 Amperios. Como sustancia patrón, se ha empleado $(Ni en_3)S_2O_3$ preparado según Curtis (62). El cálculo de los momentos magnéticos, se ha efectuado teniendo en cuenta las correcciones de Pascal (63) y según la fórmula:

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M^1 \cdot T} \text{ M.B.}$$

siendo χ_M^1 la susceptibilidad molar corregida $\chi_M^1 = \chi_M + \chi_{\text{correc.}}$

II-3.- Espectros infrarrojos:

Los espectros infrarrojos, se han registrado en un aparato - Perkin Elmer mod. 457, en estado sólido por la técnica de pastilla de KBr.

II-4.- Espectros electrónicos.

Los espectros de absorción en la zona Visible-Ultravioleta se han realizado en disolución de la muestra en dimetil sulfóxido ó en

HCl 10 M, en un espectrofotómetro Beckman Dk 2A, con sistema de do
ble haz y cubetas de cuarzo de 1 cm.

II-5.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico:

Se han determinado los análisis en una termobalanza Mettler HE 20, equipada con accesorio de DTA.

Las constantes del análisis han sido:

Rango DTA: 20 mv \approx 0,33 mcal/s
Velocidad calentamiento: 5°C/min
Rango TG: 20 mv.
Velocidad registro: 20 cm/hora
Referencia: Al₂O₃.
Peso muestra: \approx 20 mg
Termopar: Pt/Pt=Rh.

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

II-6.- Espectrometría de Masas.

Para el registro del espectro de masas, se ha utilizado un es
pectrómetro de masas Varian MAT 711 operando a 100 eV.

III.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON OXINA.

Se han obtenido los siguientes complejos de molibdeno (V) con oxina:

- 1) (C₉H₆NO)₄Mo₂O₃
- 2) (C₉H₆NO)₂MoO(OH)
- 3) (C₉H₆NO)₂Mo₂O₄
- 4) (C₉H₇NOH)₂(MoOCl₅)

III-1.- Obtenciones:

III-1.1.- $(C_9H_6NO)_4Mo_2O_4$:

Se disuelven 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 40 ml de agua. Por otro lado se prepara una disolución de 2,90 g (0,02 moles) de 8-hidroxiquinoleína en 100 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Una vez fría esta disolución, se añade sobre la de molibdato sódico. La solución toma color amarillo. A continuación, se añade una disolución de 0,4 g de ditionito sódico en 40 ml de agua, cambiando el color de la solución a verde. Se agrega ácido acético gota a gota y con agitación, hasta pH=5 y precipitación total. La solución se oscurece inicialmente, y a continuación precipita un sólido de color marrón, el cual lo separamos por filtración a vacío. Lavamos el sólido con una mezcla de 10 ml de agua y 10 ml de etanol a ebullición filtrando el residuo en caliente y a vacío, y desecándolo sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 6 g.

III-1.2.- $(C_9H_6NO)_2MoO(OH)$:

Se disuelven 10 g de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en 45 ml de agua. Se acidula con HCl 2N hasta pH=2 y se tamponiza con 5 ml de solución tampón pH=1,1 (HCl/ClK). Se añaden 10 g de sulfato de hidrazina finamente pulverizada y se hierve durante 5 minutos con agitación. El líquido toma una coloración azul verdosa. Se deja enfriar y se filtra por filtro de pliegues. Se neutraliza el filtrado con NaOH al 10% hasta pH=7 y se añaden 5 ml de solución tampón pH=5,9. Precipita un sólido marrón, identificado como $MoO(OH)_3$, por espectroscopía I.R., que se separa por filtración a vacío. Se lava con agua, y se disuelve en 100 ml de ácido acético concentrado, calentando durante 10 minutos. Se filtra, y una vez fría la disolución se añade al líquido filtrado 8 g de oxina, disuelta en la mínima cantidad de ácido acético en caliente. Se concentra la solución sobre baño de arena hasta 1/5 de volumen. Precipita un polvo marrón que se filtra a vacío y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 3 g.

III-1.3.- (C₉H₆NO)₂Mo₂O₄:

Se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 mol) de molibdato sódico en 40 ml de agua, sobre la cual, se añade NaOH hasta pH=10 y se calienta a ebullición durante 5 minutos.

Por otro lado, se disuelven 1,45 g (0,01 mol) de oxina en 60 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Una vez frías ambas disoluciones se mezclan y la solución resultante toma coloración amarilla.

A continuación, se añade una disolución de 0,5 g de ditionito sódico en 40 ml de agua. La solución cambia a color verde. Se deja en nevera 2 horas y se agrega HCl 2N gota a gota y con agitación - hasta pH=2, precipitando un sólido verdoso que separamos por filtración a vacío.

Lavamos el sólido con mezcla de etanol-agua a ebullición, y se filtra en caliente y a vacío obteniendo un sólido de color verde, que desecamos sobre P₂O₅.

Rendimiento: 5 g.

III-1.4.- (C₉H₇NOH)₂(MoOCl₅):

Se parte de 2 g de MoCl₅, sobre los cuales se añaden 50 ml - de agua, agitando hasta total desprendimiento de vapores de cloro. Se añade NH₃ concentrado gota a gota y con agitación, hasta pH=8-9 y total precipitación. La solución, originalmente de color verde, pasa a tomar una coloración parda, precipitando un sólido marrón -- identificado como MoO(OH)₃, el cual se filtra a vacío y se lava con agua. Una vez seco dicho sólido, se disuelve en 25 ml de HCl concentrado y se le añade una solución de 1,5 g de oxina en 20 ml de HCl. concentrado, se concentra la mezcla en baño de arena y se satura -- con HCl gas, durante 45 minutos. Al enfriar precipitan cristales de

color verde esmeralda, los cuales se filtran a vacío, se purifican con HCl concentrado y caliente, y se desecan sobre KOH.

Rendimiento: 2 g.

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 Molibdeno, corresponde a una ecuación:

$$Y=0,01014X+0,006$$

donde:

Y= Absorbancias

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

y que se representa en la Fig. III-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 III-2 a III-5.

Los resultados obtenidos en la determinación analítica del Molibdeno por espectrofotometría de Absorción Atómica, son mejores que los del método gravimétrico, ya que el porcentaje de errores obtenido por el primer método (0,46%), es sensiblemente inferior al del segundo (5,65%), obtenido con la media de diez determinaciones.

Por otra parte, en la Fig. III-6, se muestra la curva potenciométrica obtenida en la valoración del Cl en el compuesto: $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$. Se obtienen los mismos resultados operando sobre la mues-

TABLA III.1

Fórmula	% Calculados				% Encontrados			
	C	H	N	Mo	C	H	N	Mo
(C ₉ H ₆ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	52,94	2,94	6,86	23,53	52,52	2,97	6,78	23,45 (1) 25,73 (2)
(C ₉ H ₆ NO) ₂ MoO(OH).....	51,80	3,12	6,71	23,02	51,69	3,04	6,68	22,87 (1) 24,54 (2)
(C ₉ H ₆ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	39,71	2,21	5,15	35,29	40,01	2,42	4,96	35,12 (1) 36,53 (2)
(C ₉ H ₇ NOH) ₂ (MoOCl ₅).....	37,27	2,76	4,82	30,63	36,99	2,69	4,79	30,52 (1) 17,03 (2)

(1) Método espectrofotometría Absorción Atómica.

(2) Método Gravimétrico.

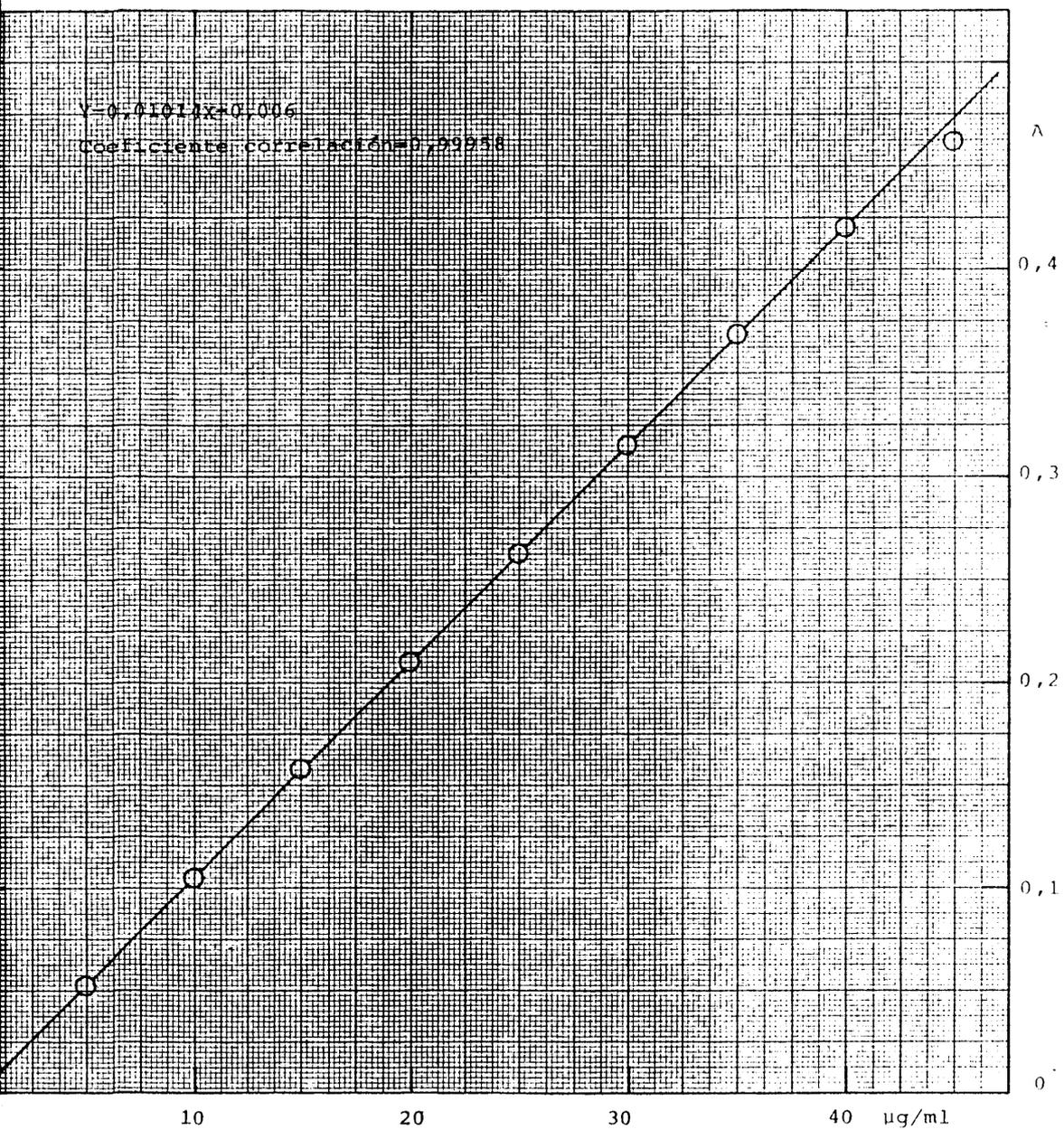


Fig. III.1.- Recta de calibrado

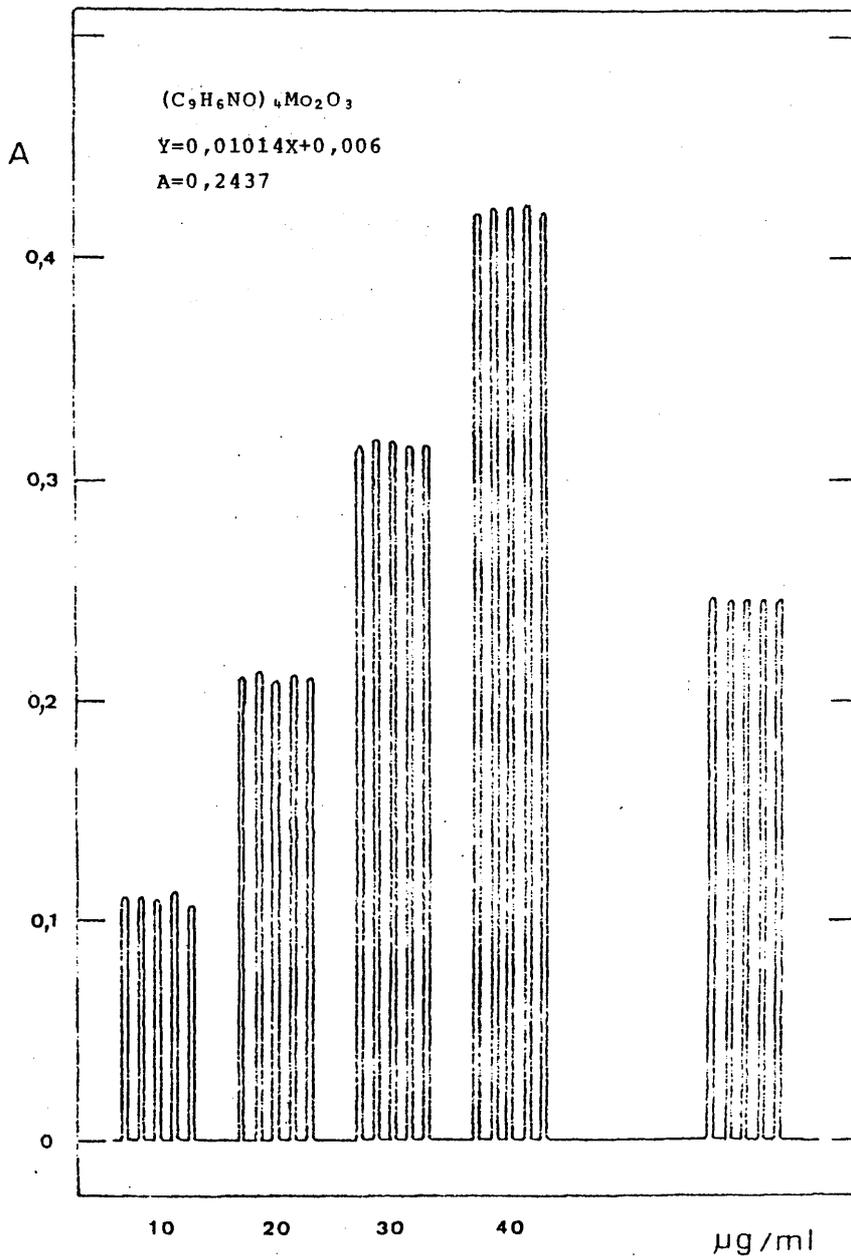


Fig. III.2.- Análisis de Molibdeno

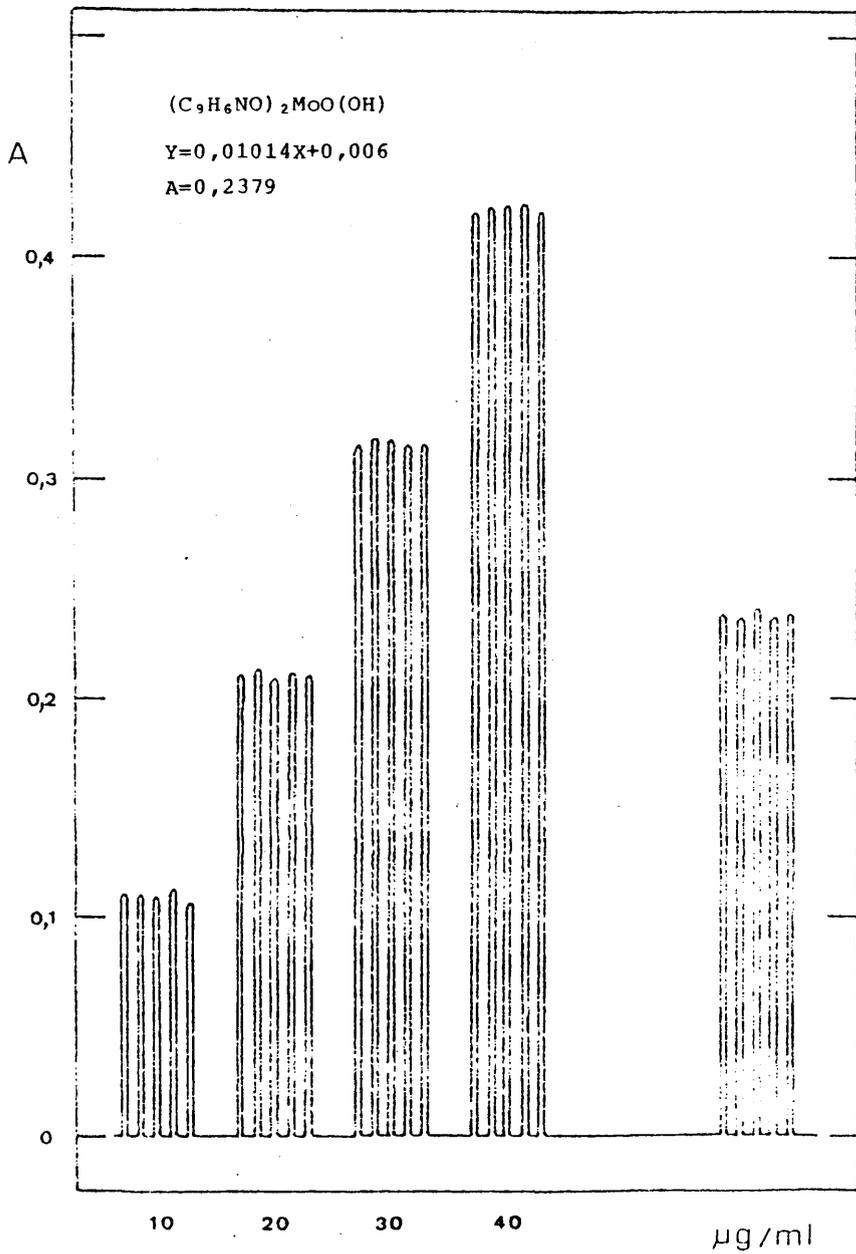


Fig. III.3.- Análisis de Molibdeno

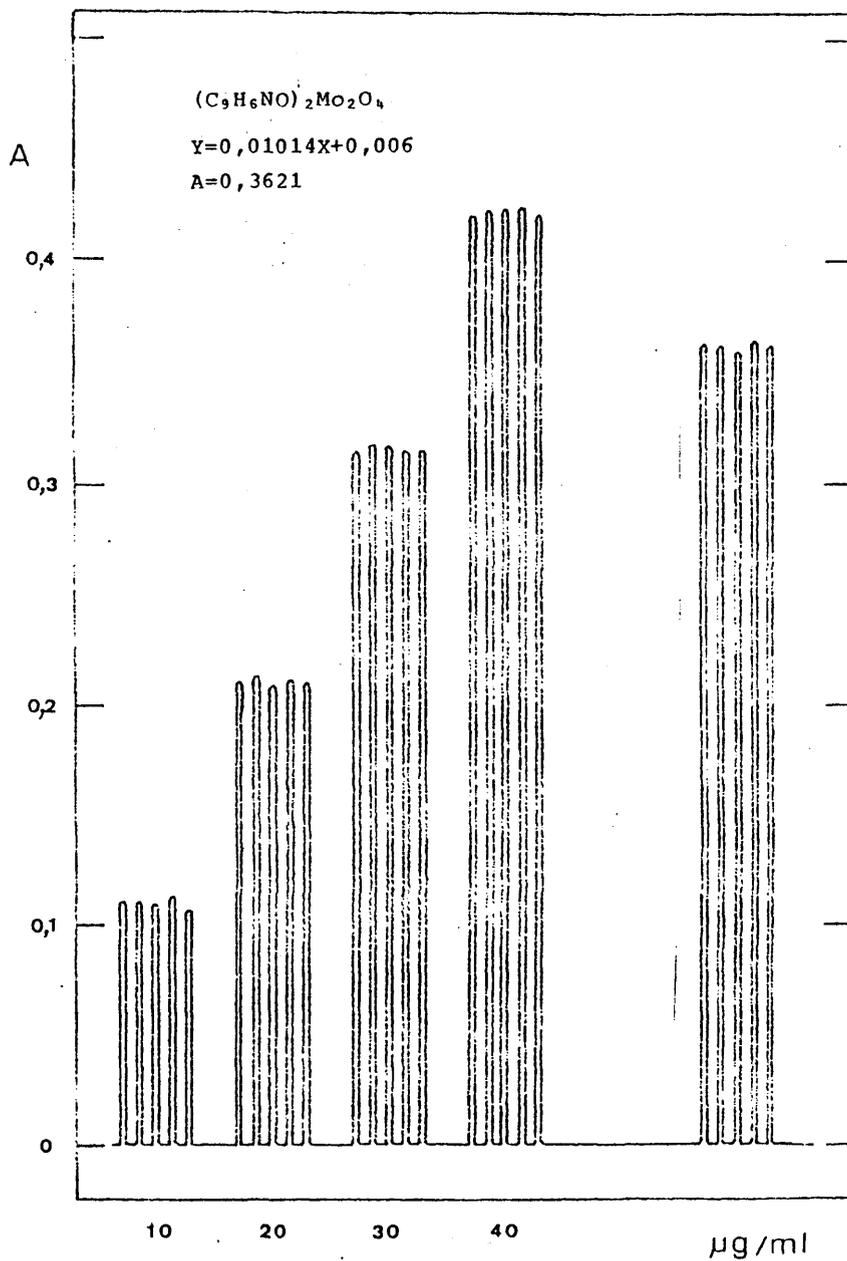


Fig. III.4.- Análisis de Molibdeno

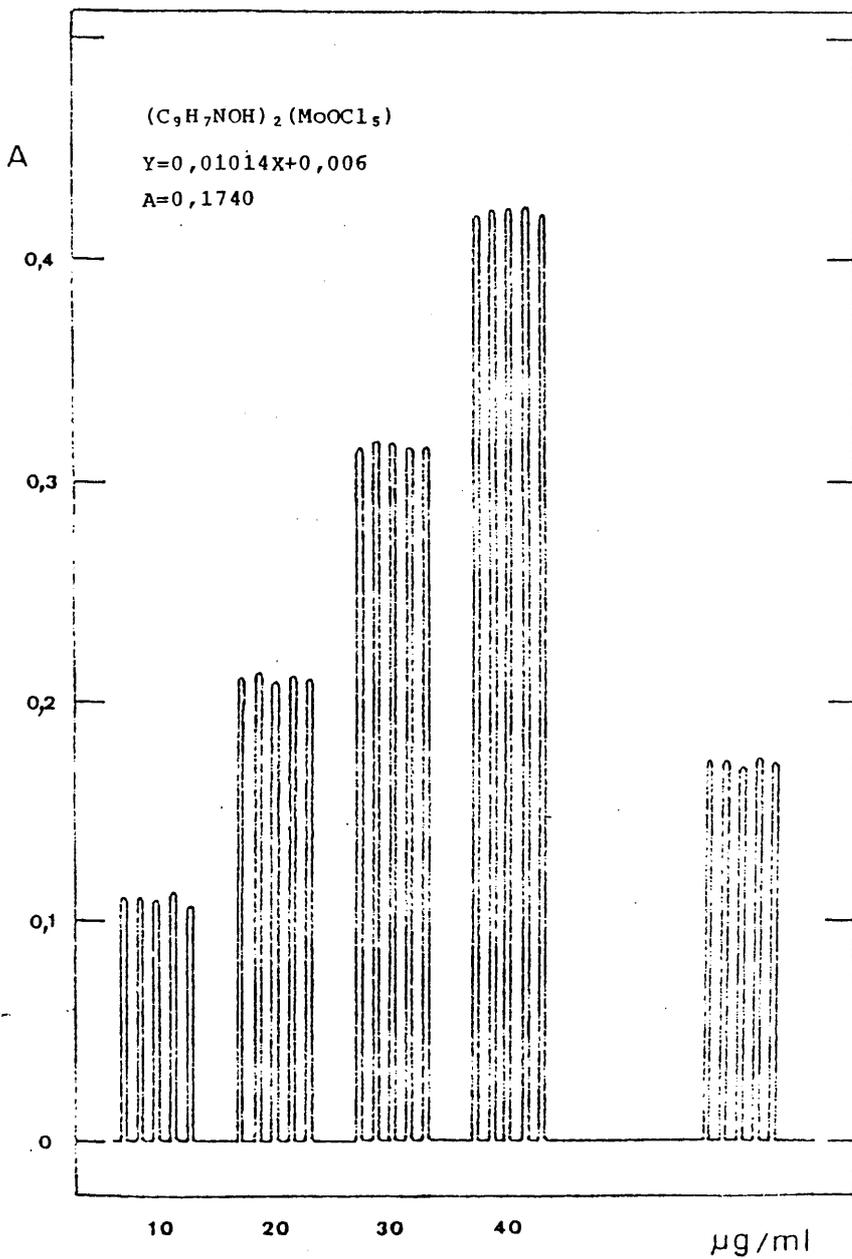


Fig. III.5.- Análisis de Molibdeno

$(C_9H_7NOH)_2 (MoOCl_5)$

Muestra=52,5 mg

NO_3Ag 0,1N $f=0,9709$

$V=4,65$ ml

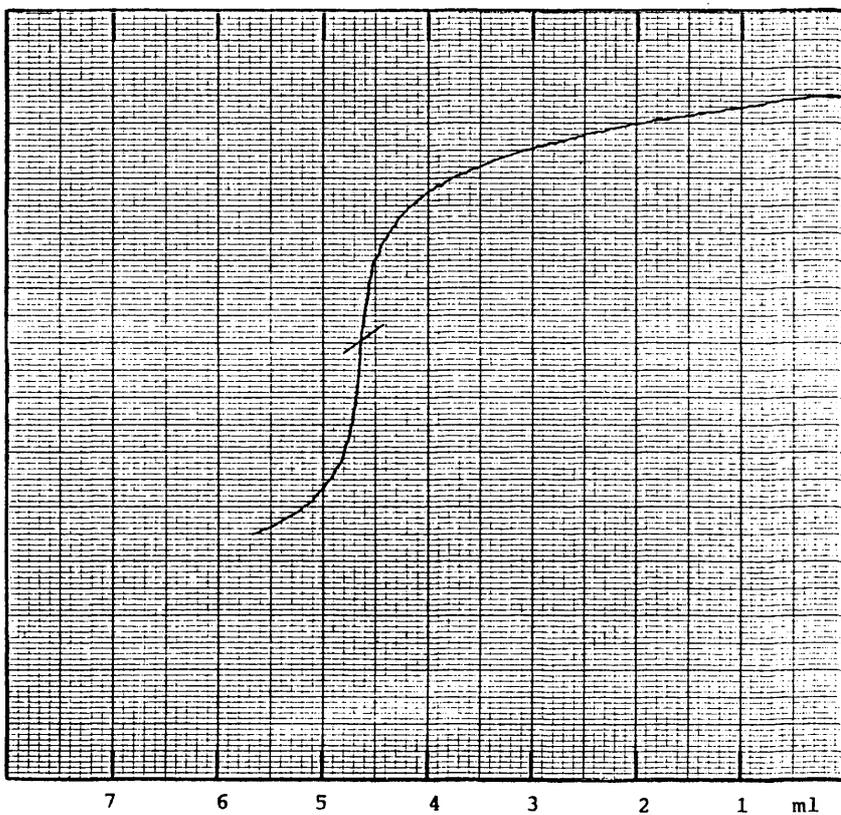


Fig. III.6.- Análisis de Cloro

tra hidrolizada con agua a pH ácido, que sobre el producto de digestión con mezcla sulfonitrica.

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.

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

Con fines comparativos se ha registrado el espectro del ligando oxina, y el del clorhidrato de oxina, que se representan en las figuras III-11 y III-12.

III-5.- Espectros electrónicos:

Los espectros electrónicos de los complejos, se han determinado sobre disoluciones de los productos en Dimetil sulfóxido o en HCl 11 M. 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-13 a III-16.

III-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico:

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno.

TABLA III-2

	T (°C)	I (A)	X · 10 ⁶ (cgs)	X _M · 10 ⁶ (cgs)	X' · 10 ⁶ (cgs)	μ*
						(MB)
(C ₉ H ₆ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	23	2,0	-0,120598	-	98	0,49
	23	2,2	-0,321407	-	262	0,21
	23	2,4	-0,361178	-	295	0,07
(C ₉ H ₆ NO) ₂ MoO(OH)	21	2,0	2,763741	1,152	1,306	1,76
	21	2,2	2,692949	1,123	1,277	1,74
	21	2,4	2,553813	1,065	1,219	1,70
(C ₉ H ₆ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	22	2,0	-0,229655	-	125	0,18
	22	2,2	-0,400716	-	218	Diamagnético
	22	2,4	-0,447893	-	244	Diamagnético
(C ₉ H ₇ NOH) ₂ (MoOCl ₅)	21	2,0	1,415182	823	1,082	1,60
	21	2,2	1,414163	822	1,081	1,60
	21	2,4	1,401526	815	1,074	1,59

* El valor del momento magnético μ calculado por átomo de Molibdeno.

TABLA III-2

	$(C_9H_6NO)_4Mo_2O_3$	$(C_9H_6NO)_2MoO(OH)$	$(C_9H_6NO)_2Mo_2O_4$	$(C_9H_7NOH)_2(MoOCl_5)$
ν_s Mo=O (cm^{-1})	915-925	910-925	915-925	970-975
ν_a Mo=O p (cm^{-1})	762	—	758	—
ν_s Mo-O p (cm^{-1})	405	—	400	—
ν_s Mo-OH (cm^{-1})	—	290	—	—
ν Mo-N (cm^{-1})	315	315	315	—
ν Mo-Cl (cm^{-1})	—	—	—	320
ν N-H ⁺ (cm^{-1})	—	—	—	3.000
ν Quelato (cm^{-1})	1.100	1.100	1.100	—

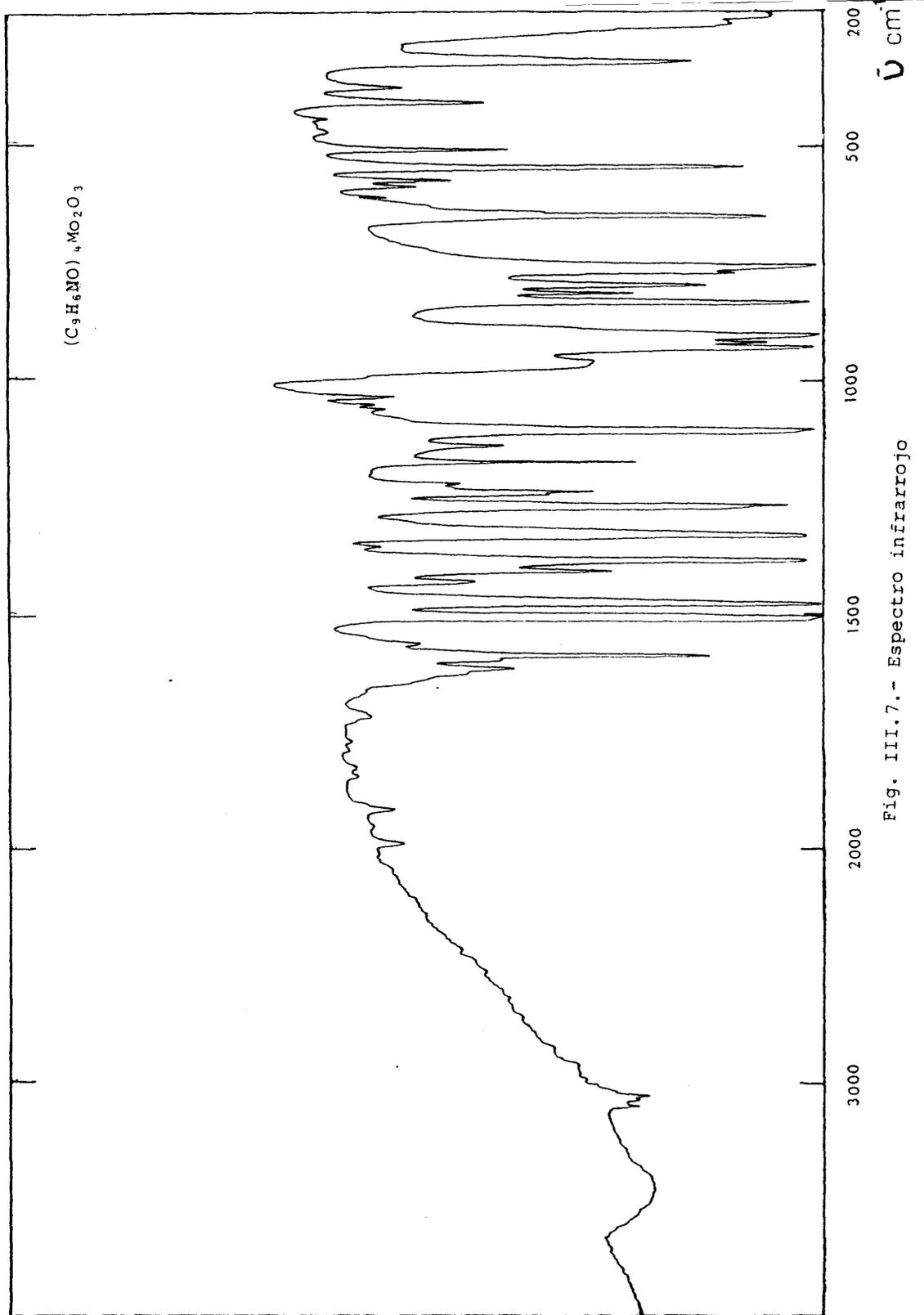


Fig. III.7.- Espectro infrarrojo

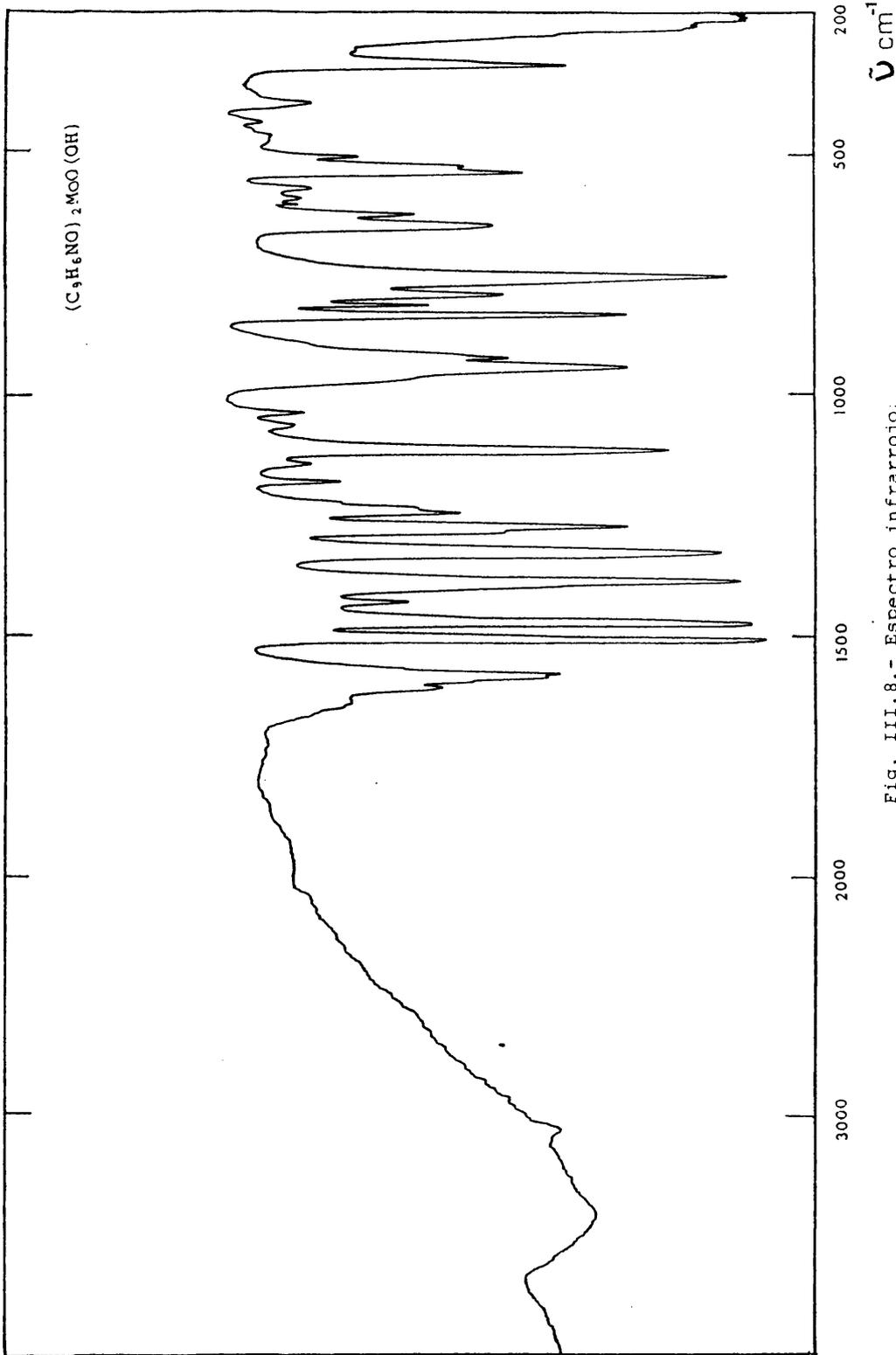
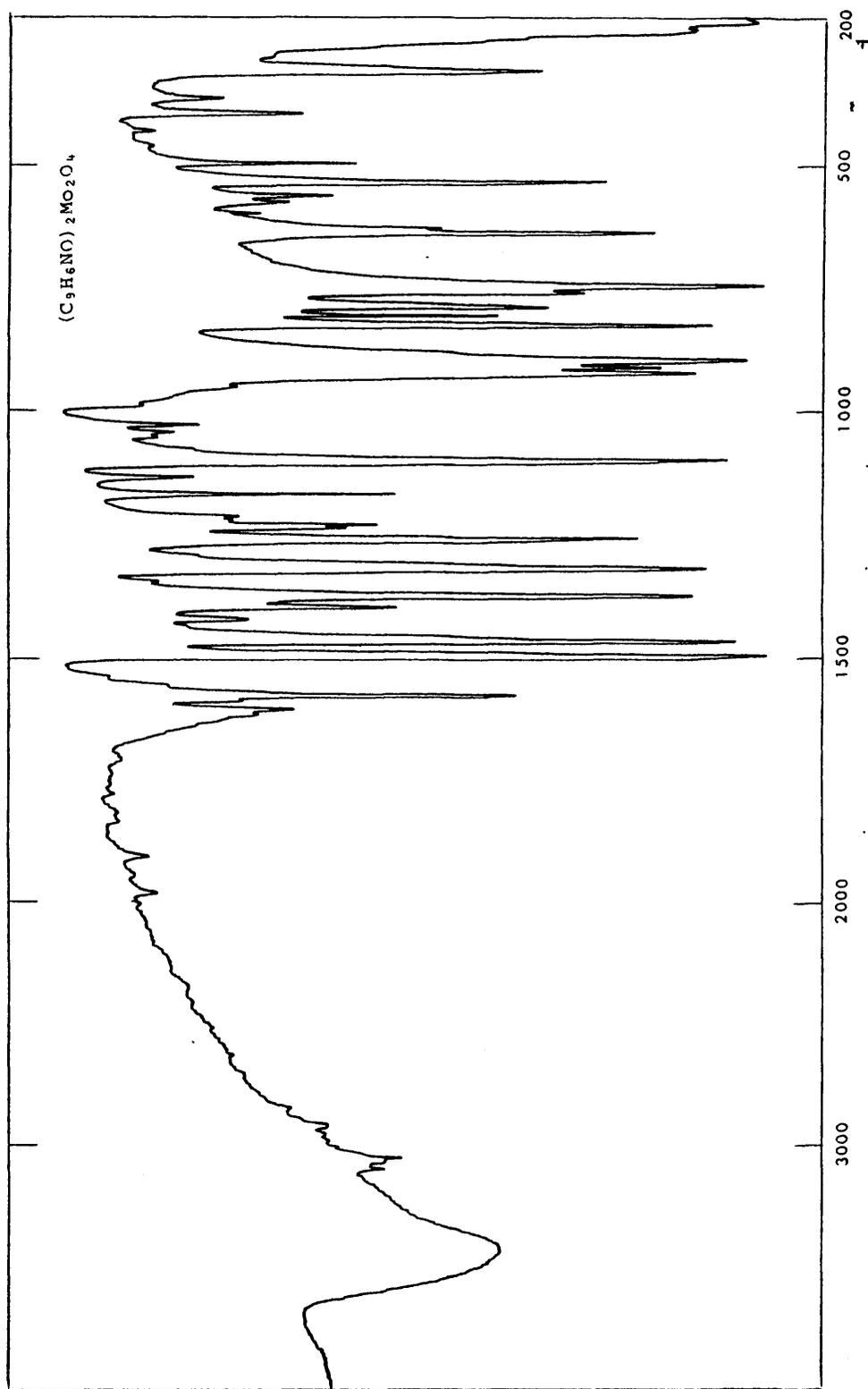


Fig. III.8.- Espectro infrarrojo:



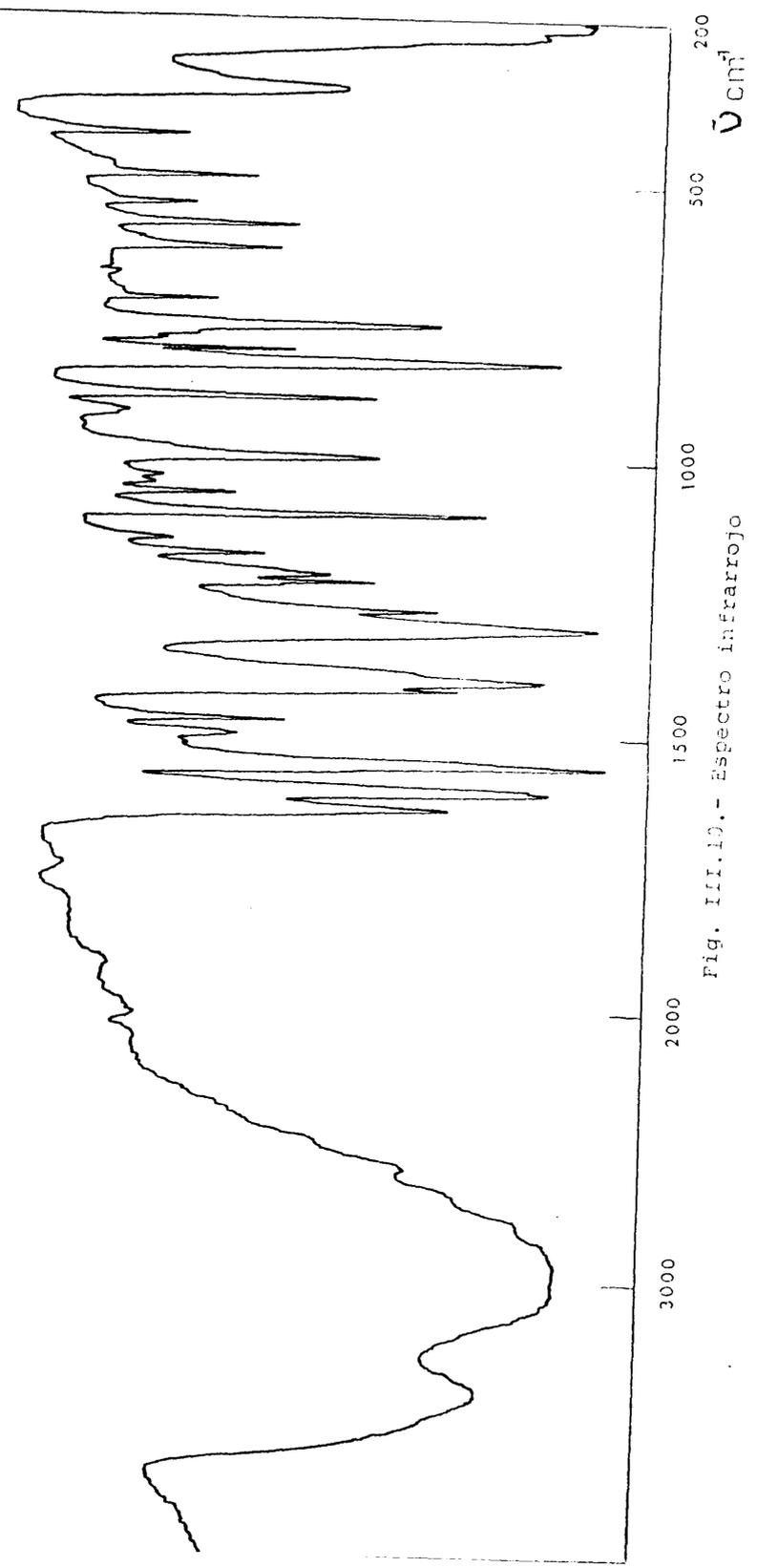


Fig. III.10.- Espectro Infrarrojo

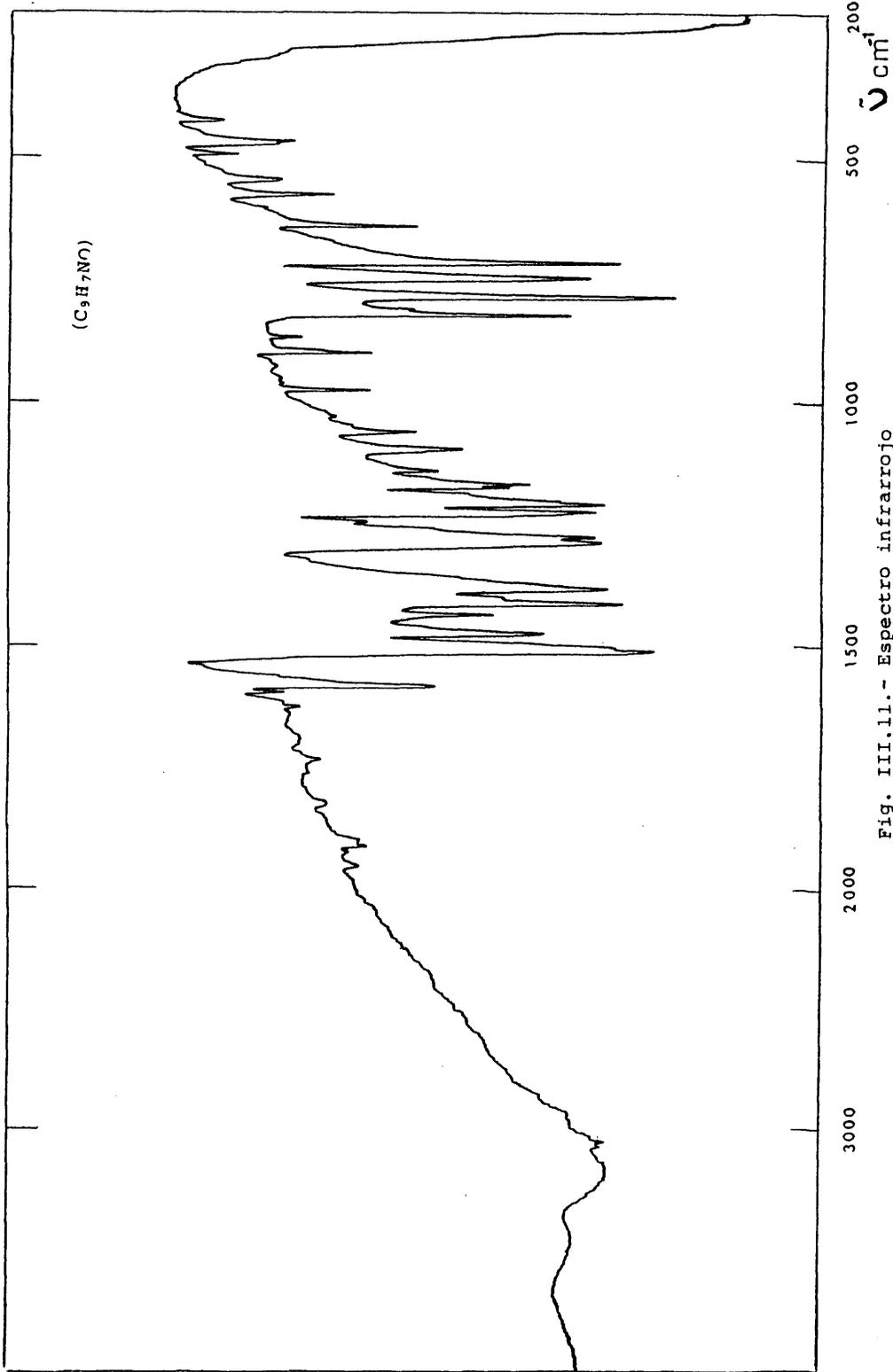


Fig. III.11.- Espectro infrarrojo

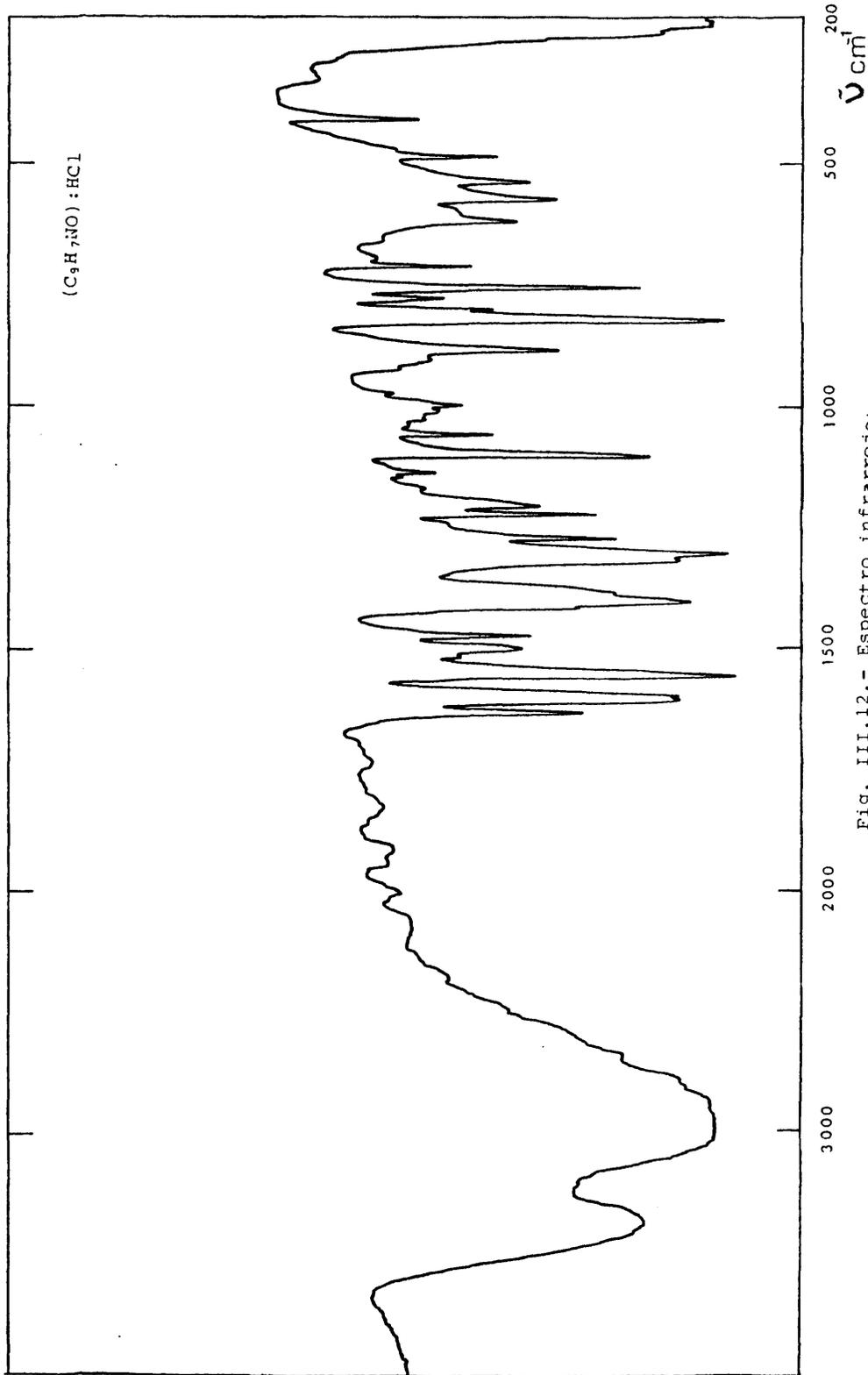


Fig. III.12.- Espectro infrarrojo:

TABLA III-4

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$(C_9 H_6 NO)_4 Mo_2 O_3$	DMSO	750 (h)	13.333	25	$^2 B_2 \rightarrow ^2 E(I)$
		545	18.348	490	$^2 B_2 \rightarrow ^2 B_1$
		365	27.397	15.178	Transferencia de carga
		310 (h)	32.258	8.178	Transferencia de carga
		258	38.760	51.408	Intraligando
$(C_9 H_6 NO)_2 MoO(OH)$	DMSO	750 (h)	13.333	13	$^2 B_2 \rightarrow ^2 E(I)$
		550	18.182	71	$^2 B_2 \rightarrow ^2 B_1$
		365	27.397	9.382	Transferencia de carga
		312 (h)	32.051	5.630	Transferencia de carga
		254	39.370	47.955	Intraligando
$(C_9 H_6 NO)_2 Mo_2 O_4$	DMSO	730	13.698	354	$^2 B_2 \rightarrow ^2 E(I)$
		365	27.397	10.064	Transferencia de carga
		312 (h)	32.051	5.984	Transferencia de carga
		258	38.760	44.064	Intraligando
$(C_9 H_7 NOH)_2 (MOOCl_5)$	HCl 1.0M	710	14.085	19	$^2 B_2 \rightarrow ^2 E(I)$
		440 (h)	22.727	26	$^2 B_2 \rightarrow ^2 B_1$
		365	27.397	5.161	Transferencia de carga
		319	31.348	7.269	Transferencia de carga
		309	32.362	7.560	Transferencia de carga
252	39.683	126.476	Intraligando		

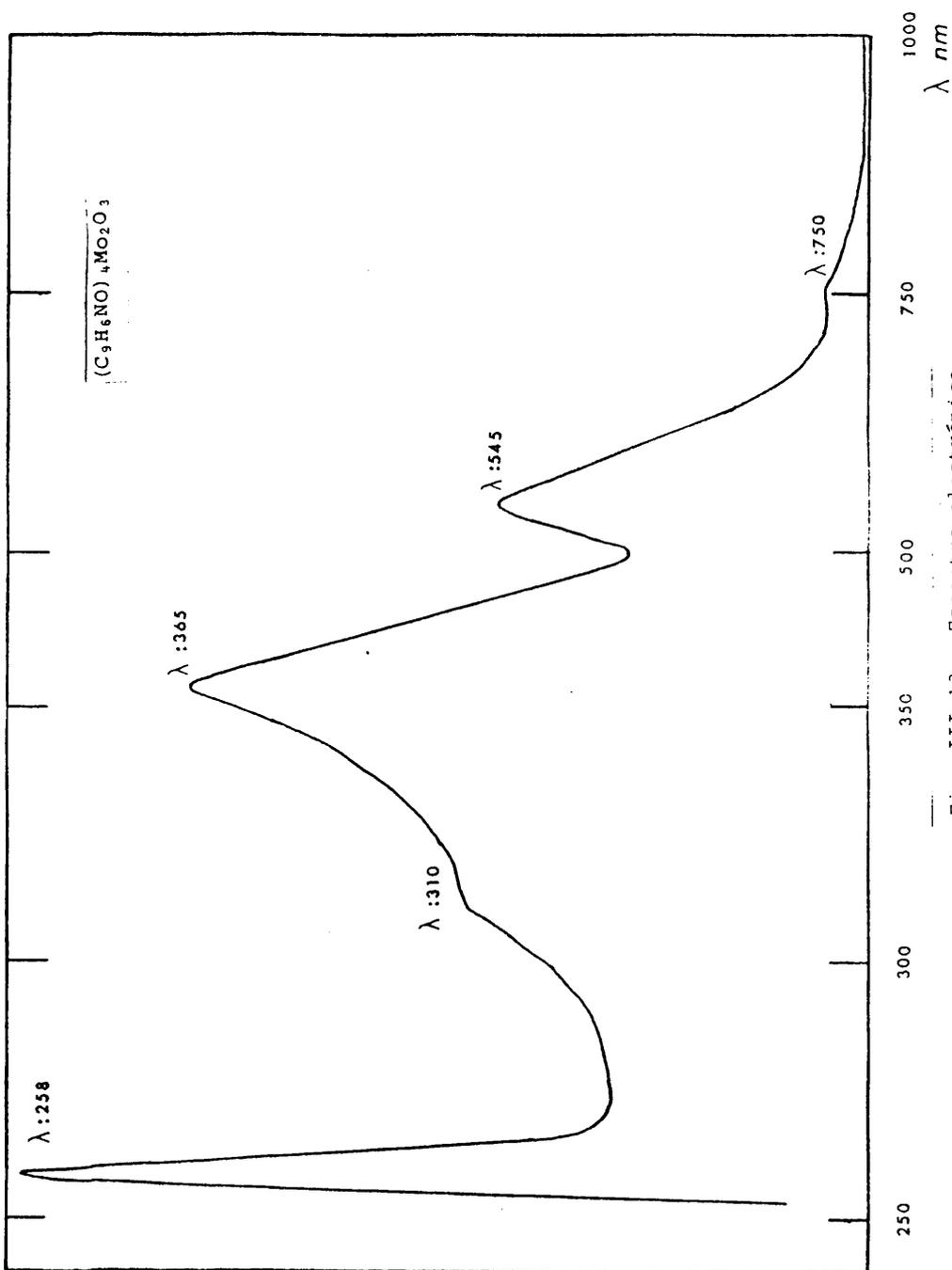


Fig. III.13.- Espectro electrónico

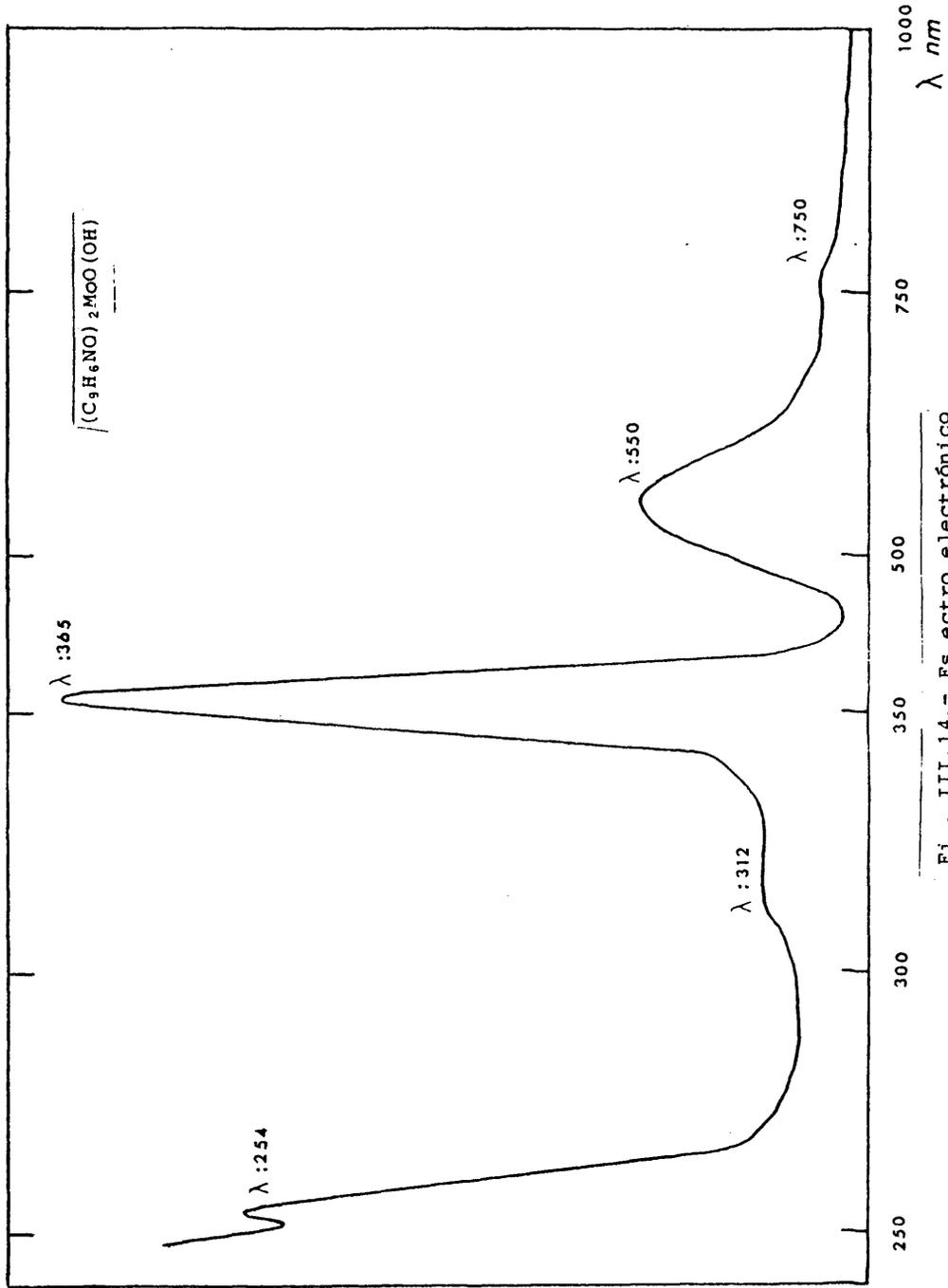


Fig. III.14.- Espectro electrónico.

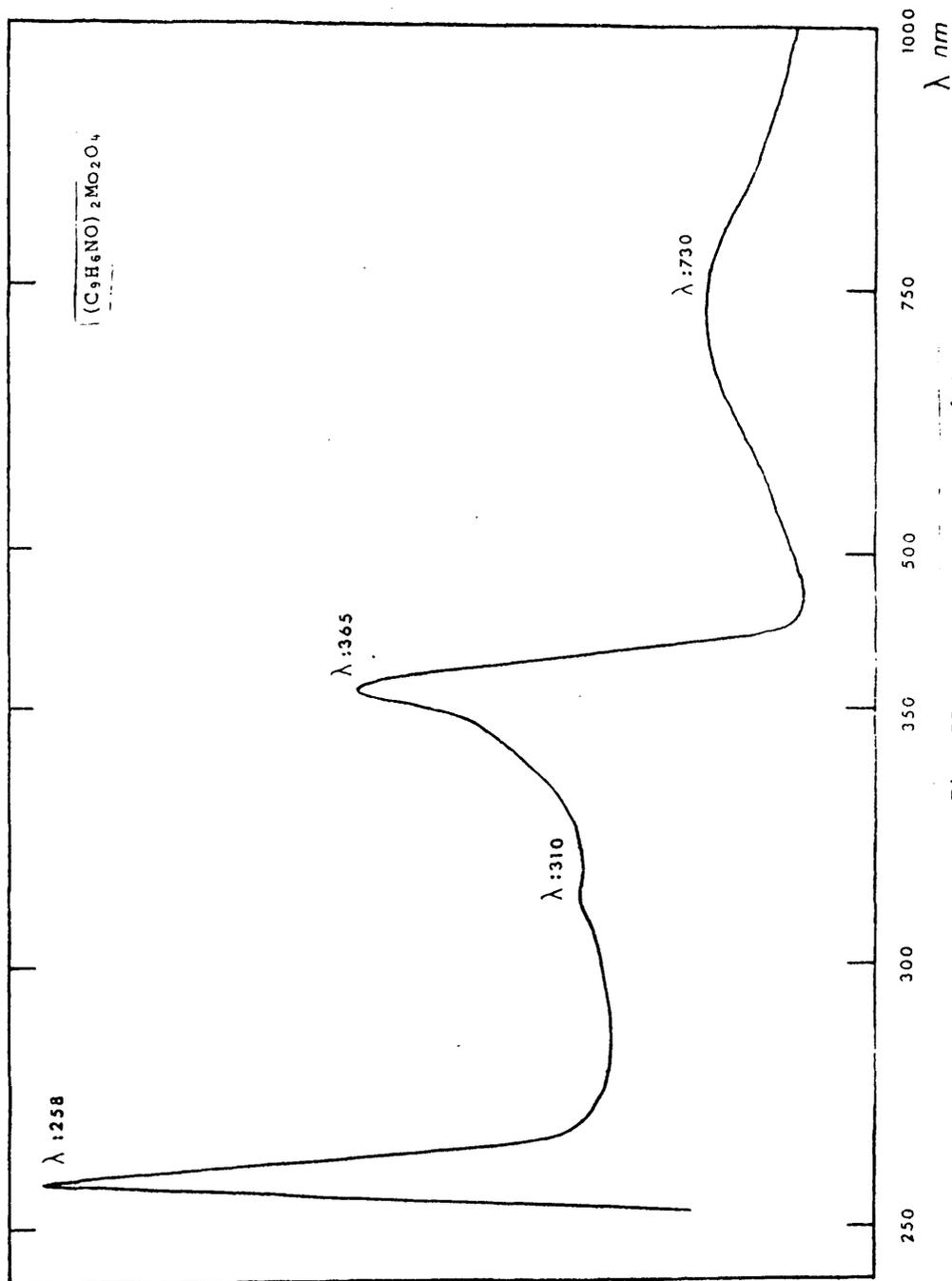


Fig. III.15.- Espectro electrónico

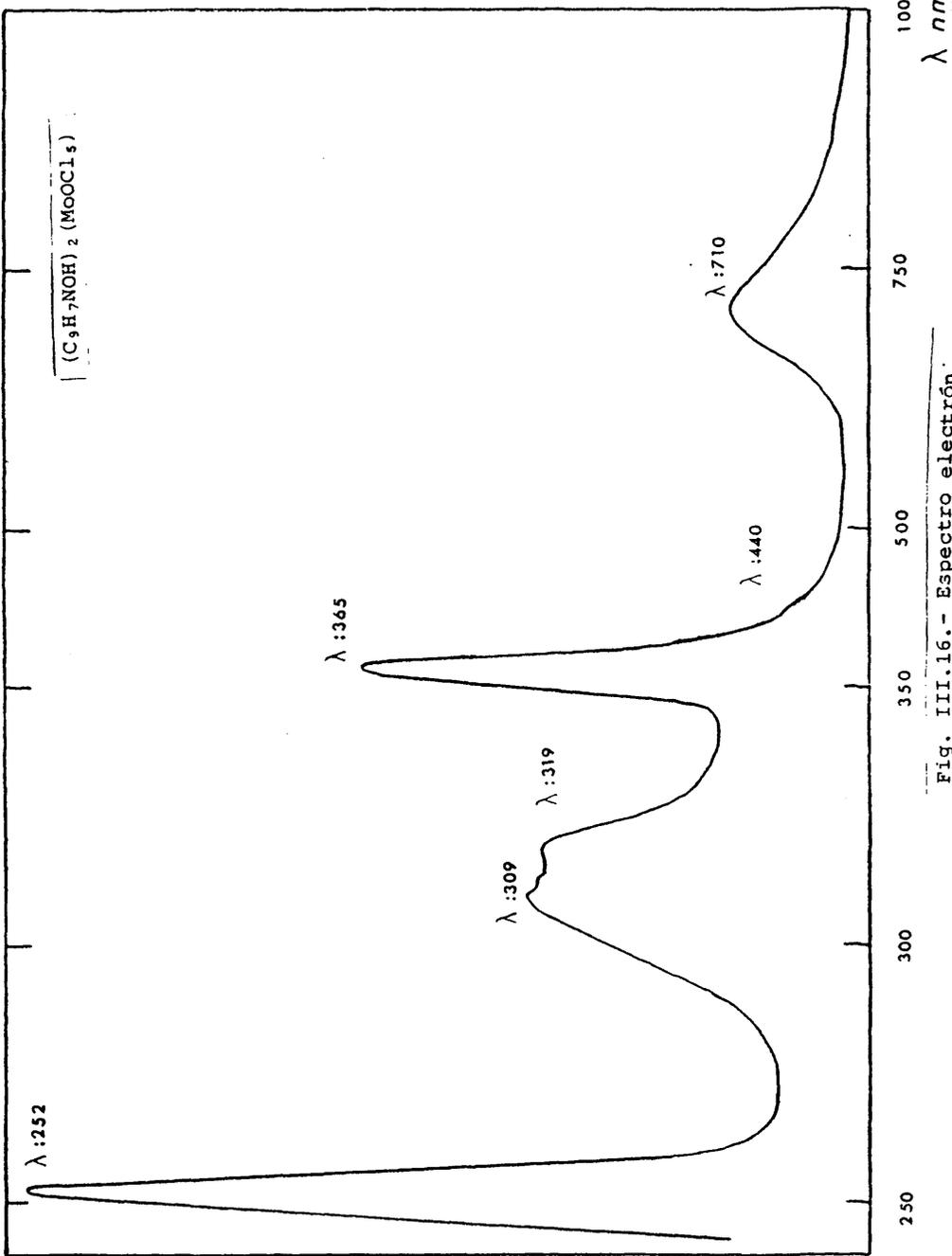


Fig. III.16.- Espectro electrón.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla III-5. Los corres
pondientes termogramas se muestran en las figuras III-17 a III-20.

DISCUSION DE RESULTADOS.

La reacción de la oxina con Mo(VI) como $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduce a $\text{pH}=5$ a la formación, después de la reducción con ditionito, de espe
cies dimeras de Mo(V) con estequiometría 2:1, mientras que si opera
mos a $\text{pH}=2$, se obtiene la especie dímera de estequiometría 1:1.

Ahora bien, si partimos de Mo(V) en forma de $\text{MoO}(\text{OH})_3$ ó MoCl_5 ,
y operamos también a $\text{pH}=5$, se obtiene la forma monómera de estequio
metría 2:1.

Sin embargo, al tratar Mo(V) como $\text{MoO}(\text{OH})_3$ ó MoCl_5 a $\text{pH}=2$, lo
que precipita es la sal de Mo(V) derivada del anión $(\text{MoOCl}_5)^{2-}$.

El complejo de estequiometría 2:1 y fórmula asignada $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$
 Mo_2O_3 , presenta un valor del momento magnético de 0,49 MB según las
medidas efectuadas de susceptibilidades magnéticas, valor excesiva-
mente bajo para corresponder a un electrón desapareado, por lo que
le asignamos una estructura dímera con acoplamiento de spines a tra-
vés del átomo de oxígeno, tal como ocurre en otros compuestos de mo-
libdeno (V) con enlace puente Mo-O-Mo (9).

Por otra parte, en el espectro I.R., de este complejo aparece
una banda a 405 cm^{-1} , la cual atribuimos a la vibración de tensión si
métrica de un enlace Mo-O-Mo, como sucede en otros compuestos estudia
dos por nosotros (64), y que no se manifiesta en el espectro del li-
gando. La banda de vibración antisimétrica que corresponde a este en
lace, se manifiesta a 762 cm^{-1} .

Así pues, atribuimos una estructura dímera, con un enlace puen-
te, Mo-O-Mo a este compuesto, con acoplamiento de spines por el átomo
de oxígeno puente, lo cual justifica el bajo valor del momento magné

TABLA III-5

Compuesto	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (% cal)	$\Delta P/P$ (% exp)	Fase identificada
$(C_9H_6NO)_4Mo_2O_3$	305-805°	Exotérmico	64,71	64,97	MoO ₃
$(C_9H_6NO)_2MoO(OH)$	125-170°	Endotérmico	2,16	2,02	$(C_9H_6NO)_4Mo_2O_3$
	265-800°	Exotérmico	64,71	64,62	MoO ₃
$(C_9H_6NO)_2Mo_2O_4$	310-770°	Exotérmico	47,06	47,44	MoO ₃
$(C_9H_7NOH)_2(MoOCl_5)$	60-90°	Endotérmico	6,30	6,41	$(MoOCl_4) \cdot (C_9H_7NOH) \cdot (C_9H_7NO)$
	90-150°	Endotérmico	6,72	6,65	$MoOCl_3 \cdot 2(C_9H_7NO)$
	160-750°	Endo. y exo.	71,68	71,43	MoO ₃

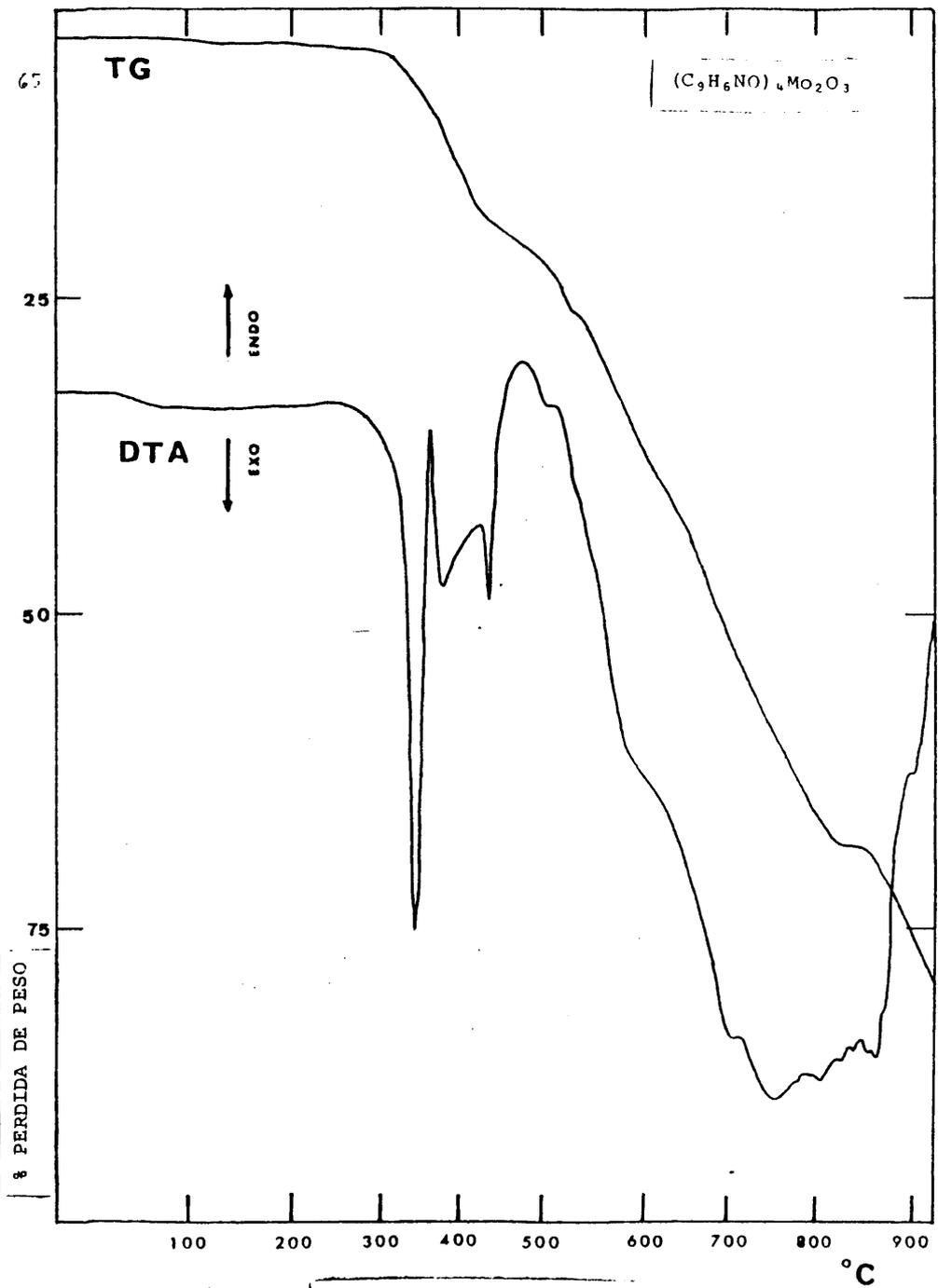


Fig. III.17.- ATD y TG

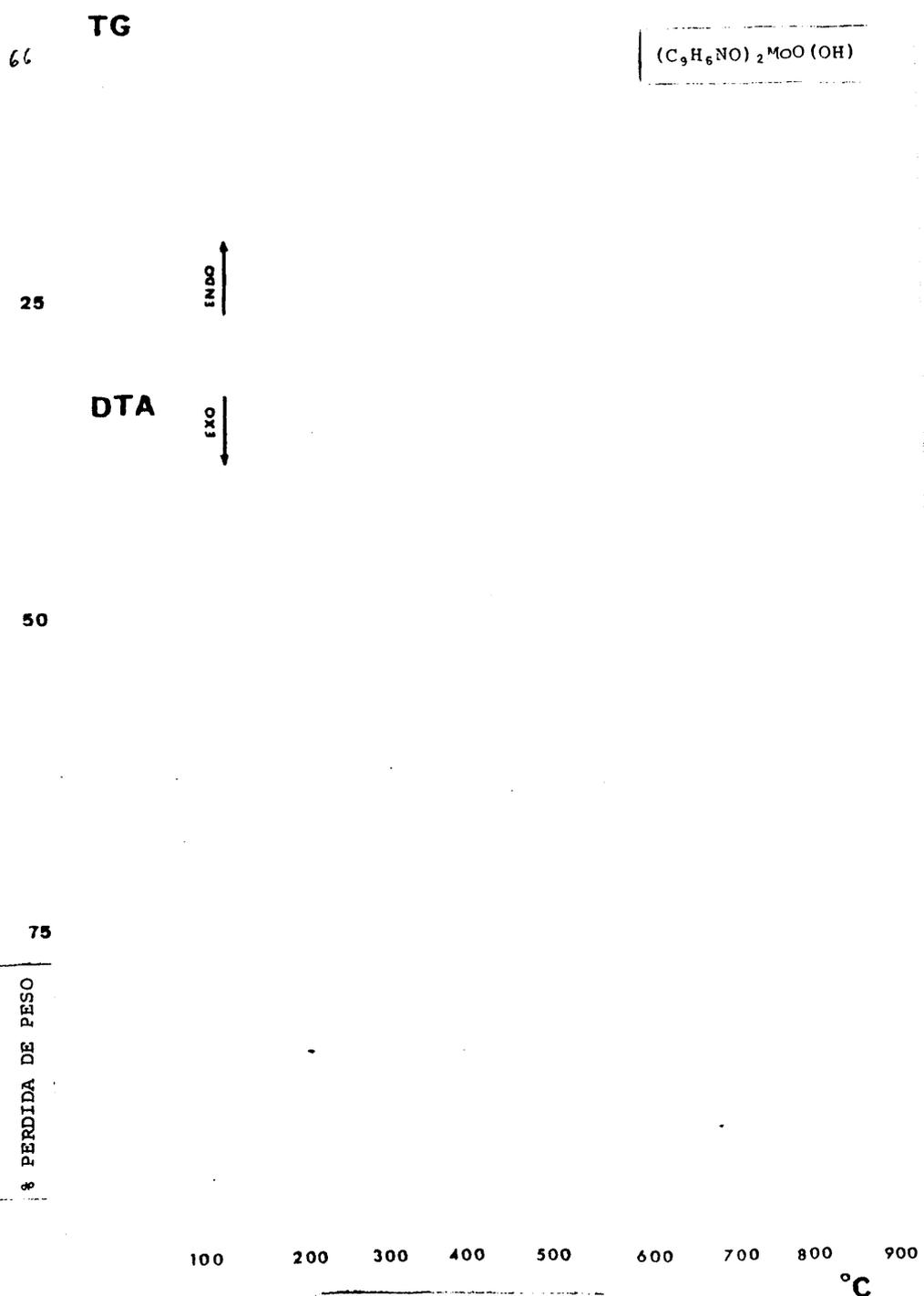


Fig. III.18.- ATD y TG

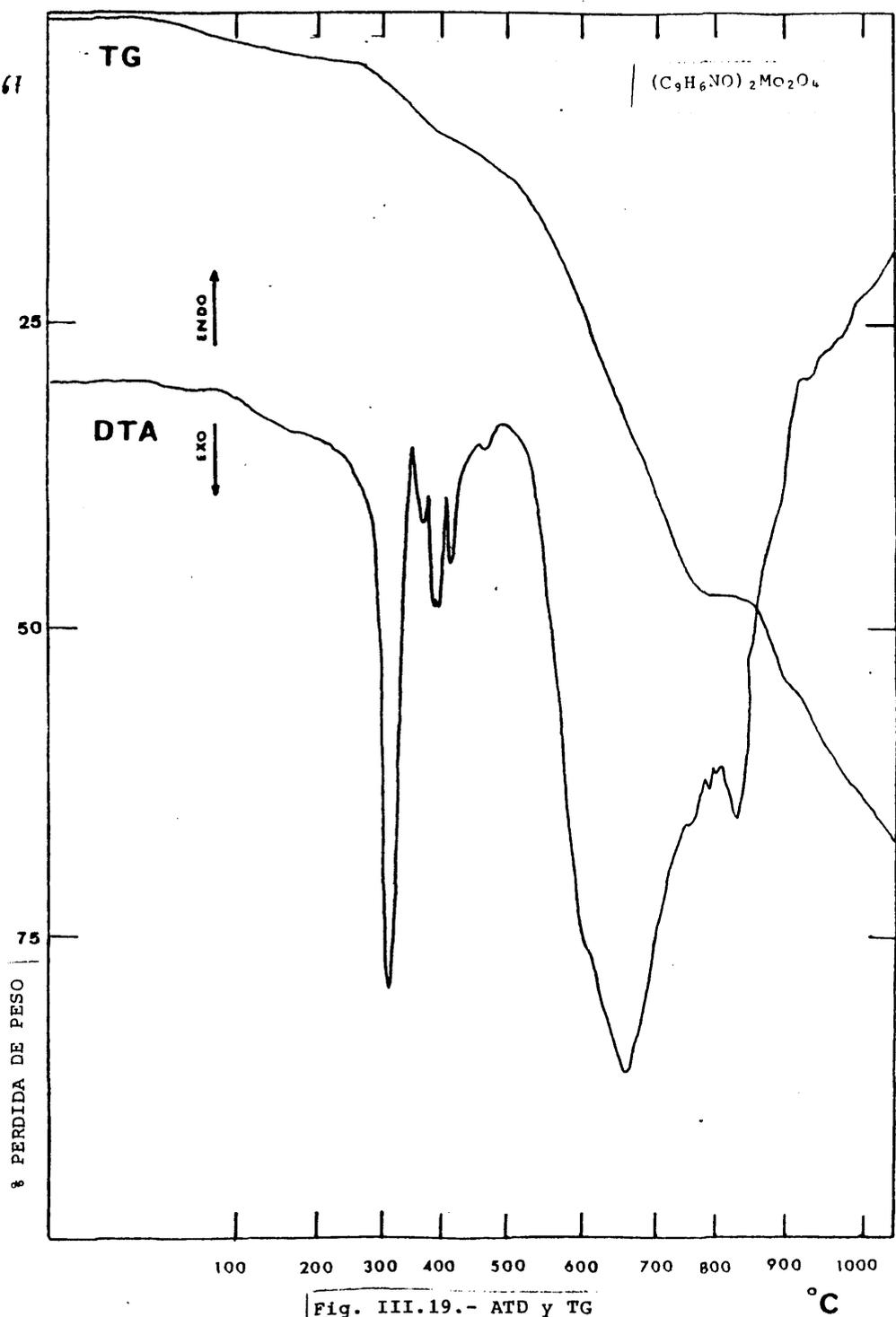


Fig. III.19.- ATD y TG

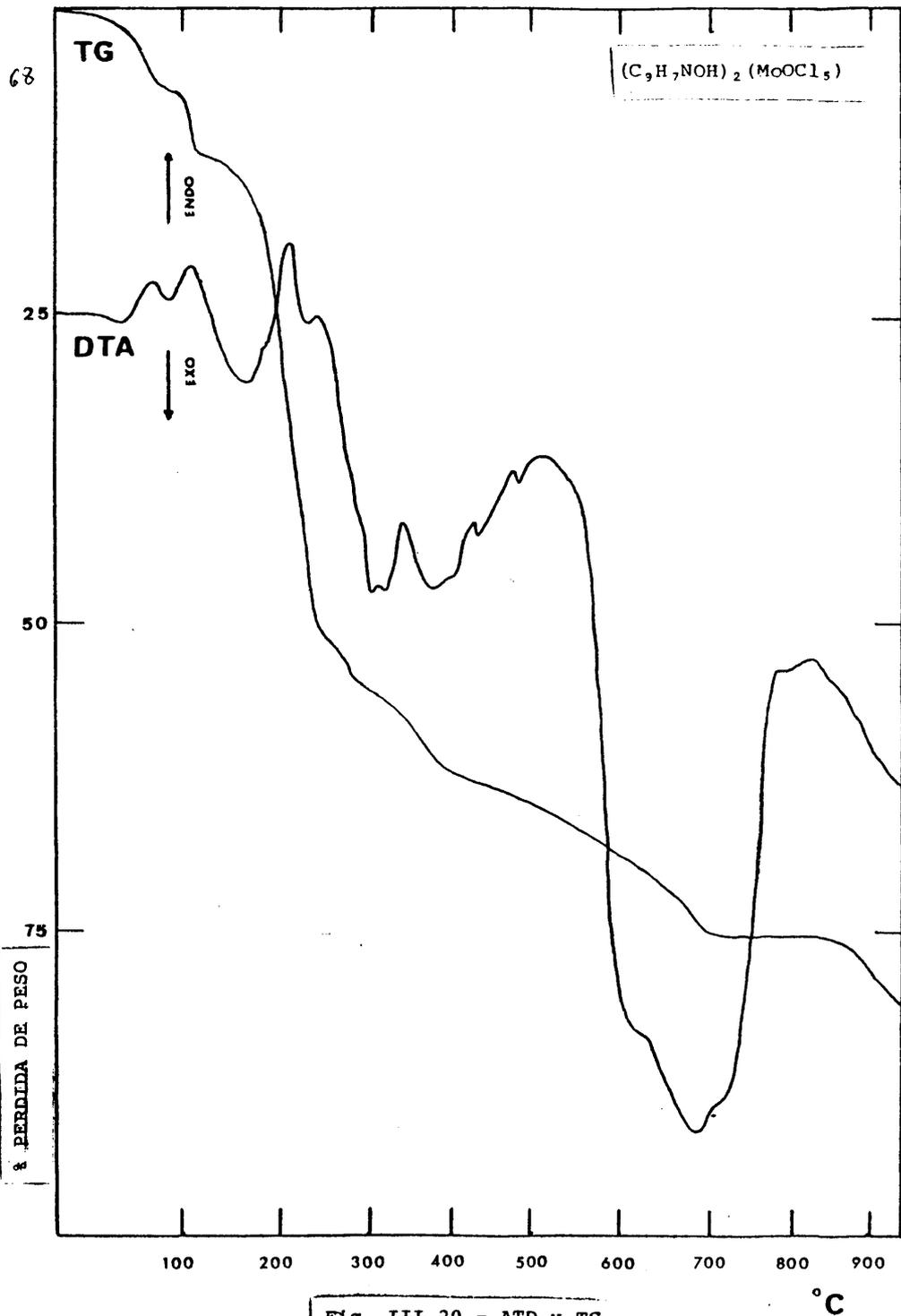


Fig. III.20.- ATD y TG

tico encontrado, y se corresponde con la presencia de la banda indicada.

En el espectro I.R., de este compuesto, se manifiesta además una banda intensa a $915-925\text{ cm}^{-1}$ desdoblada, que asignamos a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O, y que según Cotton y col. (3) es suficiente para atribuir una disposición cis a dos enlaces Mo=O, en el caso de formas dímeras.

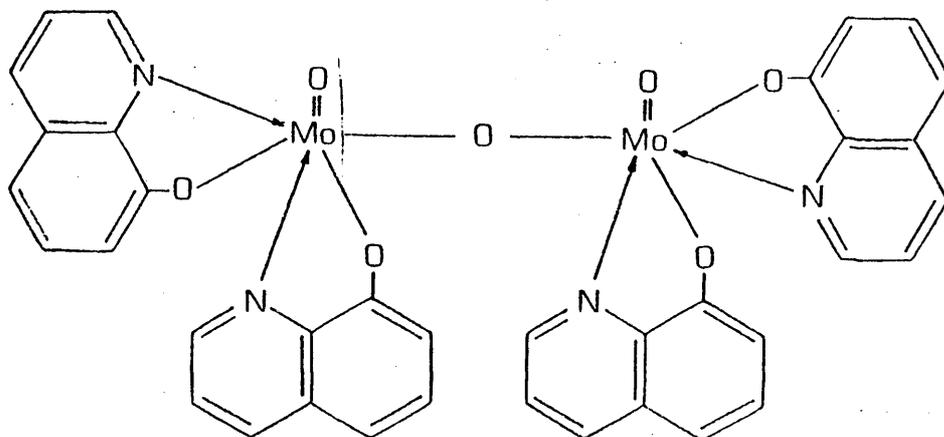
Los datos analíticos por su parte, se corresponden con la formulación y estequiometría asignados anteriormente.

Igualmente, por el ATD y TG, se deduce la ruptura del complejo para formar MoO₃, y la variación de peso encontrada, coincide con la calculada para la fórmula asignada.

En el espectro electrónico en zona visible de este compuesto, se manifiesta un hombro a 750 nm y una banda a 545 nm, que según el diagrama de Ballhausen-Gray (43) corresponden a transiciones ${}^2B_2 + {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 + {}^2B_1$, con lo cual se puede afirmar que el complejo es hexacoordinado, y que presenta una posible estructura octaédrica; distorsionada, lo que es compatible con la formulación indicada anteriormente.

En la zona ultravioleta, presenta tres transiciones; una banda a 365 nm y un hombro a 310 nm que son debidas a transferencias de carga del ligando al metal, y por último una banda a 258 nm debidas a transiciones intraligando.

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



En la reacción del $\text{MoO}(\text{OH})_3$ con oxina a $\text{pH}=5$, obtenemos -- también un compuesto de estequiometría 2:1, pero de fórmula asignada $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$, que se corresponde con los datos analíticos -- obtenidos.

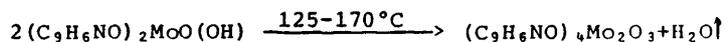
Este compuesto, presenta un valor del momento magnético de $-1,76 \text{ MB}$, lo que corresponde a un electrón desapareado, y por lo tanto, se le puede asignar una estructura monómera de $\text{Mo}(\text{V})$.

En el espectro I.R., de este complejo se manifiesta una banda a 290 cm^{-1} que la atribuimos a la vibración del enlace $\text{Mo}-\text{OH}$.

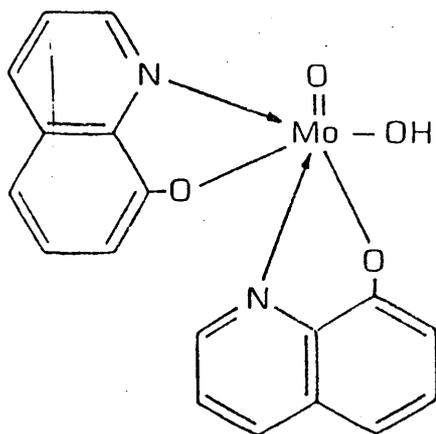
Por otra parte, una banda que se registra, a parecidas frecuencias que en el caso anterior (925 cm^{-1}), en el espectro I.R. de este compuesto, la atribuimos igualmente, a la banda de vibración simétrica del enlace $\text{Mo}=\text{O}$.

El espectro electrónico, tanto en zona visible como ultravioleta, presenta las mismas bandas que el compuesto dímico anteriormente indicado, por lo que resultaría ser también hexacoordinado y con una posible estructura octaédrica distorsionada.

La similitud de bandas en el espectro I.R. y electrónico de estos dos compuestos es lógica, ya que el último de ellos es el monómero del primero y en el registro del ATD y TG, en el intervalo de 125-170°C, se pierde una molécula de agua entre dos moléculas del monómero, formándose el complejo dímico, según la reacción:



Basándose en los datos analíticos y espectroscópicos, la estructura que asignamos a este complejo es:

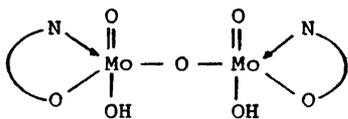


Cuando hacemos reaccionar oxina con molibdato sódico a pH=2, después de la conveniente reducción con ditionito, obtenemos un compuesto de estequiometría 1:1, al cual le asignamos una fórmula $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$.

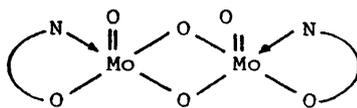
Este compuesto, presenta un valor del momento magnético de 0,18 MB, lo que nos hace presumir una estructura dímica de Mo(V) con acoplamiento de spines, igual que en el primer compuesto estudiado.

El espectro I.R. de este compuesto, presenta idénticas bandas al complejo dímero (oxina)₂Mo₂O₃ de estequiometría 2:1, con lo ---cual, se puede asignar una disposición cis de dos enlaces Mo=O por la banda que se manifiesta a 915-925 cm⁻¹, y un puente con enlace Mo-O, por las bandas que aquí se registran a 400 cm⁻¹ y a 758 cm⁻¹. Sin embargo, este puente no vá a ser de un sólo átomo de oxígeno, sino que es doble, como después discutiremos.

Los datos analíticos pueden corresponder a dos tipos de estructuras diferentes, no diferenciables entre sí por los resultados del análisis, ni tampoco por espectroscopía I.R., pues las bandas debidas a la vibración del enlace OH, se ven ocluidas por las bandas debidas a la humedad.



-I-



-II-

La primera, con un puente monoxo y que parece identificarse - por la aparición de la banda de vibración simétrica a 400 cm⁻¹ y de la antisimétrica a 758 cm⁻¹, y la segunda con un puente dioxo, que es la que en definitiva asignamos. La confirmación de la segunda es estructura, la hemos obtenido mediante la realización del espectro de masas de este compuesto, y en el cual el pico del Peso molecular - registrado, corresponde a una relación m/e=544 que es el correspondiente a la estructura II. Los principales picos registrados se incluyen en la Tabla III-6.

Los picos mas abundantes, son los correspondientes a los iones que presentan un valor de m/e=415; 271 y 144. El pico que aparece a m/e=415 es debido a la pérdida de quinoleína.

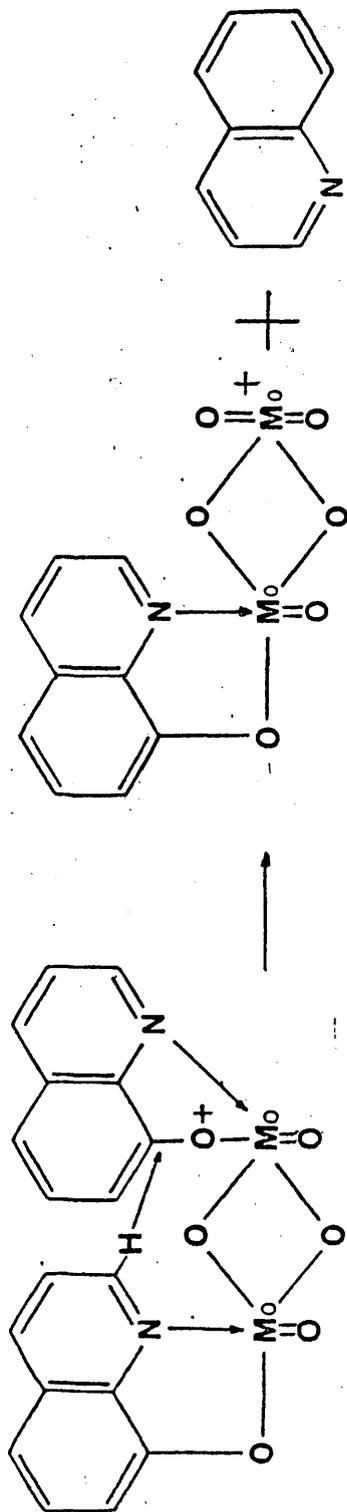


Fig. III-21.- Espectro de masas de $(C_9H_6NO)_2Mo_2O_4$.

TABLA III.6

Ión	m/e
{ (C ₉ H ₆ NO) ₂ Mo ₂ O ₄ } ⁺	544
{ (C ₉ H ₅ NO ₂ Mo ₂ O ₄) ⁺	415
{ (C ₉ H ₆ NO)Mo ₂ O ₄ } ⁺	400
{ (C ₉ H ₅ N)Mo ₂ O ₄ } ⁺	383
{ C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O } ⁺	271
{ Mo ₂ O ₄ } ⁺	256
{ C ₁₇ H ₁₁ N ₂ } ⁺	243
{ C ₁₇ H ₁₀ N ₂ } ⁺	242
{ C ₉ H ₇ NO } ⁺	145
{ C ₉ H ₆ NO } ⁺	144
Mo ⁺	96

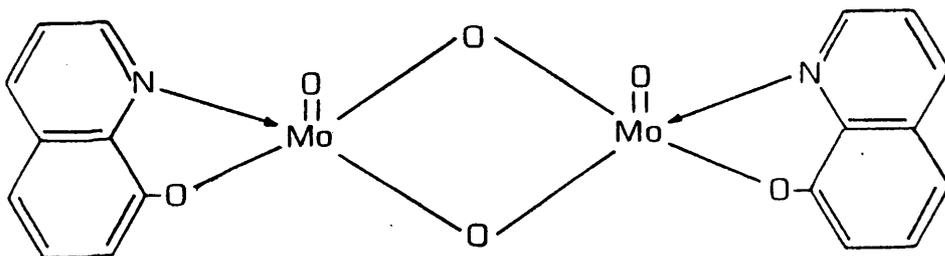
Un posible mecanismo de reacción, similar a otros que presentan los complejos de oxina (66), se representa en la fig. III-21.

Es evidente pues, que para estos complejos las bandas de vibración simétrica de los puentes Mo-O-Mo y Mo $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ Mo aparecen a idénticas frecuencias, lo que no está de acuerdo a lo indicado por Wing y Callagan (2), para otro tipo de compuestos de Mo(V).

En el caso del complejo dímero $(C_9H_6NO)_4Mo_2O_3$, de estequiometría 2:1 anteriormente indicado, no existe, otra posibilidad que la de asignar esa banda a la vibración del enlace Mo-O-Mo, pues al ser el complejo de Mo(V) hexacoordinado, no puede formarse un puente dioxo.

El espectro electrónico del complejo $(C_9H_6NO)_2Mo_2O_4$ produce una banda a 730 cm^{-1} que atribuimos a una transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, por comparación con compuestos similares de V(IV) (43), en los cuales se aplica el diagrama Gray y Hare (44), para una simetría C_{4v} , por no existir bibliografía sobre compuestos de Mo(V) con puente dioxo e índice de coordinación 5, lo cual nos indica una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por un lado de la base.

La fórmula que asignamos a este complejo es:



La reacción de Mo(V) (MoCl_5 ó $\text{MoO}(\text{OH})_3$), con el ligando, a pH =2 (HCl), conduce a la formación de $(\text{MoOCl}_5)(\text{C}_9\text{H}_7\text{NOH})_2$ y, no a un complejo de estequiometría 1:1 y monómero, como sería de esperar según el antecedente de los complejos dímeros obtenidos anteriormente.

El compuesto así preparado, es paramagnético, con un valor del momento magnético de 1,6 MB, lo que nos hace suponer la presencia de una especie monómera de Mo(V).

El espectro I.R. de este compuesto, muestra una banda intensa a $970-975\text{ cm}^{-1}$, la cual la atribuimos a la vibración de tensión del enlace $\text{Mo}=\text{O}$, como ocurre en otros complejos de Mo, y que se encuentra desplazada a mayores frecuencias que en el caso de los tres complejos anteriores; lo cual indica que la fuerza de enlace $\text{Mo}=\text{O}$, debe ser mayor en el caso de la sal que en el de los complejos obtenidos y por tanto, debe unirse con menor fuerza de enlace el Molibdeno a los átomos de Cloro, que a los átomos dadores de Nitrógeno y Oxígeno de la oxina, y conduce en este último caso a un compuesto quelato de mayor estabilidad.

Una banda que se manifiesta en el espectro I.R. de la sal a 3.000 cm^{-1} , la atribuimos a la banda de tensión del enlace N-H y aparece desplazada a mayores frecuencias que en el caso del clorhidrato de la oxina (2.940 cm^{-1}), que hemos preparado por reacción de HCl conc. y oxina.

Este desplazamiento de 60 cm^{-1} , indica claramente la formación de un enlace de Hidrógeno N-H...Cl. En la fig. III.22, representamos comparativamente los espectros I.R. de la sal y del HCl oxina, en ese rango de frecuencia.

Igualmente, se manifiesta una banda en el espectro I.R., a 320 cm^{-1} , la cual la atribuimos al enlace Mo-Cl, y se registra como una banda ancha, mientras que la banda correspondiente al enlace Mo-N, que

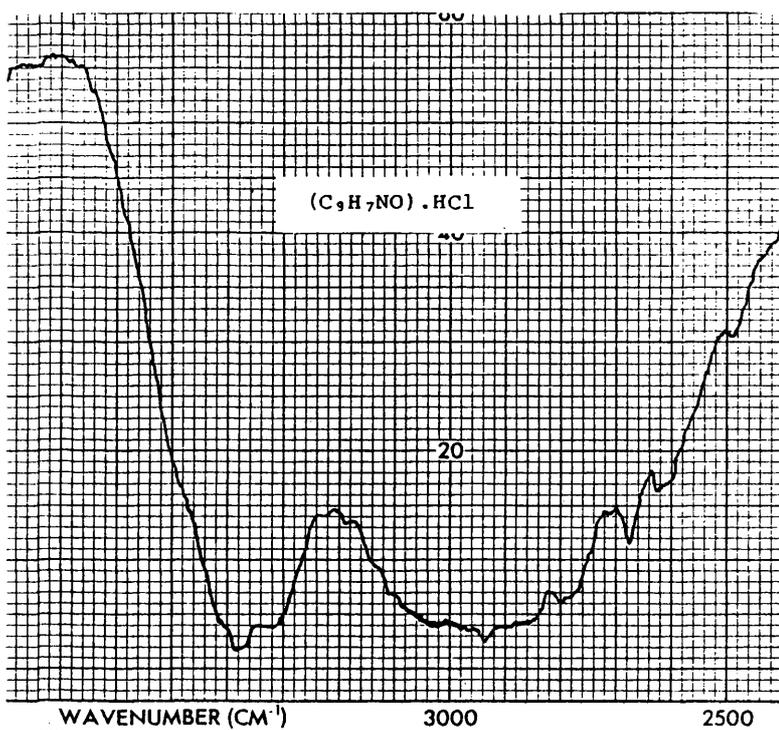
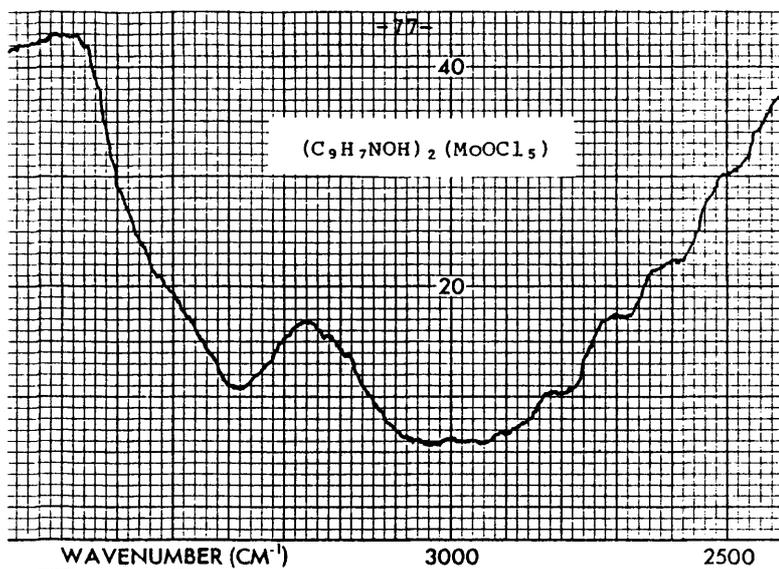


Fig. III.22.- Espectros infrarrojos.

aparece a frecuencias parecidas en los anteriores compuestos estudiados, es una banda estrecha característica y que en este caso no se registra.

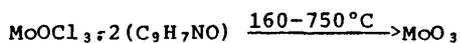
El compuesto, a diferencia de los anteriores, es soluble en agua, alcohol y disolventes polares, con hidrólisis rápida, produciendo una disolución de color marrón. Solubilidades características de los compuestos salinos.

Igualmente, es inestable al aire, hidrolizándose rápidamente en contacto con la atmósfera.

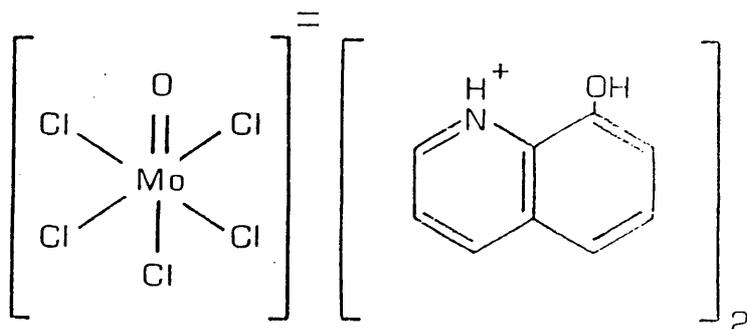
En el espectro electrónico, se registran en zona visible dos bandas a 710 y 440 (h) nm, que atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente. En zona ultravioleta, aparecen cuatro -- bandas a 365; 319; 309 y 252 nm. Las tres primeras transiciones a 365; 319 y 309 nm, las atribuimos a transferencias de carga del ligando al metal y la última a una transición intraligando, que se manifiesta en el ligando oxina a frecuencia parecida. Todas estas -- transiciones son características de una simetría C_{4v} .

En el ATD y TG, se registra una pérdida, a 60-90°C, de una molécula de HCl. Entre 90 y 150°C, se pierde otra molécula de HCl, transformándose en el complejo de coordinación $MoCl_3 \cdot 2(C_9H_7NO)$, el cual forma finalmente MoO_3 a 750°C.

El proceso total es el siguiente:



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



IV.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 2-METIL OXINA.

Se han obtenido los siguientes complejos de molibdeno (V) con
2-metil oxina:

- 1) $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 2) $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$
- 3) $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$
- 4) $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$

IV-1.- Obtenciones:

Hemos operado en condiciones análogas a las empleadas para los
complejos anteriores con oxina, para intentar la obtención de compues
tos similares, y poder ver el efecto ejercido por impedimento estérico
para el caso de la metil oxina.

IV-1.1.- $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Se disuelven 2,05 g (0,01 moles) de $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de --
agua. Se prepara otra disolución de 3,16 g (0,02 moles) de 2-metil oxi
na en 75 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Una vez fría, se añã
de ésta disolución a la anterior. La solución resultante toma un color

amarillo, a la cual se añade una disolución de 250 mg de ditionito sódico en 30 ml de agua. La disolución toma color anaranjado. Se añade gota a gota y con agitación, ácido acético glacial, hasta $\text{pH}=5$. La solución se vuelve rojiza y precipita un sólido marrón, que separamos por filtración a vacío, y se lava con una mezcla agua-etanol (50%) a ebullición, repetidas veces.

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

Rendimiento: 3 g.

IV-1.2.- $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$:

Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de MoCl_5 en 20 ml de agua, hidrolizándose instantáneamente y obteniéndose una solución de color marrón, a la cual se añade NH_3 concentrado hasta precipitación total. El precipitado de color marrón obtenido, identificado como $\text{MoO}(\text{OH})_3$, se filtra a vacío y se lava con agua hirviente repetidas veces. Una vez seco, se disuelve en 100 ml de ácido acético glacial, a ebullición.

Por otro lado, se prepara una disolución de 3,16 g (0,02 moles) de 2-metil oxina en 40 ml de ácido acético glacial en caliente. Se junta esta disolución con la primera, formándose una solución de color oscuro. Se concentra a ebullición, hasta que sólo restan 25 ml de la solución. Se deja enfriar, y precipita un sólido que se filtra a vacío y se lava con mezcla agua-ácido acético (1:1) a ebullición.

Se obtienen cristales de color naranja que se desecan sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 3,5 g.

IV-1.3.- (C₁₀H₈NO)₂Mo₂O₇:

Se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 50 ml de agua, se añade NaOH 2N hasta pH=10 y se calienta a ebullición durante 5 minutos.

Por otro lado, se disuelven 1,58 g (0,01 moles) de 2-metil oxina en 40 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Se juntan ambas disoluciones, y la solución final toma coloración anaranjada, a la cual se le añade una disolución de 0,3 g de ditionito sódico en 25 ml de agua. La solución cambia a color verde. Por último, se añade HCl 2N gota a gota y con agitación hasta pH=2, obteniéndose un precipitado de color verdoso, que se separa por filtración a vacío.

Se lava el sólido obtenido, con una mezcla de 20 ml de agua y 20 ml de etanol a ebullición, y se filtra en caliente y a vacío, obteniéndose un sólido de color verde que se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 4,5 g.

IV-1.4.- (C₁₀H₈NOH)₂(MoOCl₅):

Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de MoCl₅ en 30 ml de HCl 11M obteniéndose una solución de color verde.

Por otro lado, se prepara el clorhidrato de la 2-metil oxina, disolviendo 4 g de ligando en 100 ml de HCl concentrado, calentando a ebullición 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera, durante 24 horas. Se obtiene un precipitado de color amarillo que se reprecipita en HCl. Se disuelven 3,91 g (0,02 moles) del clorhidrato en HCl 11M y se junta con la disolución de MoCl₅. Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 30 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo. Precipitan cristales de color verde esmeralda que se separan a vacío, y se guardan en desecador sobre KOH.

Rendimiento: 5 g.

IV-2.- Análisis:

Se han realizado los análisis por los métodos descritos anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV-1, dando comparativamente el obtenido por método gravimétrico y por Absorción Atómica para el metal. La recta de calibrado obtenida en este último caso, corresponde a la ecuación siguiente:

$$Y=0,01018X-0,007$$

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

El análisis potenciométrico del Cl para el compuesto $(C_{10}H_9NOH)_2$ $(MoOCl_5)$ se muestran en la figura IV-6.

IV-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 -- 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.

Con fines comparativos, se han registrado los espectros del ligando metil oxina y de su ClH, que se muestran en las figuras IV-11 y IV-12.

TABLA IV-1

Fórmula	% Calculado				% Encontrado			
	C	H	N	Mo	C	H	N	Mo
$(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3 \cdot H_2O$	53,93	3,82	6,29	21,56	53,85	3,67	6,31	21,52 (1) 22,07 (2)
$(C_{10}H_8NO)_2MoO(OH)$	53,93	3,82	6,29	21,56	53,54	3,71	6,28	21,61 (1) 23,43 (2)
$(C_{10}H_8NO)_2Mo_2O_4$	41,96	2,80	4,90	33,55	41,63	2,59	4,95	33,47 (1) 34,62 (2)
$(C_{10}H_8NOH)_2(MoOCl_5)$	39,38	3,28	4,59	29,12 15,74	39,27	3,07	4,56 29,11	15,75 (1) 16,01 (2)

(1) Método espectrofotometría Absorción Atómica.

(2) Método gravimétrico.

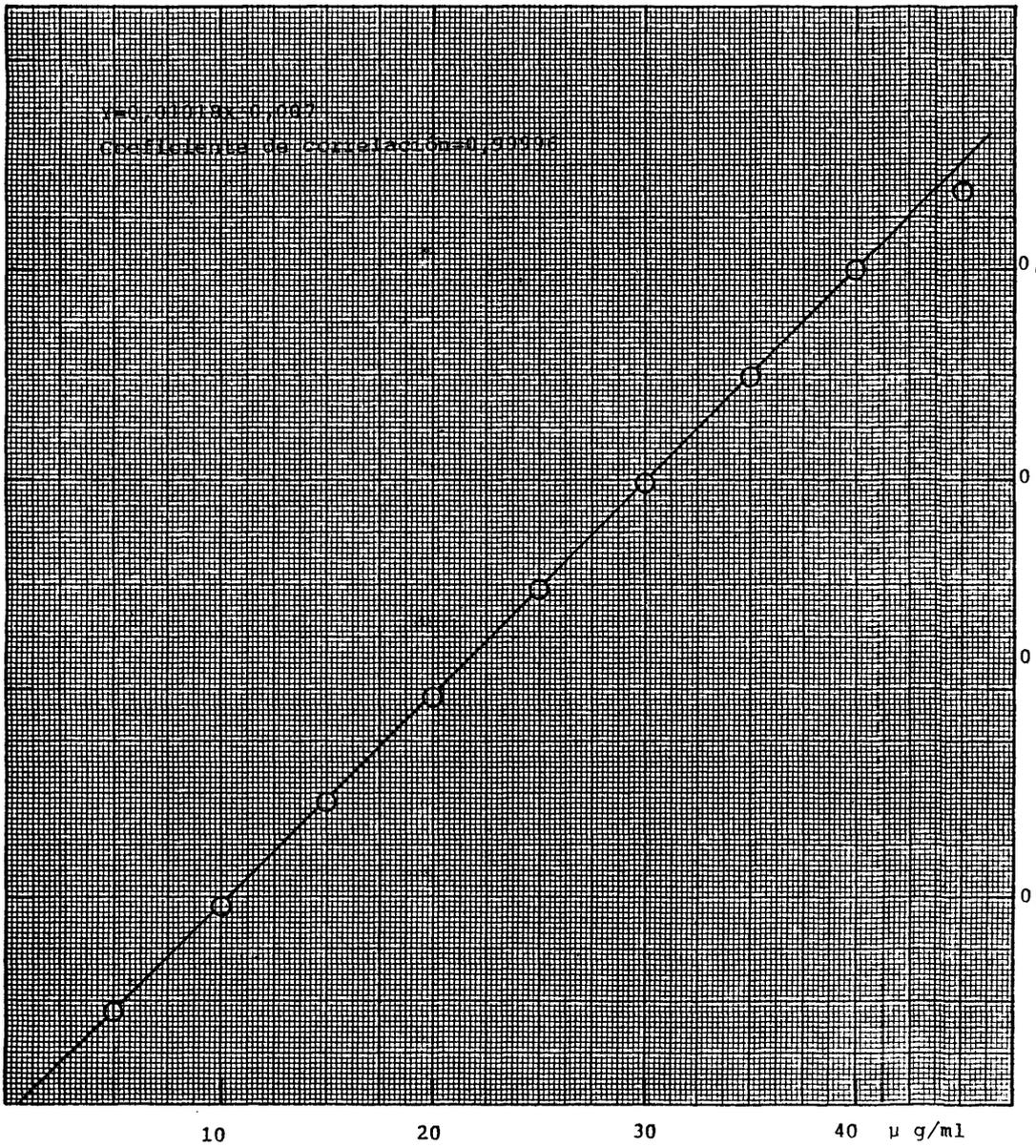


Fig. IV.1.- Recta de calibrado

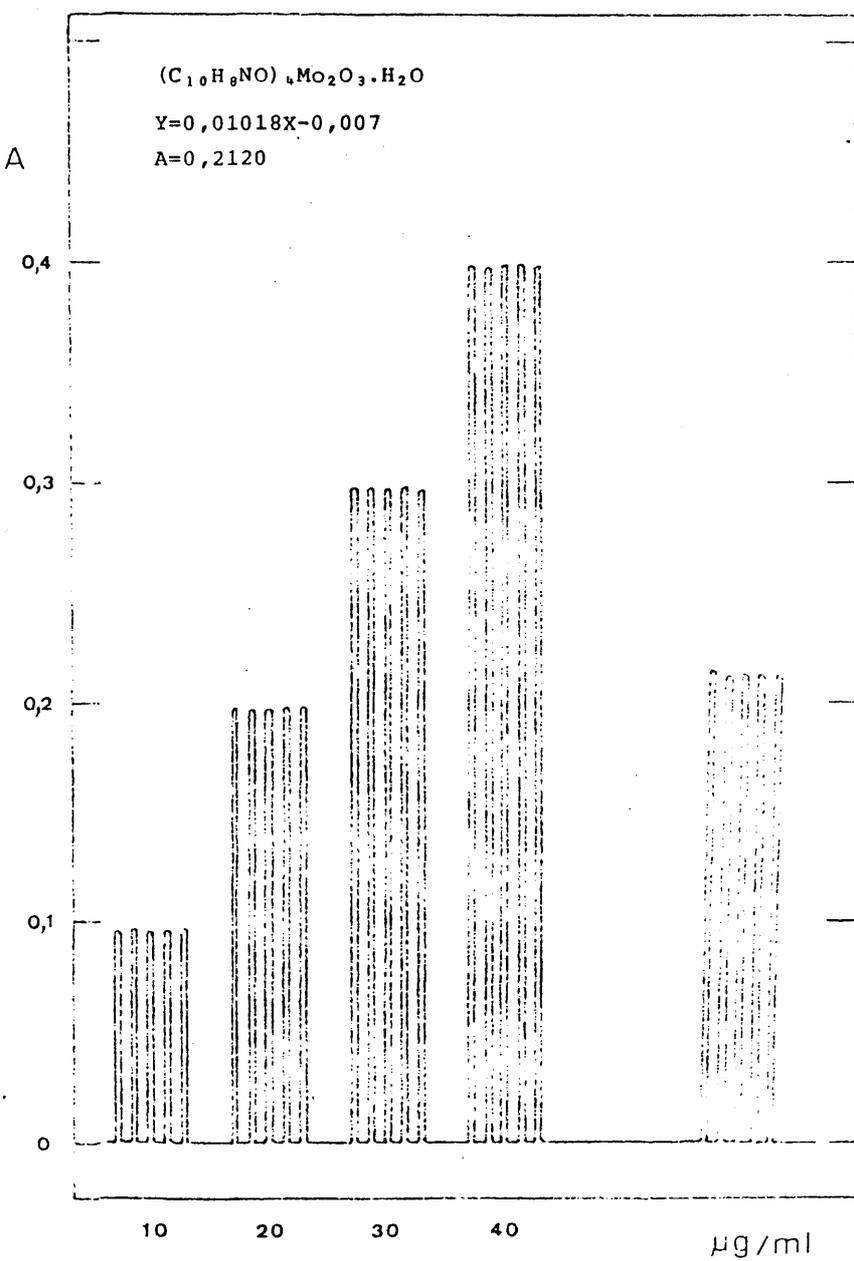


Fig. IV.2.- Análisis de Molibdeno

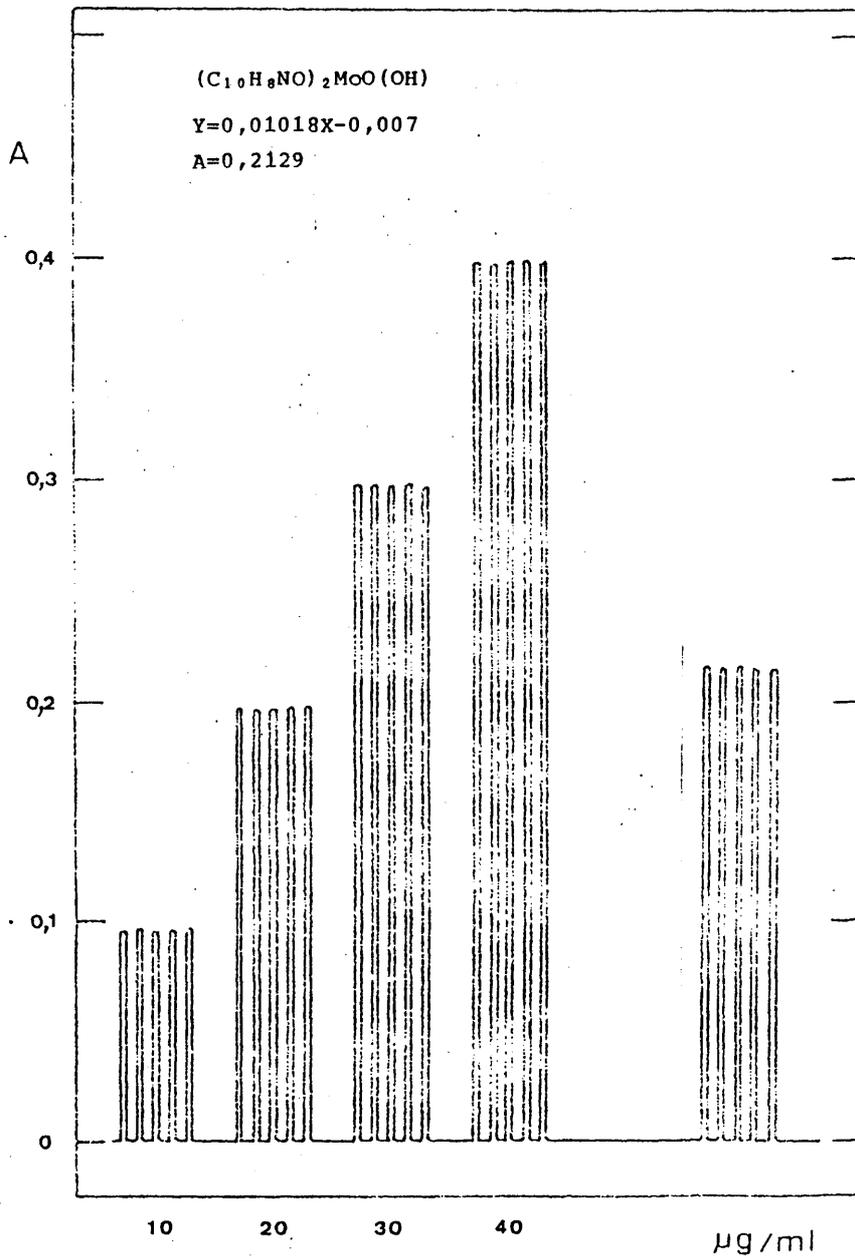


Fig. IV.3.- Análisis de Molibdeno

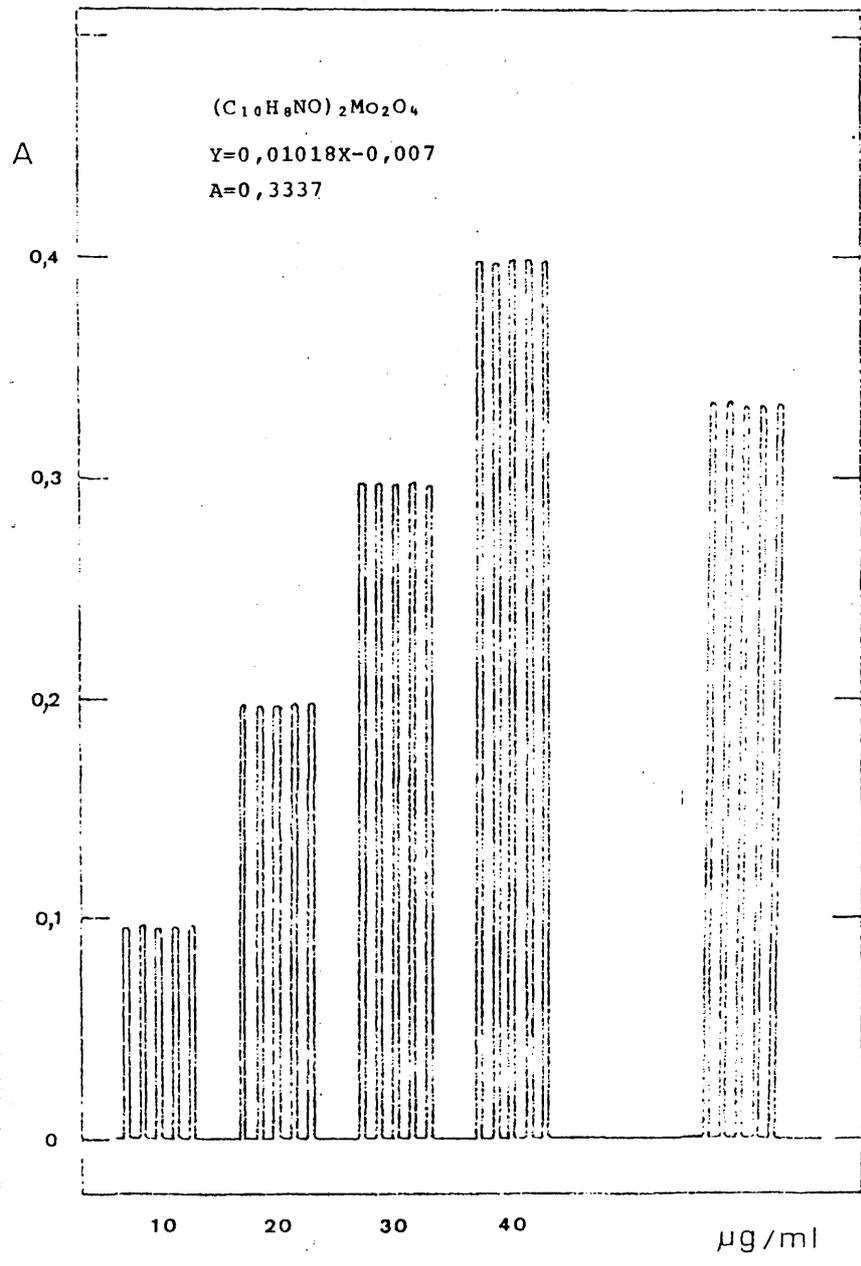


Fig. IV.4.- Análisis de Molibdeno

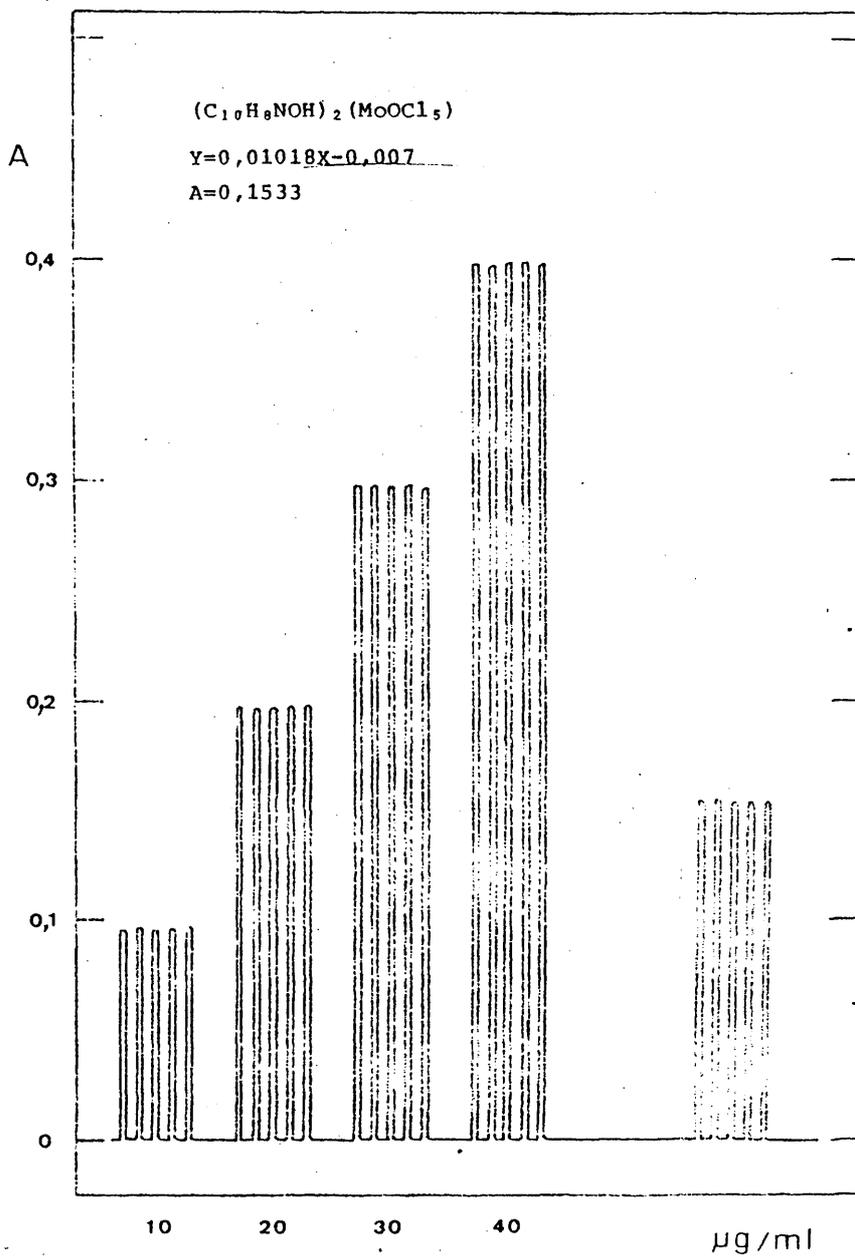
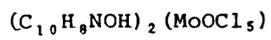


Fig. IV.5.- Análisis de Molibdeno



Muestra= 34,9 mg

Volumen= 2,95 ml

NO_3Ag 0,1 N $f=0,9709$

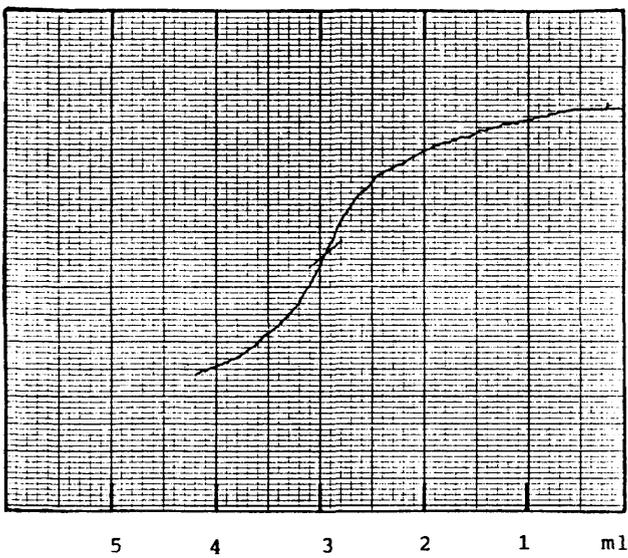


Fig. IV.6.- Análisis de Cloro

TABLA IV-2

Fórmula	T (°C)	I (A)	X · 10 ⁶ (cgs)	X _M · 10 ⁶ (cgs)	X' · 10 ⁶ (cgs)	μ*
(C ₁₀ H ₈ NO) ₄ Mo ₂ O ₃ · H ₂ O	22,5	2,0	-0,168675	-	150	231
	22,5	2,2	-0,184773	-	164	216
	22,5	2,4	-0,235182	-	209	171
(C ₁₀ H ₈ NO) ₂ MoO(OH)	21,5	2,0	2,665286	1,187	1,379	1,81
	21,5	2,2	2,459218	1,094	1,287	1,75
	21,5	2,4	2,312244	1,029	1,221	1,70
(C ₁₀ H ₈ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	21	2,0	-0,222027	-	127	65
	21	2,2	-0,279482	-	160	32
	21	2,4	-0,344184	-	197	5
(Cl ₁₀ H ₉ NOH) ₂ (MoOCl ₃)	22	2,0	1,645611	1,003	1,300	1,76
	22	2,2	1,551783	946	1,243	1,72
	22	2,4	1,432805	873	1,171	1,67

*El valor del momento magnético μ calculado por átomo de Molibdeno

Diamagnético

TABLA IV-3

	$(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3 \cdot H_2O$	$(C_{10}H_8NO)_2MoO(OH)$	$(C_{10}H_8NO)_2Mo_2O_4$	$(C_{10}H_8NOH)_2(MoOCl_5)$
ν_s Mo-O (cm^{-1})	935-945	932-945	930-945	952-985
ν_a Mo-O _P (cm^{-1})	690	—	688	—
ν_s Mo-O _P (cm^{-1})	400	—	400	—
ν_s Mo-OH (cm^{-1})	—	300	—	—
ν Mo-N (cm^{-1})	348	345	350	—
ν Mo-Cl (cm^{-1})	—	—	—	325
ν N-H ⁺ (cm^{-1})	—	—	—	3.150
ν Quelato (cm^{-1})	1.110	1.108	1.105-1.115	—

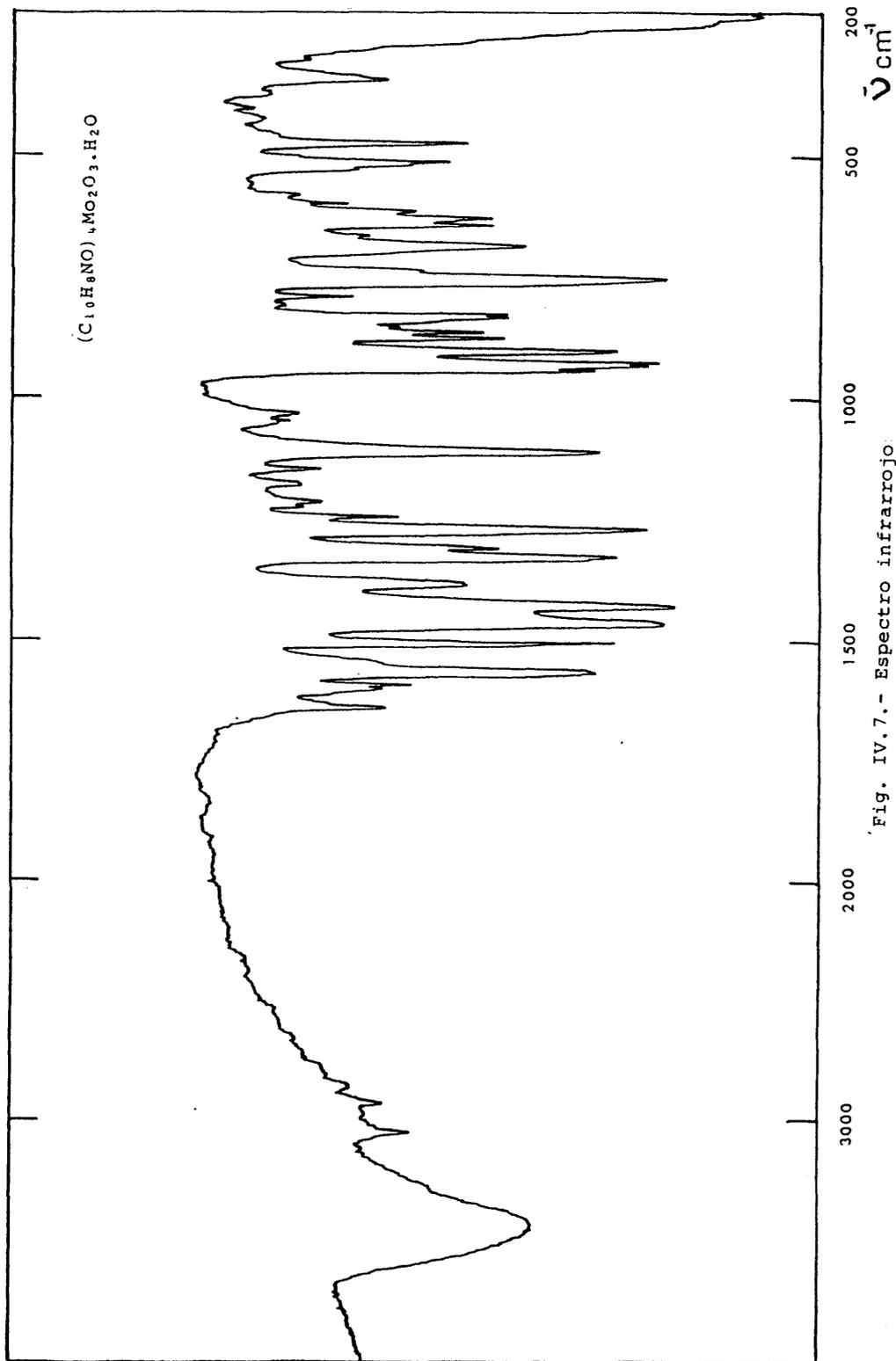


Fig. IV.7.- Espectro infrarrojo

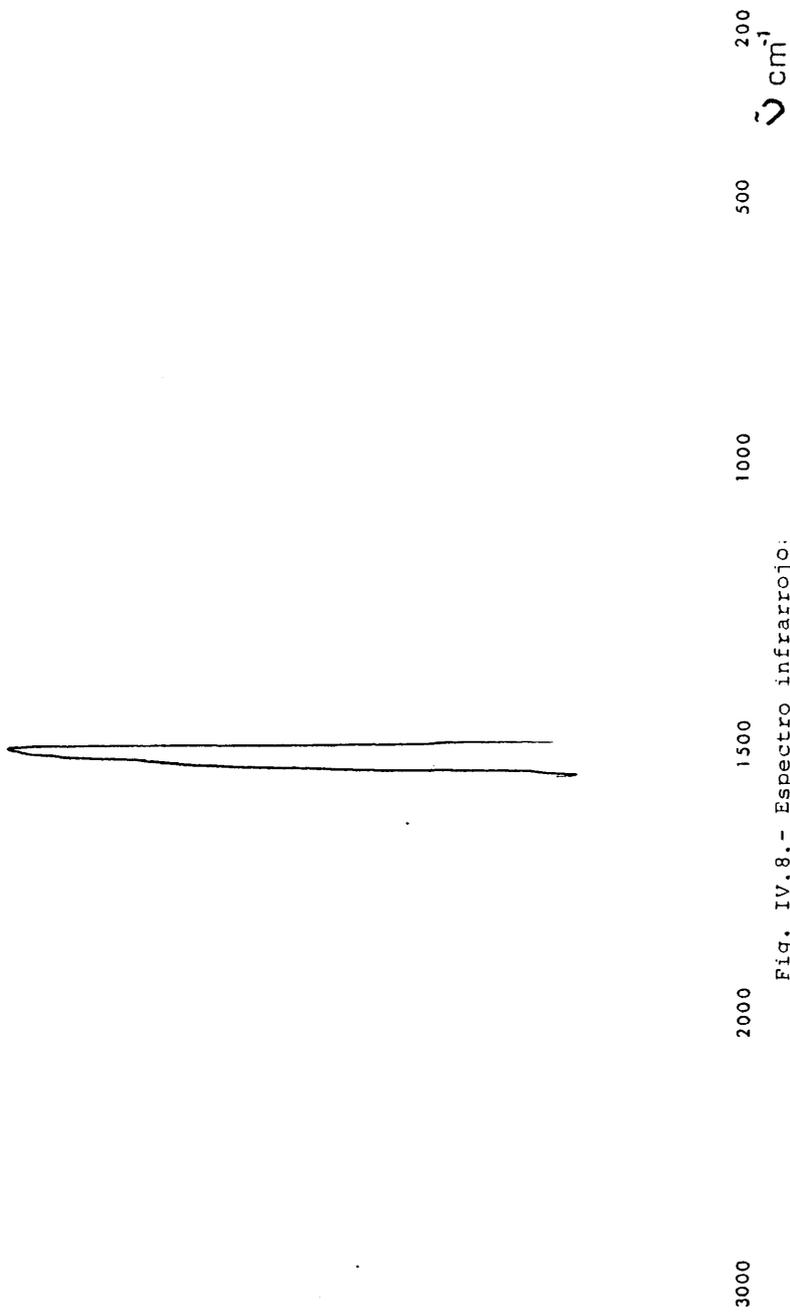
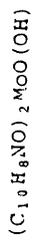
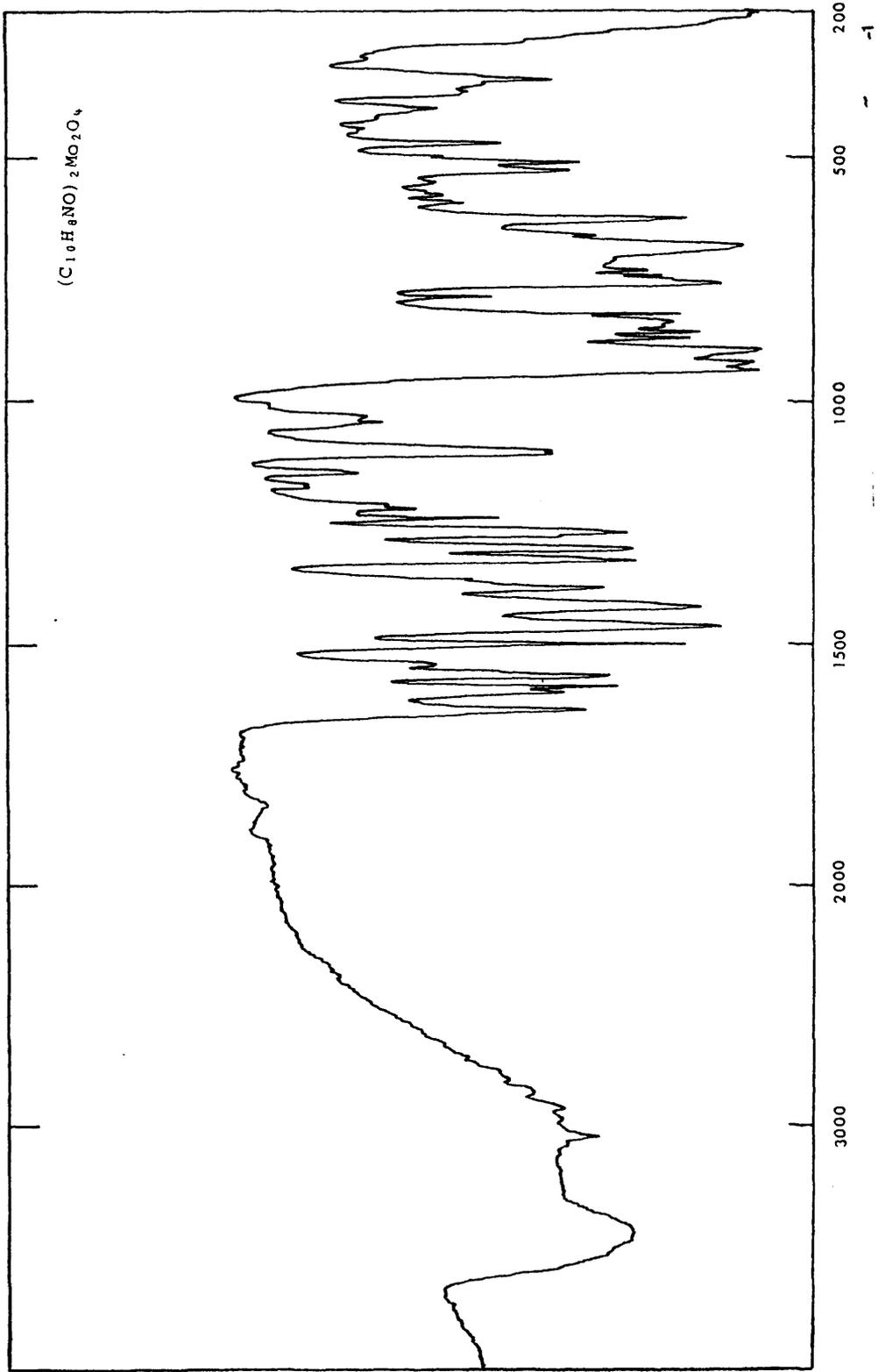


Fig. IV.8.- Espectro infrarrojo:

94



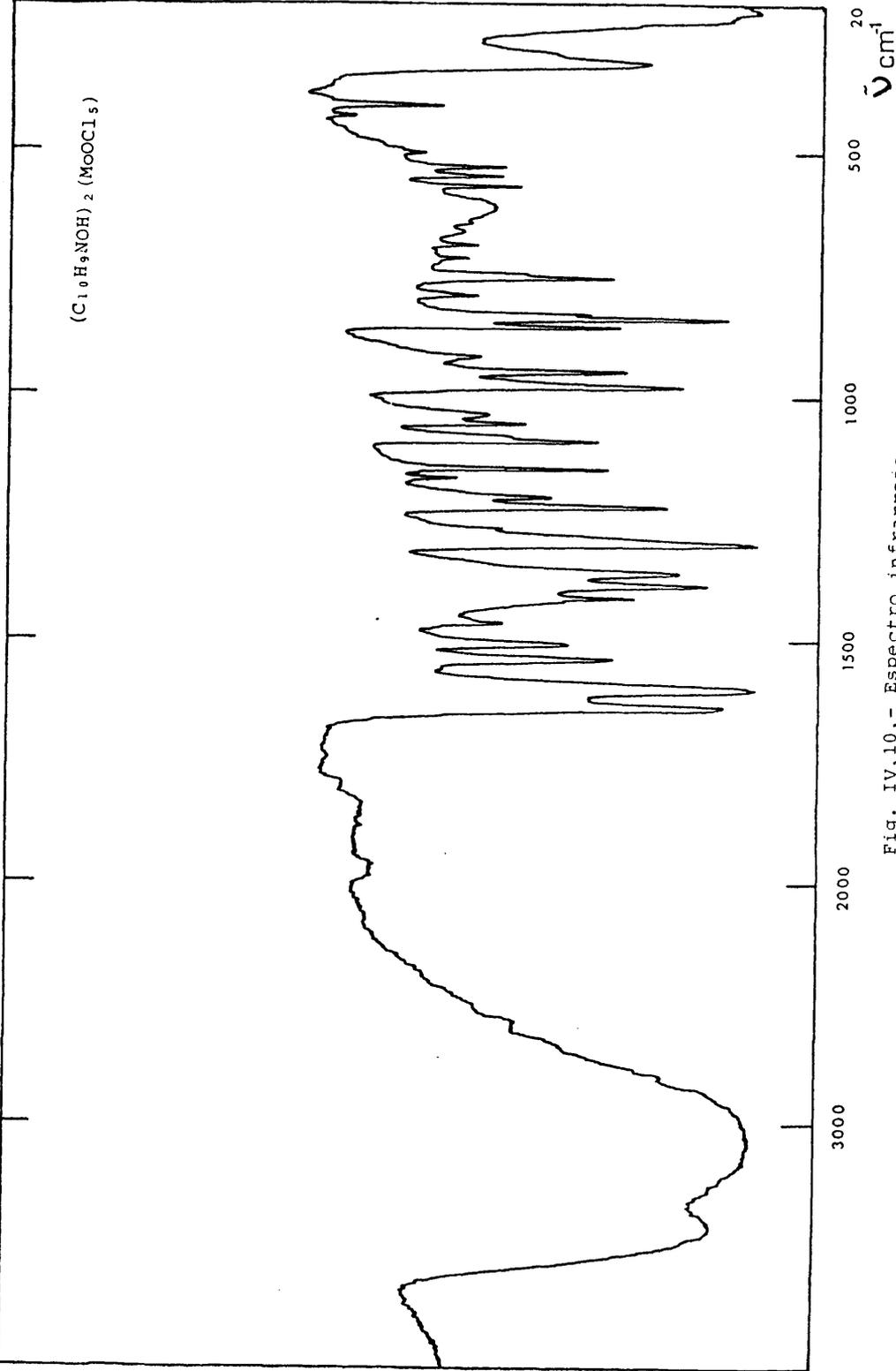


Fig. IV.10.- Espectro infrarrojo

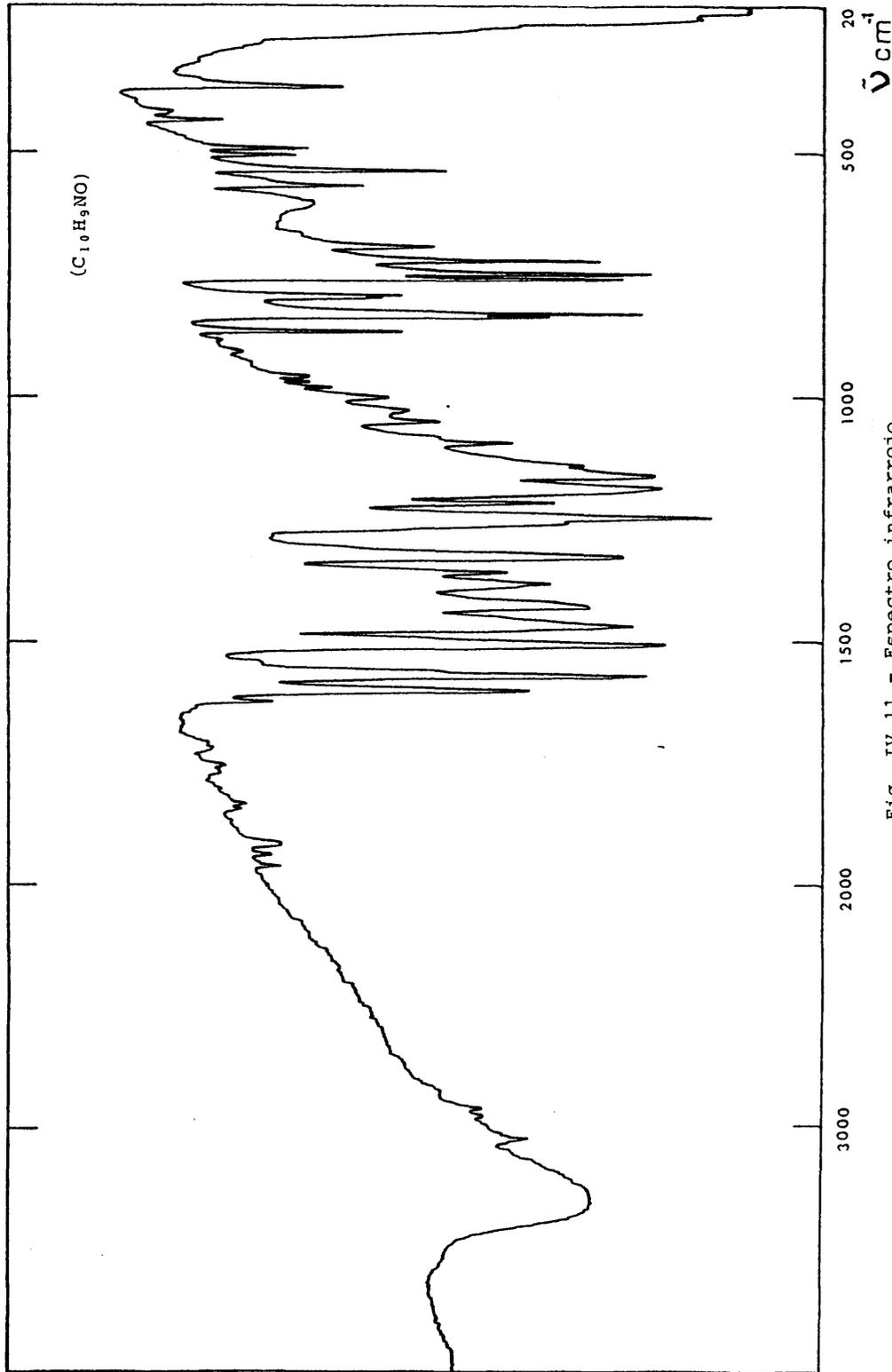


Fig. IV.11.- Espectro infrarrojo

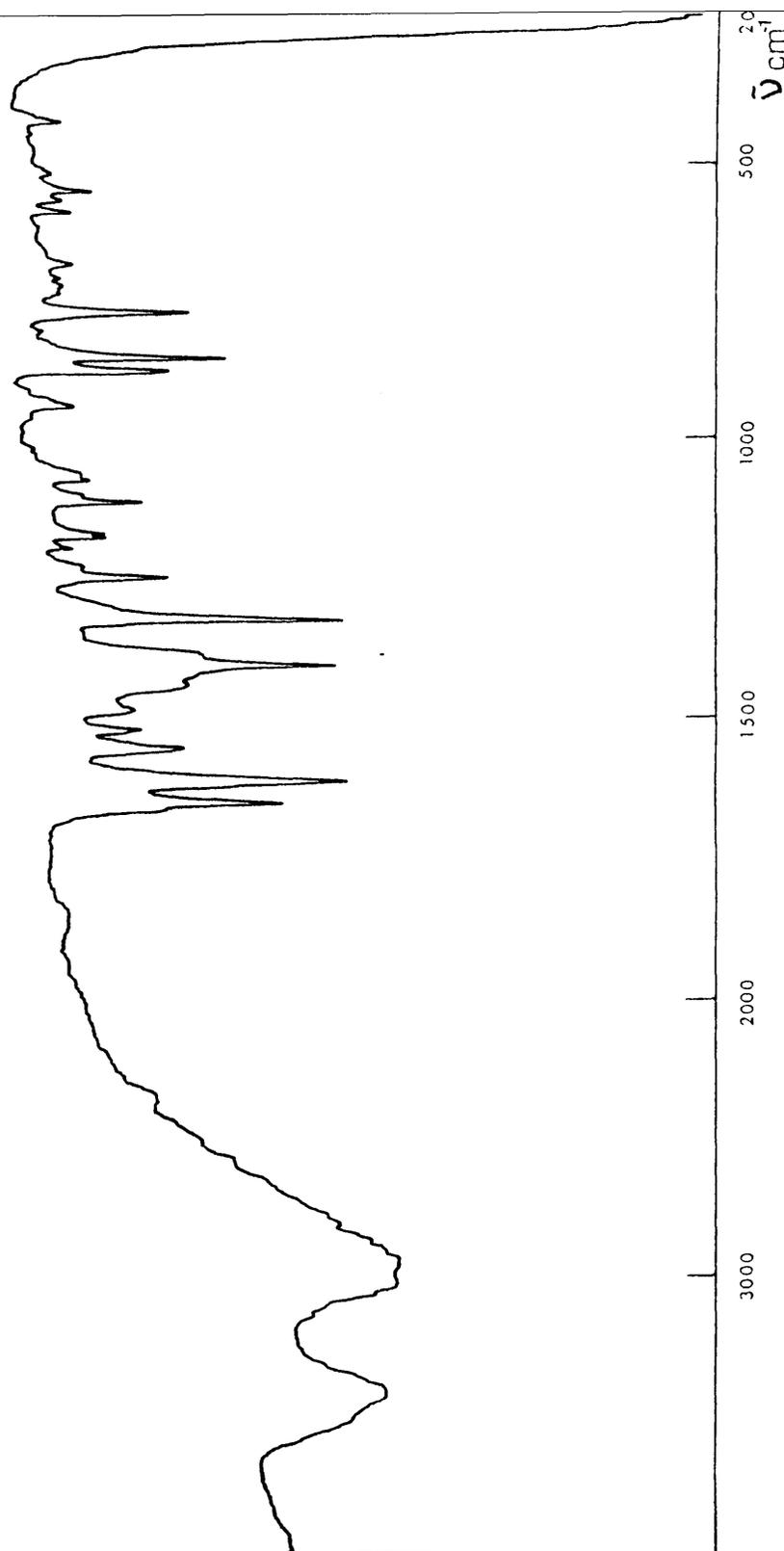
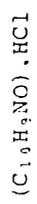


Fig. IV.12.- Espectro infrarrojo

IV-5.- Espectros electrónicos:

Se han realizado sobre disoluciones de los complejos en dimetil sulfóxido y HCl 11M, con los resultados que se dan en la Tabla IV-4, y los correspondientes espectros se representan en las figuras IV-13 a IV-16.

IV-6.- ADT y ATG:

Los ATD y TG realizados para estos compuestos, se muestran en las figuras IV-17 a IV-20, y los resultados obtenidos en la Tabla IV-5.

DISCUSION DE RESULTADOS :

Cuando operamos en condiciones análogas, a las efectuadas para la obtención de los complejos anteriores de oxina con Mo(V), con el ligando metil oxina, se aíslan compuestos de fórmula también análoga a los de oxina. Así pues, obtenemos dos compuestos de estequiometría 2:1, uno dímero y otro monómero; el primero, corresponde a una fórmula asignada $(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3 \cdot H_2O$ y el segundo a $(C_{10}H_8NO)_2MoO(OH)$, y dos compuestos de estequiometría 1:1 uno de ellos dímero y de fórmula $(C_{10}H_8NO)_2Mo_2O_4$ y el otro monómero de fórmula $(C_{10}H_8NOH)_2(MoOCl_5)$ que como en el caso anterior con el ligando oxina, corresponde a una sal.

El compuesto de fórmula asignada $(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3 \cdot H_2O$, según los análisis realizados, presenta un valor del momento magnético de 0,5 M.B., lo que nos hace prever la presencia de una especie dímera de Mo(V), con acoplamiento de spines por el átomo de oxígeno puente.

El espectro I.R., de este compuesto por su parte, muestra dos bandas a 690 y 400 cm^{-1} que las atribuimos a los modos de vibración antisimétrico y simétrico respectivamente de un enlace Mo-O-Mo como ocurre en otros compuestos similares de Mo(V).

TABLA IV-4
=====

Fórmula	Disolvente	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	ϵ	Asignación
(C ₁₀ H ₈ NO) ₄ Mo ₂ O ₃ ·H ₂ O	DMSO	750 (h)	13.333	54	² B ₂ + ² E (I)
		540	18.519	708	² B ₂ + ² B ₁
		350	28.571	17.800	Transferencia de Carga
		311	32.154	10.832	Transferencia de Carga
		256	39.062	123.062	Intralingando
(C ₁₀ H ₈ NO) ₂ MoO(OH)	DMSO	752 (h)	13.298	33	² B ₂ + ² E (I)
		545	18.349	548	² B ₂ + ² B ₁
		354	28.249	3.894	Transferencia de Carga
		310	32.258	5.118	Transferencia de Carga
		255	39.216	50.832	Intralingando
(C ₁₀ H ₈ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	DMSO	700	14.286	275	² B ₂ + ² E (I)
		350	28.571	12.012	Transferencia de Carga
		325	30.769	9.724	Transferencia de Carga
		255	39.216	115.216	Intralingando
		(C ₁₀ H ₈ NOH) ₂ (MoOCl ₅)	HCl 10 M	705	14.184
445 (h)	22.472			853	² B ₂ + ² B ₁
349	28.653			4.632	Transferencia de Carga
321	31.153			11.824	Transferencia de Carga
310	32.258			11.215	Transferencia de Carga
255	39.216	126.776	Intralingando		

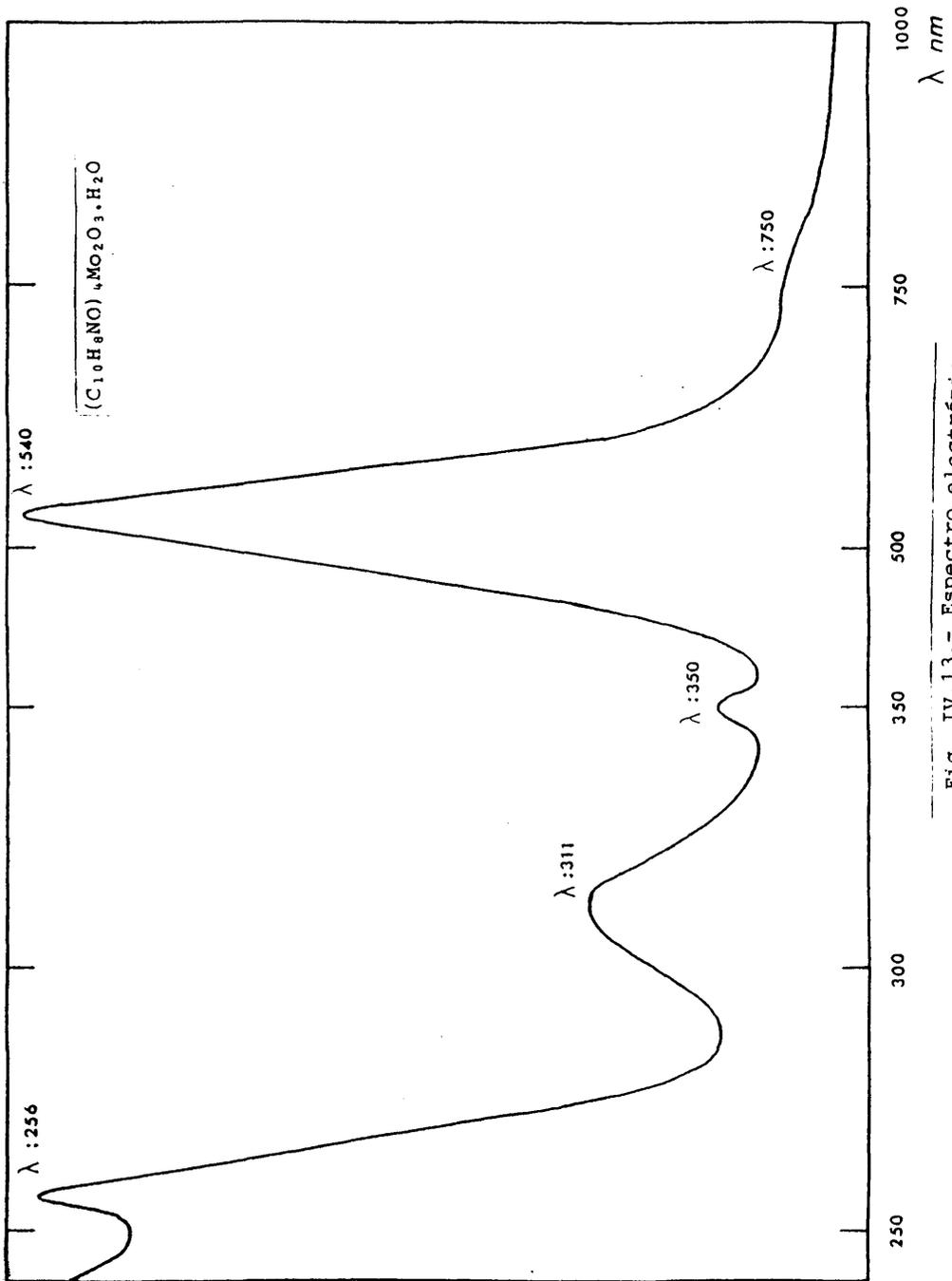


Fig. IV.13.- Espectro electrónico:

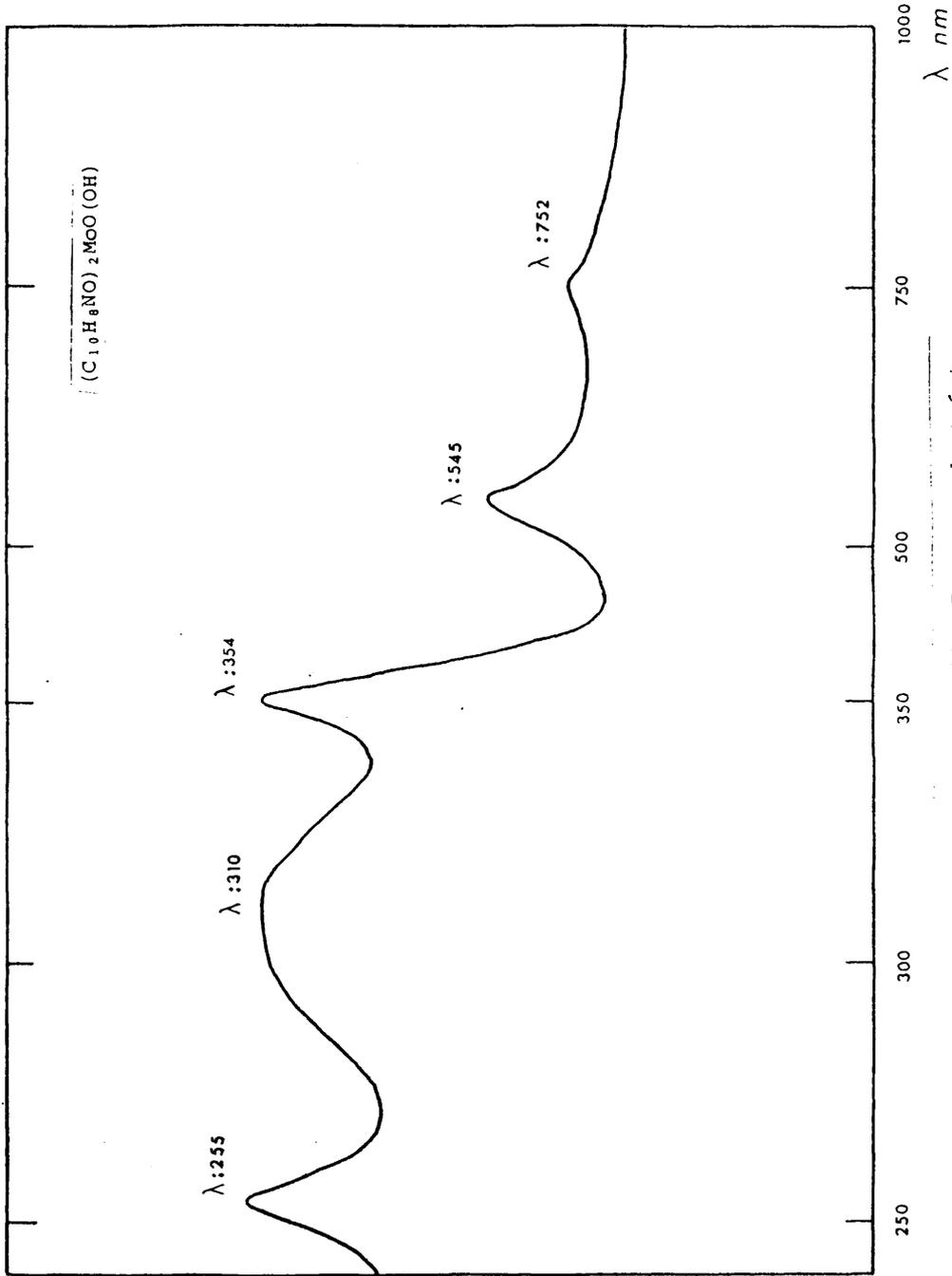


Fig. IV.14.- Espectro electrónico

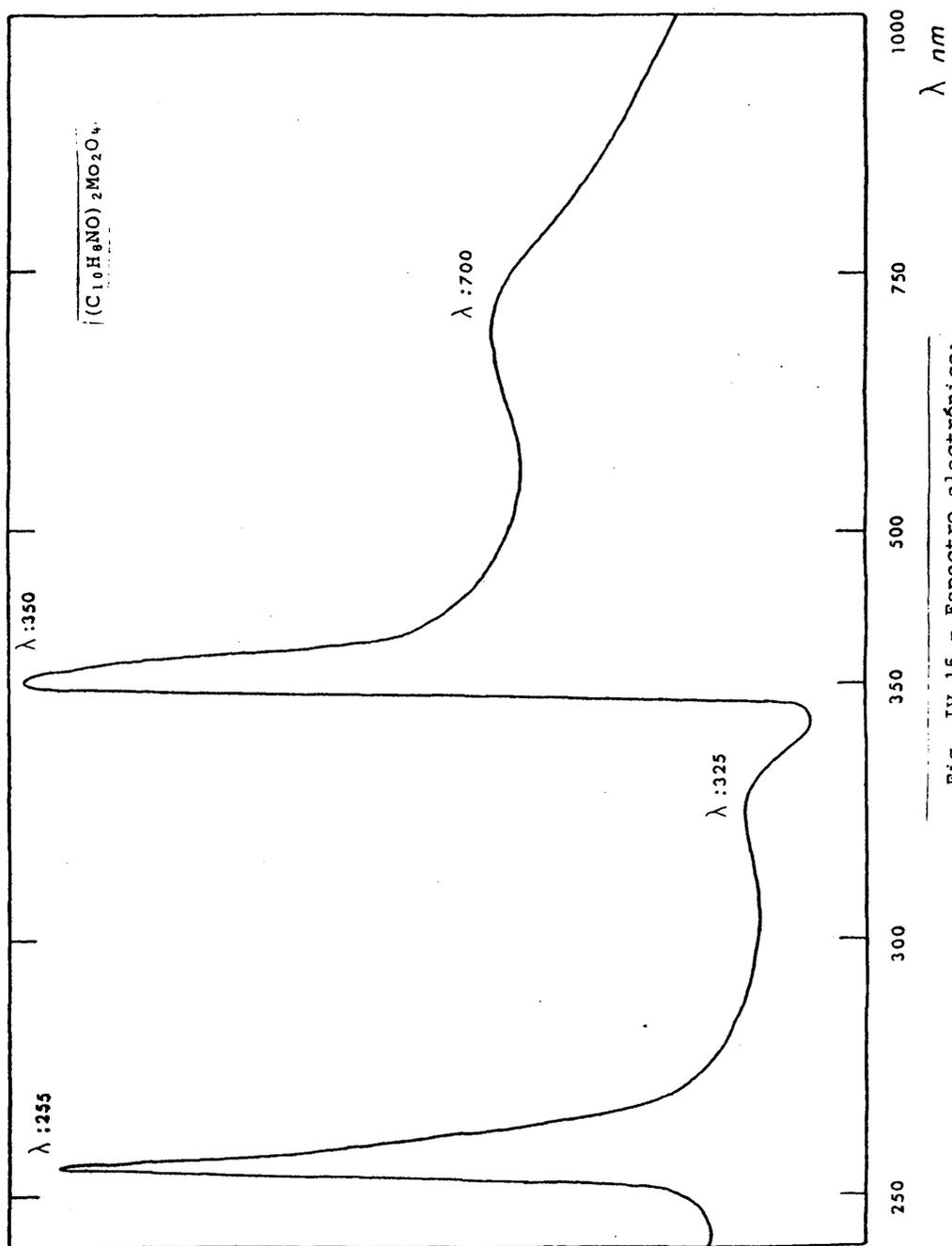


Fig. IV.15.- Espectro electrónico:

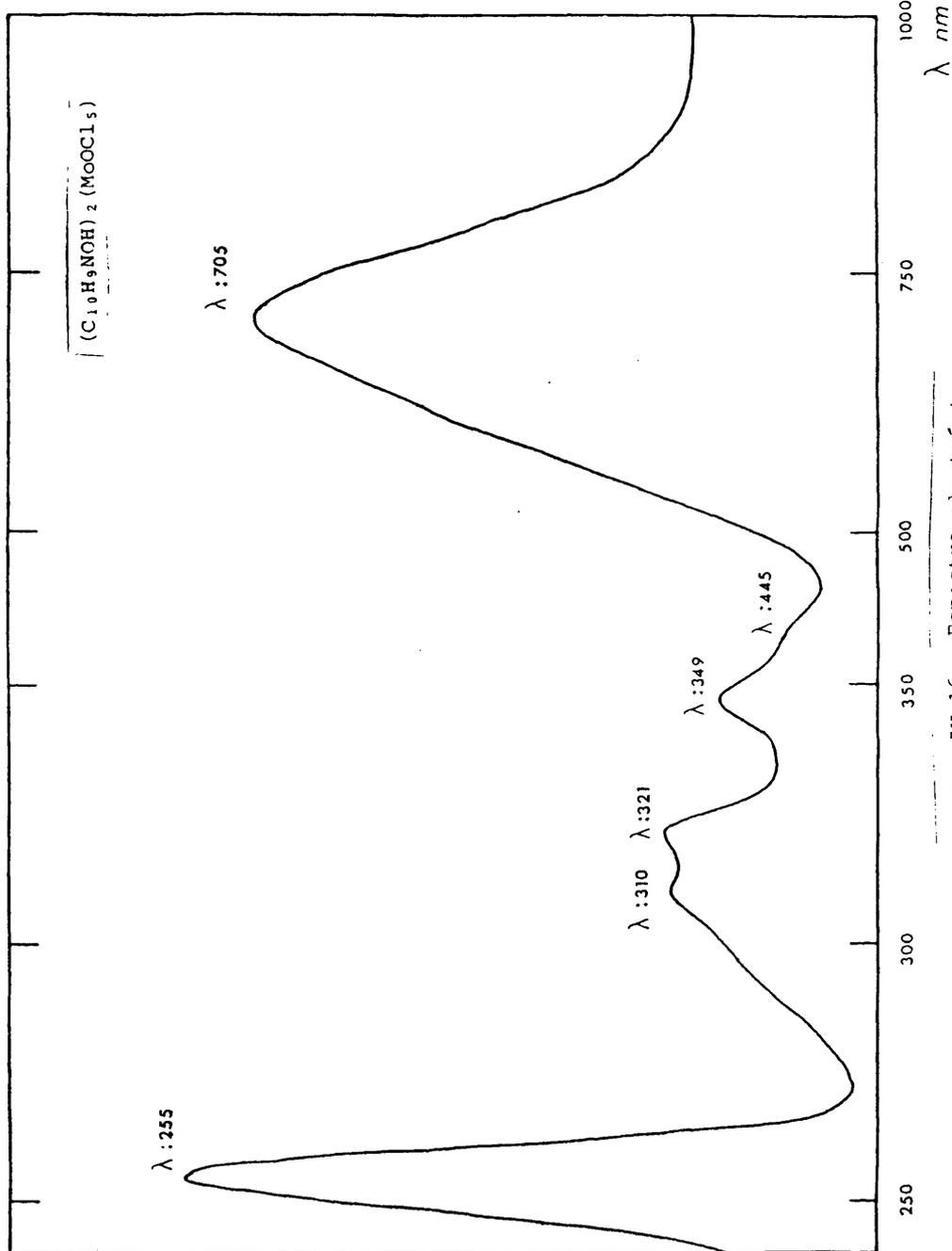


Fig. IV.16.- Espectro electrónico

TABLA IV-5

Complejo	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3 \cdot H_2O$	50-110°	Endotérmico	2,02	2,00	$(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3$
	160-280°	Endo y exo.	6,88	6,63	$(C_9H_5NO)_4Mo_2O_3$
	300-800°	Exotérmico	64,53	64,29	MoO ₃
$(C_{10}H_8NO)_2MoO(OH)$	90-180°	Endotérmico	2,02	2,04	$(C_{10}H_8NO)_4Mo_2O_3$
	190-250°	Endo y exo.	6,88	6,64	$(C_9H_5NO)_4Mo_2O_3$
	260-750°	Exotérmico	64,53	64,48	MoO ₃
$(C_{10}H_8NO)_2Mo_2O_4$	110-250°	Endo y exo	5,24	5,10	$(C_9H_5NO)_2Mo_2O_4$
	280-690°	Exotérmico	46,86	46,84	MoO ₃
$(C_{10}H_9NOH)_2(MoOCl_5)$	70-100°	Endotérmico	6,00	6,00	$(MoOCl_4)(C_{10}H_9NOH)(C_{10}H_9NO)$
	105-160°	Endotérmico	6,39	6,38	$MoOCl_3 \cdot 2(C_{10}H_9NO)$
	185-775°	Endo y exo.	73,16	73,29	MoO ₃

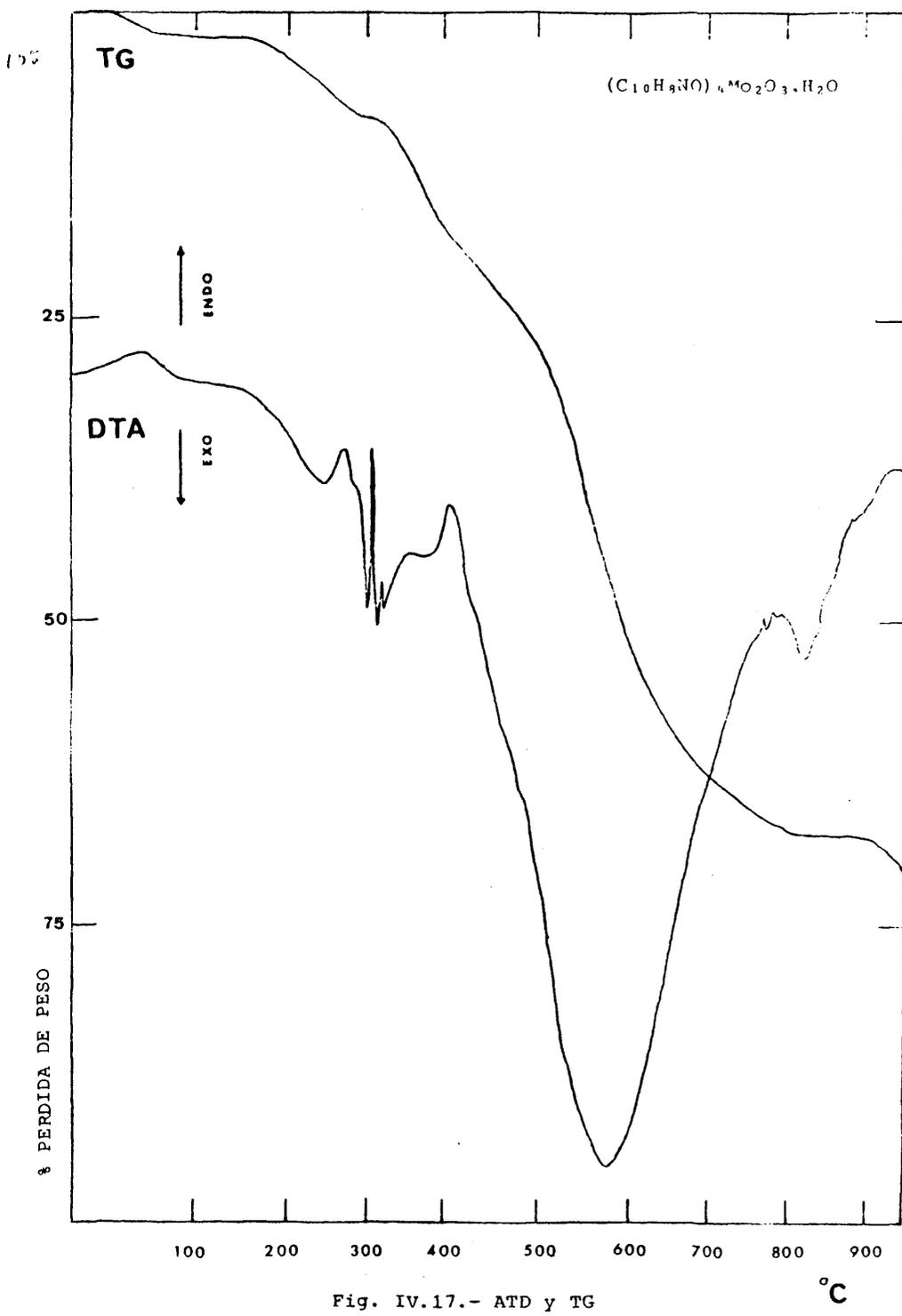


Fig. IV.17.- ATD y TG

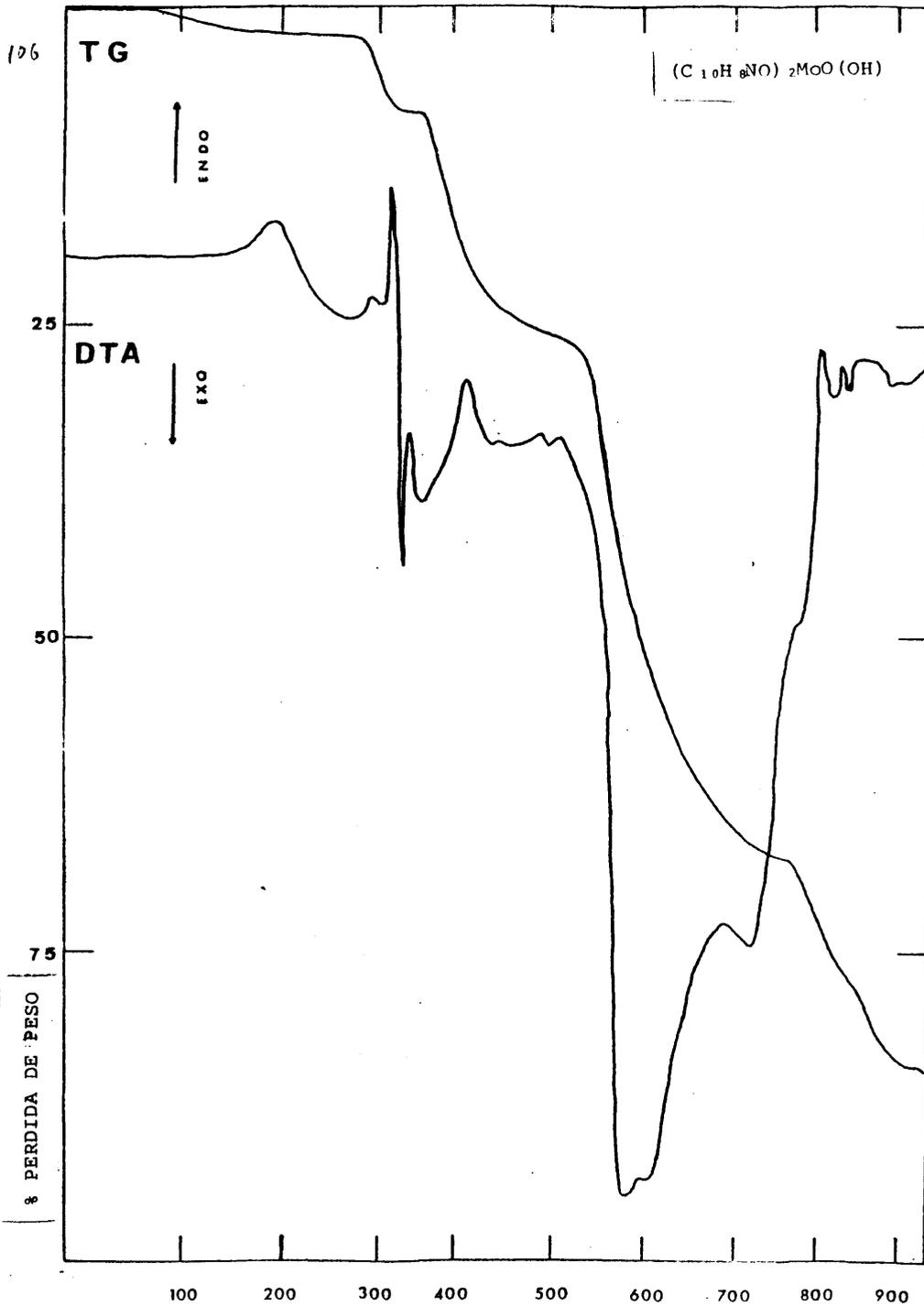


Fig. IV.18.- ATD y TG

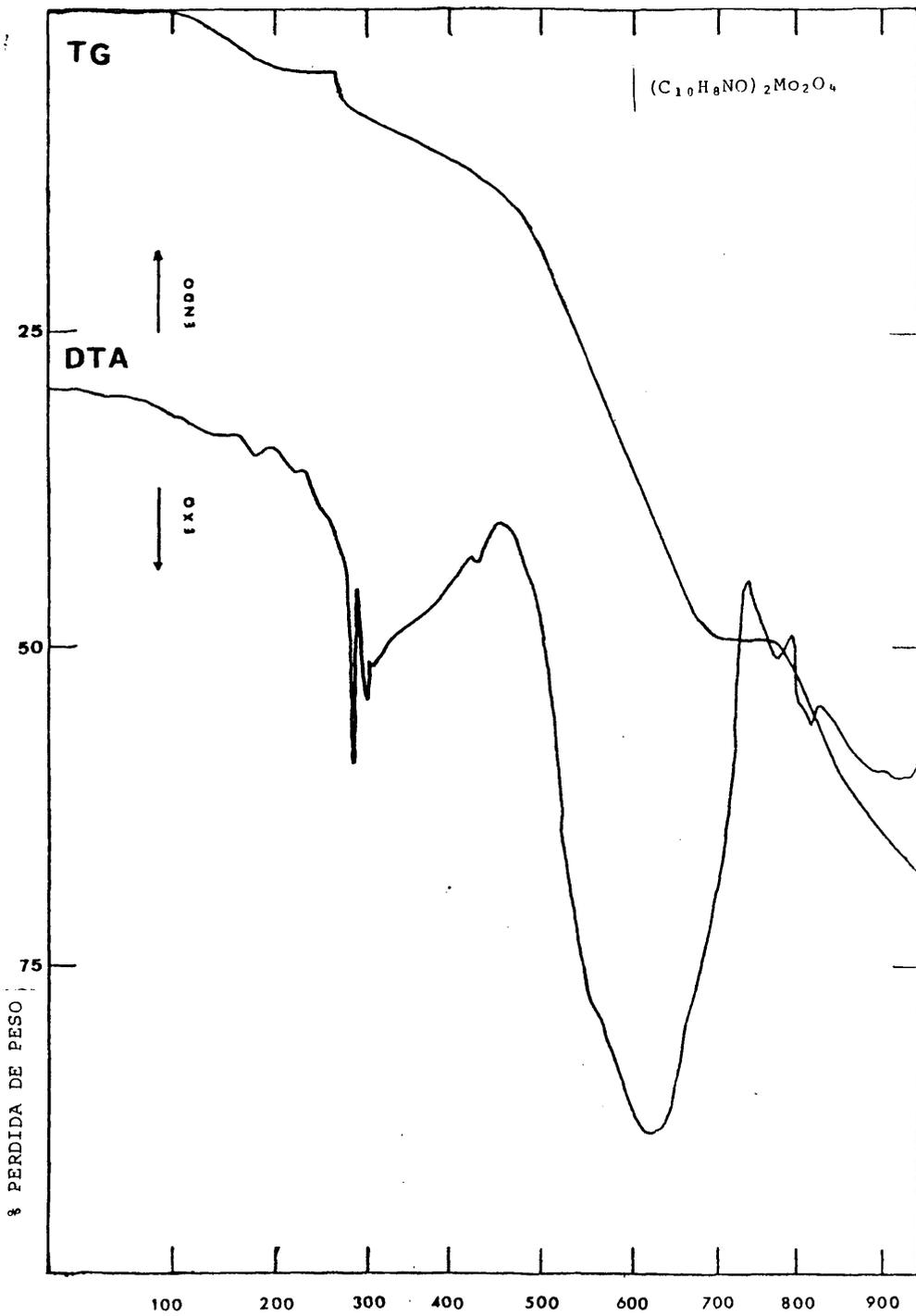


Fig. IV.19.- ATD y TG

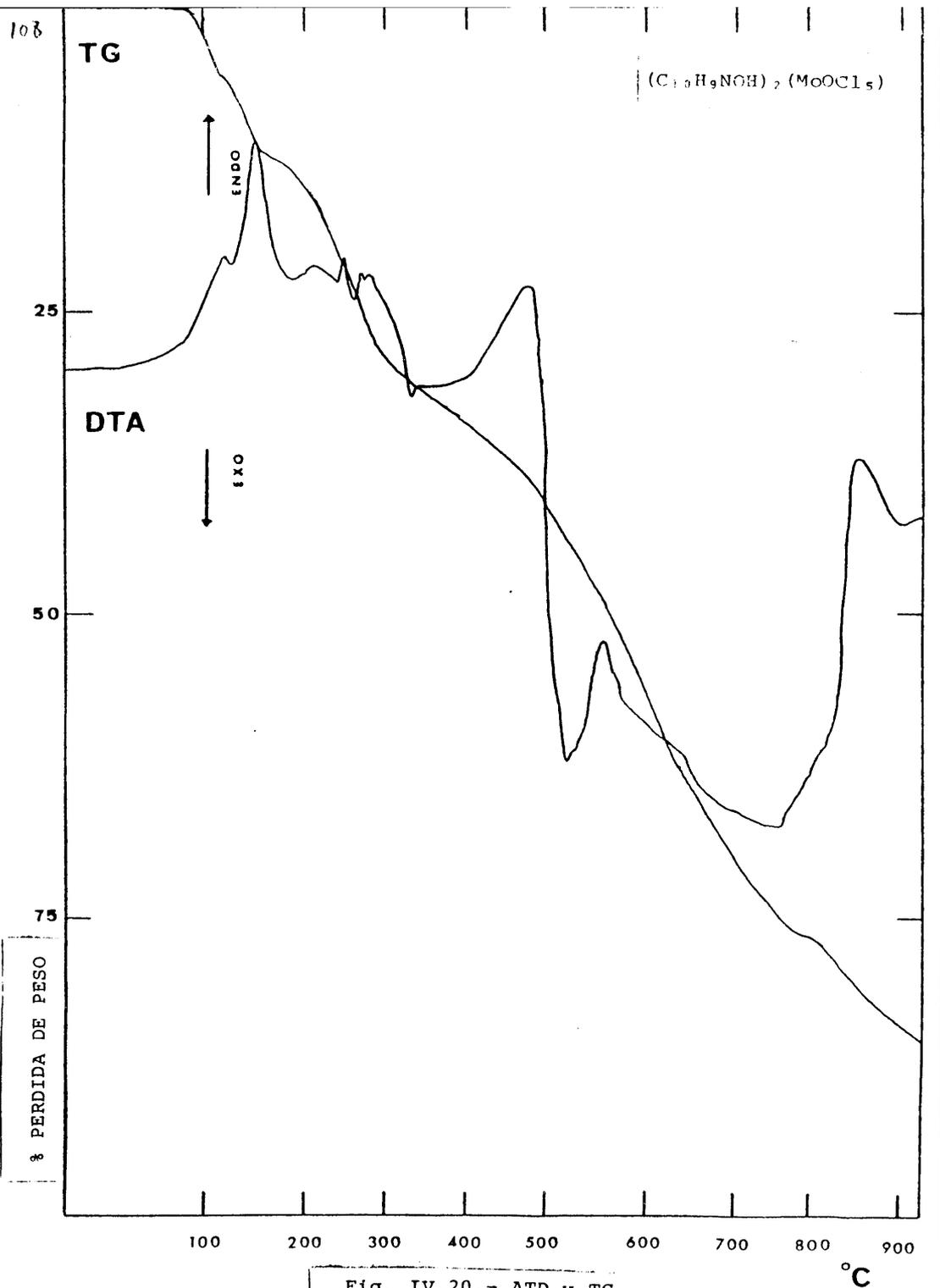


Fig. IV.20.- ATD y TG

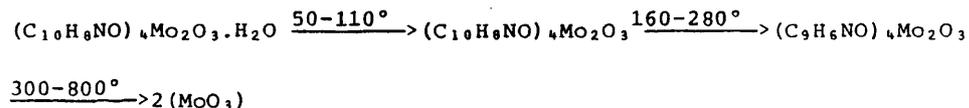
Una banda intensa y desdoblada, que se registra a 928-935-945 cm^{-1} , la atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O y corresponde a dos enlaces Mo=O en disposición cis.

El espectro electrónico de este compuesto, muestra un hombro a 750 nm y una banda a 540 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 oxina, correspondiendo a una posible estructura octaédrica distorsionada.

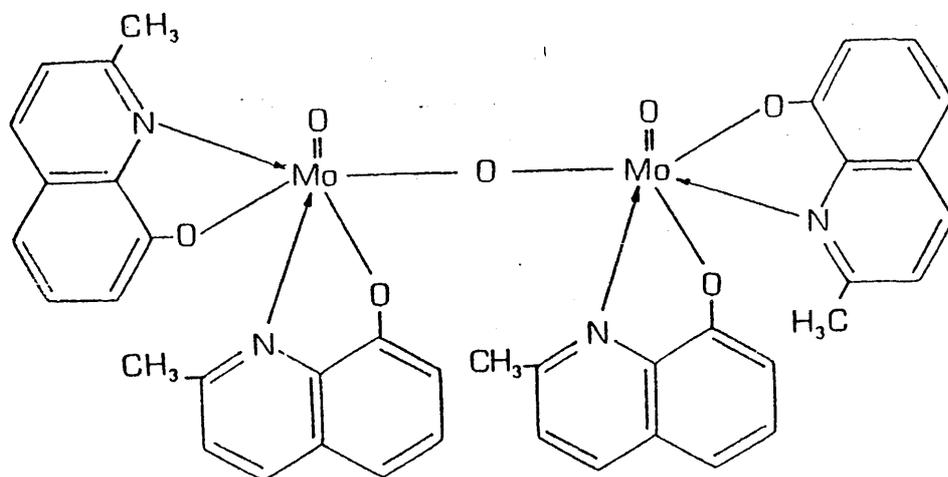
En zona ultravioleta, se registran tres bandas a 350, 311 y 256 nm, que también las presenta el complejo con oxina, aunque la segunda transición en ésta última se manifiesta como hombro, y que asignamos a transferencias de carga las dos primeras y la tercera a una transición intraligando.

En el ATD y TG, se registra una pérdida de una molécula de agua a 50-110°C. En la zona de 160-280°C se pierde el radical metilo, desprendiéndose CO_2 y H_2O y a 300-800°C se forma el óxido de molibdeno MoO_3 con pérdida de toda la materia orgánica.

El proceso es el siguiente:



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



El complejo de fórmula $(C_{10}H_9NO)_2MoO(OH)$, presenta un valor del momento magnético de 1,7 MB, lo que corresponde a un electrón desapareado y por lo tanto a la presencia de una especie monómera de Mo(V).

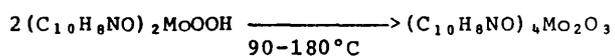
Este compuesto, presenta bandas en su espectro I.R., a $932\ 945\ cm^{-1}$ que son atribuibles a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O y otra banda a $300\ cm^{-1}$, que atribuimos al enlace Mo-O del grupo Mo-OH.

No se registran bandas en el espectro I.R., de este compuesto a $400\ cm^{-1}$ que corresponden al enlace Mo-O del puente.

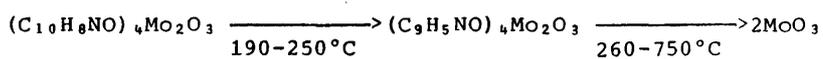
En el espectro electrónico de este complejo, se manifiestan dos bandas en zona visible, a $752(h)$ y $545\ nm$ que atribuimos a las transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, y que son prácticamente idénticas a las que muestran el complejo $(oxina)_2MoOOH$. En zona ultravioleta, presenta tres bandas a 354 ; 310 y $255\ nm$ que atribuimos, las dos primeras a transferencia de carga y la segunda a una transición intraligando, y que también aparecen a parecidas frecuencias en el caso de $(oxina)_2MoOOH$.

Así pues, como en el complejo $(\text{oxina})_2\text{MoOOH}$, se puede suponer una estructura octaédrica distorsionada.

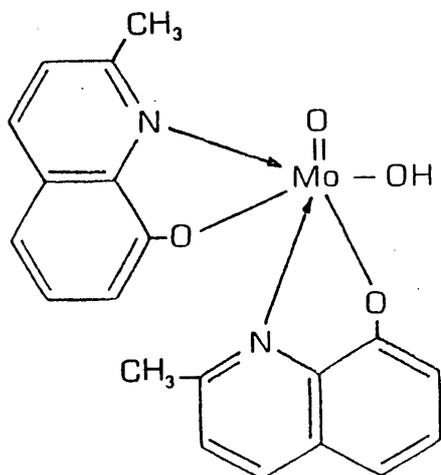
En el ATD y TG, se observa inicialmente la pérdida de una molécula de H_2O para dar lugar al compuesto dímero, según el proceso:



A continuación, sigue un proceso de pérdida de las radicales de CH_3 , a $190-250^\circ\text{C}$, terminando el proceso a 750°C , con la formación del óxido de molibdeno MoO_3 .



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



El complejo de fórmula asignada $(C_{10}H_8NO)_2Mo_2O_4$, según los datos analíticos, de estequiometría 1:1, dímero y de índice de coordinación 5, presenta un momento magnético de 0,28 MB, a partir de las medidas de susceptibilidades magnéticas efectuadas.

El compuesto manifiesta en su espectro I.R., una banda a $930-945\text{ cm}^{-1}$, que la atribuimos al enlace $Mo=O$, y otras dos bandas a $888-$ y 400 cm^{-1} , que las atribuimos a los modos de vibración antisimétrico y simétrico respectivamente, de un enlace $Mo-O$ puente, y que no se manifiestan en el espectro I.R. del ligando.

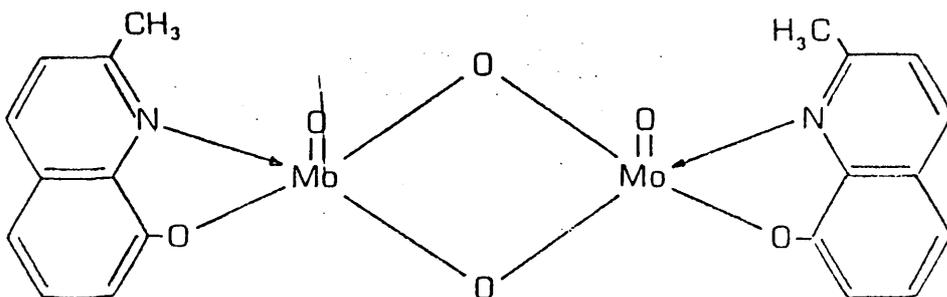
La presencia de estas dos últimas bandas, y el bajo valor del momento magnético encontrado, nos hacen atribuir una estructura dímica con unión puente $Mo-O$ en este complejo. La realización del espectro de masas, en el cual se manifiesta el pico molecular a $m/e=570$, nos hace asignar una unión puente por medio de un enlace $Mo \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} Mo$, ya que si fuese un enlace $Mo-O-Mo$, la quinta posición de coordinación de cada átomo de Mo estaría ocupada previsiblemente por un grupo OH , y por tanto el pico molecular debería ser de 18 unidades más.

El espectro electrónico de este compuesto, manifiesta en zona visible una sola banda a 700 nm , que atribuimos a una transición del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, para una posible estructura de pirámide cuadrada. En zona ultravioleta, presenta tres bandas a 350 ; 325 y 255 nm que atribuimos las dos primeras a transferencias de carga, y la tercera a una transición intraligando, como sucede en los dos complejos anteriormente estudiados.

En el ATD y TG, se presenta un proceso inicial, a $110-250^\circ\text{C}$, de pérdida de los radicales $-CH_3$ con formación de CO_2 y H_2O ; el proceso continúa con posterior combustión a MoO_3 , a una temperatura de 690°C .



La estructura de este complejo, resulta de la siguiente forma:



El compuesto $(C_{10}H_9NOH)_2(MoOCl_5)$, obtenido por reacción -- del $MoCl_5$ con el ligando, a $pH=2$, y saturación con HCl gas, sufre hidrólisis instantánea, y su comportamiento químico es de compuesto salino. El momento magnético de este compuesto es de 1,76 MB, lo que corresponde a un electrón desapareado y por lo cual le asignamos una estructura monómera.

Este compuesto, presenta una banda en el espectro I.R., a 3.150 cm^{-1} , que atribuimos a un enlace NH^+ y que en el espectro I.R. del HCl de la metil oxina se manifiesta a 2.920 cm^{-1} . El fuerte desplazamiento que sufre esta banda puede ser atribuido a la formación de un intenso enlace de hidrógeno $N-H...Cl$.

En la figura IV-21, representamos comparativamente los espectros del compuesto $(MoOCl_5)(C_{10}H_9NOH)_2$ y el del clorhidrato.

Una banda que se manifiesta a 952 cm^{-1} en el espectro I.R. de este compuesto, la atribuimos a la vibración simétrica del enlace -- $Mo=O$. En este caso, se detecta la presencia de la banda de vibración antisimétrica del enlace $Mo=O$, por una banda de intensidad parecida a la anterior y que se manifiesta a 985 cm^{-1} .

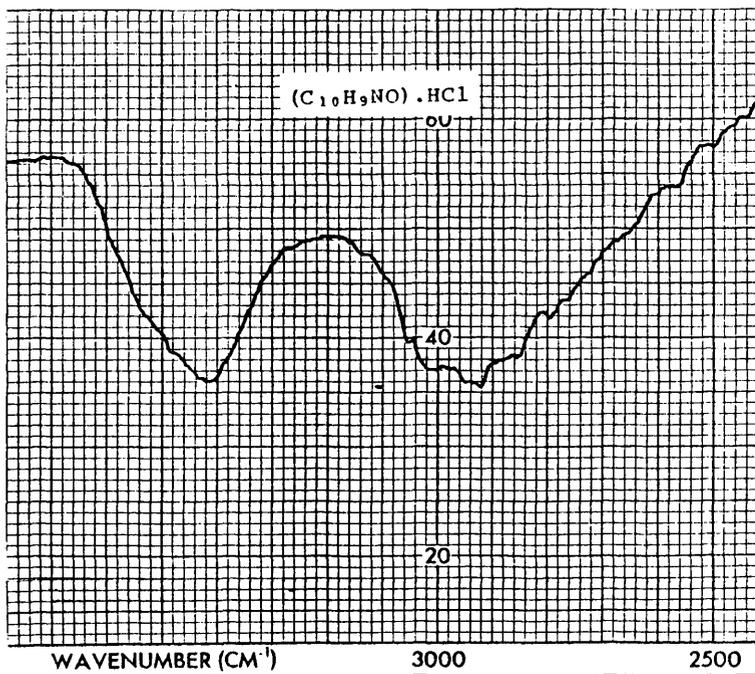
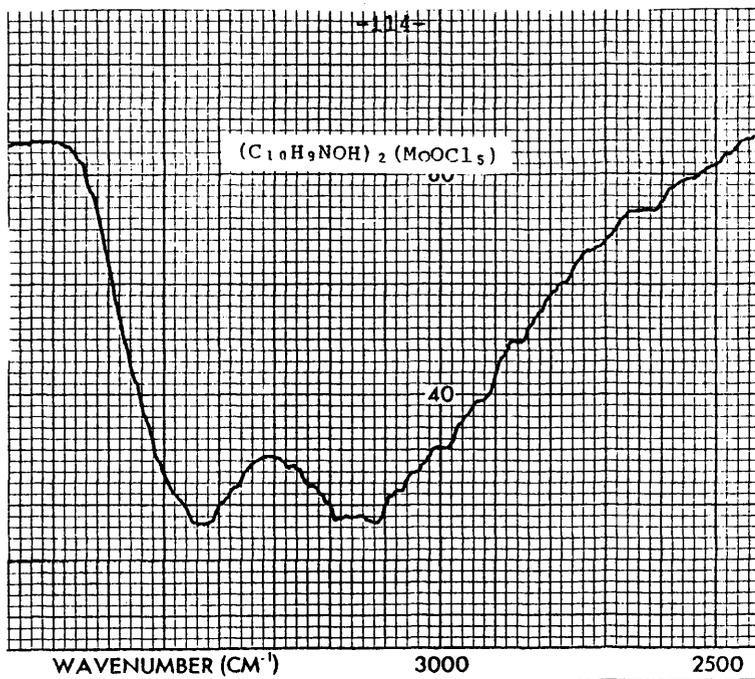


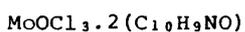
Fig. IV.21.- Espectros infrarrojos.

Otra banda, que se aprecia a 325 cm^{-1} en el espectro I.R., la atribuimos al enlace Mo-Cl.

El espectro electrónico de este compuesto, presenta una banda y un hombro, en el espectro visible, a 705 y 445 nm respectivamente, que atribuimos a dos transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ para una estructura octaédrica distorsionada del anión molecular $(\text{MoOCl}_5)^{2-}$.

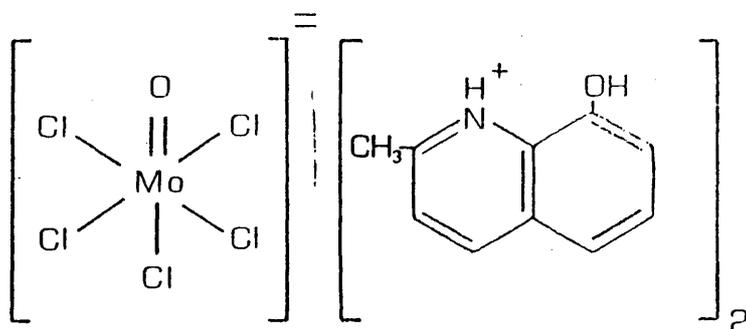
En zona ultravioleta, se manifiestan cuatro bandas a 349; 321; 310 y 255 nm que atribuimos a transferencias de carga las tres primeras, y la última a una transición intraligando.

En el ATD y TG, se registra la pérdida a $70-100^\circ\text{C}$ de una molécula de HCl y a continuación entre $105-160^\circ$ se pierde otra molécula de HCl, según la siguiente reacción:



el proceso continúa con combustión a MoO_3 , a una temperatura de 775°C .

Según los datos anteriores y los análisis efectuados, atribuimos a este compuesto la estructura molecular siguiente:



V.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 5,7-DICLORO OXINA.

Se han obtenido los siguientes complejos de molibdeno (V) - con 5,7-dicloro oxina:

- 1) $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$
- 2) $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$
- 3) $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$
- 4) $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$

V-1.- Obtenciones:

Se han efectuado las obtenciones de los compuestos, en condiciones similares a las empleadas para la síntesis de los complejos obtenidos anteriormente, con la oxina y con la 2-metil oxina.

V-1.1.- $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$;

Se disuelven 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 50 ml de agua. Por otro lado, se prepara una disolución de 4,30 g (0,02 moles) de 5-7 dicloro oxina en 400 ml de etanol absoluto en caliente. Se enfría ésta disolución, y se añade sobre la de molibdato sódico. La solución toma color anaranjado. Se añade a continuación una disolución de 0,5 g de ditionito sódico en 50 ml de agua, cambiando el color de la disolución a verde. Se agrega ácido acético, gota a gota y con agitación, hasta precipitación total. El precipitado obtenido, se filtra a vacío y lo lavamos con una mezcla al 50% etanol-agua, a ebullición, filtrando en caliente y a vacío. Se obtiene un polvo de

color verde, que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 8,5 g.

V-1.2.- $(Cl_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$:

Se disuelven 10 g de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en 50 ml de agua. Se acidu la con HCl 2N hasta $pH=2$, y se tamponiza con 5 ml de solución tampón $pH=1,1$ (HCl/ClK). Se añaden a continuación 10 g de sulfato de hidra zina, finamente pulverizada, y se hierve durante 5 minutos, con - agitación. El líquido toma coloración azul verdosa. Se deja enfriar, y se filtra por filtro de pliegues. Se neutraliza con NaOH al 10% - hasta $pH=7$, y se añaden 5 ml de solución tampón $pH=5,9$. Precipita un sólido marrón, identificado como $MoO(OH)_3$, que se separa por filtra ción a vacío. Se toman 3,25 g del precipitado, y se disuelven en 50 ml de ácido acético concentrado, calentando durante 10 minutos; se filtra en caliente, y una vez fría la disolución se añade al líqui- do filtrado, 4,30 g (0,02 moles) de 5-7 dicloro oxina disueltos en 40 ml de ácido acético en caliente. Se concentra la solución sobre baño de arena hasta $1/5$ de volumen. Precipita un polvo de color ne gro, que se lava con agua y ácido acético a ebullición, se filtra a vacío y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 4 g.

V-1.3.- $(Cl_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$:

Se disuelven 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 50 ml de agua, se alcaliniza la disolución con NaOH 2N hasta $pH=10$ y se - calienta a ebullición durante varios minutos. Después de enfriarla, se agrega la disolución de molibdato sobre una disolución de 2,15g (0,01 moles) de 5-7 dicloro oxina en 60 ml de etanol absoluto, y se añaden a la mezcla una solución de 0,5 g de ditionito sódico en 50 ml de agua. La solución resultante toma color verde. Se acidula con HCl 2N, gota a gota y con agitación hasta $pH=2$, precipitando un sólido-

do de color negro que se separa por filtración a vacío. Lavamos el sólido obtenido, con una mezcla etanol-agua a ebullición y se filtra en caliente y a vacío, obteniéndose un polvo cristalino de color negro, que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 5 g.

V-1.4.- $(Cl_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$:

Se disuelven 2 g de $MoCl_5$ en 50 ml de agua, agitando hasta total desprendimiento de vapores de cloro. Se añade NH_3 concentrado gota a gota y con agitación hasta $pH=8-9$. Precipita un sólido marrón, identificado como $MoO(OH)_3$, que se filtra a vacío y se lava con agua. Una vez seco, se pesan 1,65 g (0,01 moles) y se disuelven en 15 ml de HCl concentrado y se añade una disolución de 4,30 g (0,02 moles) de 5-7 dicloro oxina disueltos en 25 ml de HCl concentrado. Se concentra la mezcla en baño de arena, y se satura la mezcla con HCl gas, durante 1 hora, enfriando a $0^\circ C$. Precipitan cristales de color verde, que se filtran a vacío y se desecan sobre KOH .

Rendimiento: 6,5 g.

V-2.- Análisis:

Los análisis realizados para estos complejos, dan los resultados que se reflejan en la Tabla V-1.

La recta de calibrado, obtenida en el análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica de Molibdeno, responde a la ecuación:

$$y=0,01006X-0,010$$

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

TABLA V-1

Fórmula	% Calculados				% Encontrados			
	C	H	N	Mo	C	H	N	Mo
(Cl ₂ C ₉ H ₄ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	39,56	1,47	5,13	17,58	39,92	1,73	5,11	17,49 (1) 18,32 (2)
(Cl ₂ C ₉ H ₄ NO) ₂ MoO(OH)	38,92	1,62	5,05	17,30	39,45	1,59	4,98	17,27 (1) 18,01 (2)
(Cl ₂ C ₉ H ₄ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	31,67	1,17	4,11	28,15	32,43	1,02	4,10	28,23 (1) 29,05 (2)
(Cl ₂ C ₉ H ₅ NOH) ₂ (MoOCl ₃)	30,02	1,67	3,89	24,67*	30,49	1,71	3,94	24,56...13,28 (1) 14,01 (2)

* No incluidos los sustituyentes del ligando.

(1) Método espectrofotométría de Absorción Atómica

(2) Método gravimétrico.

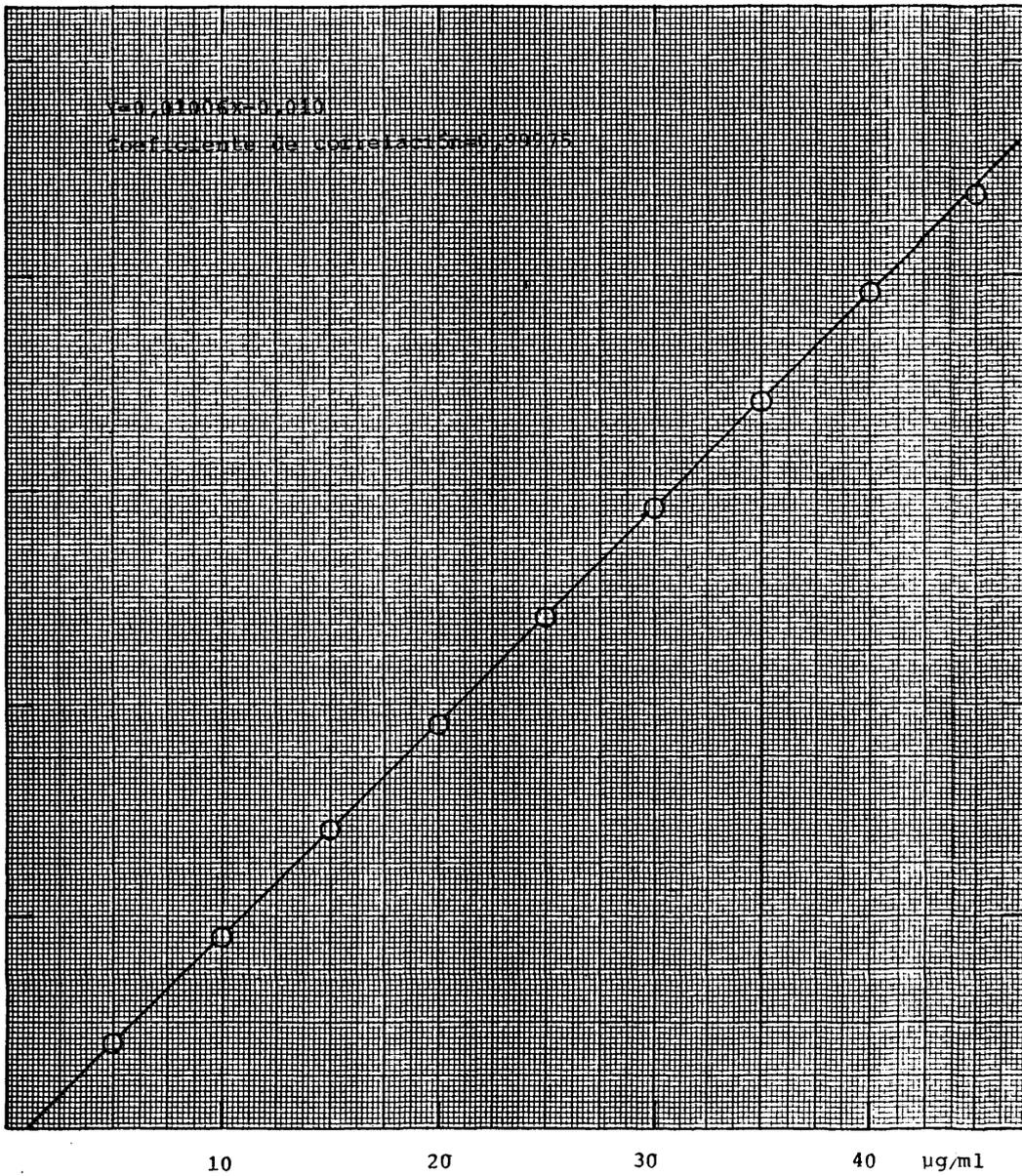


Fig. V.1.- Recta de calibrado

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

La curva potenciométrica obtenida para el análisis del Cloro, del complejo $(Cl_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$ se muestra en la fig.V-6.

V-3.- Momentos magnéticos:

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

V-4.- Espectros infrarrojos:

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

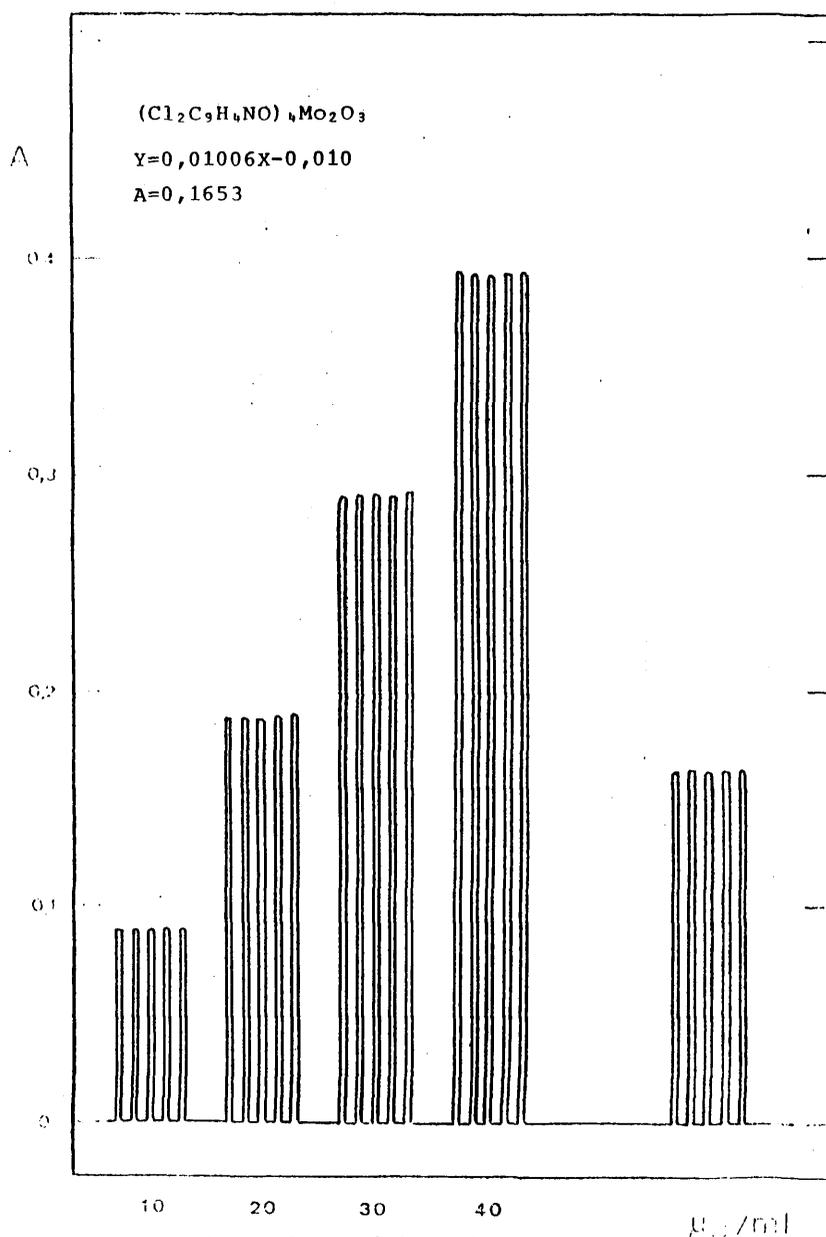
En la Tabla V-3, se indican las principales bandas asignadas. Los correspondientes espectros infrarrojos se muestran en las figuras V-7 a V-10.

Con fines comparativos, se ha registrado el espectro del ligando, 5-7 dicloro oxina y el del clorhidrato, que se representa en las figuras V-11 y V-12.

V-5.- Espectros electrónicos:

Los espectros electrónicos de los complejos, se han realizado sobre disoluciones de los productos en Dimetil sulfóxido ó en HCl - 10M.

En la Tabla V-4 se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta.



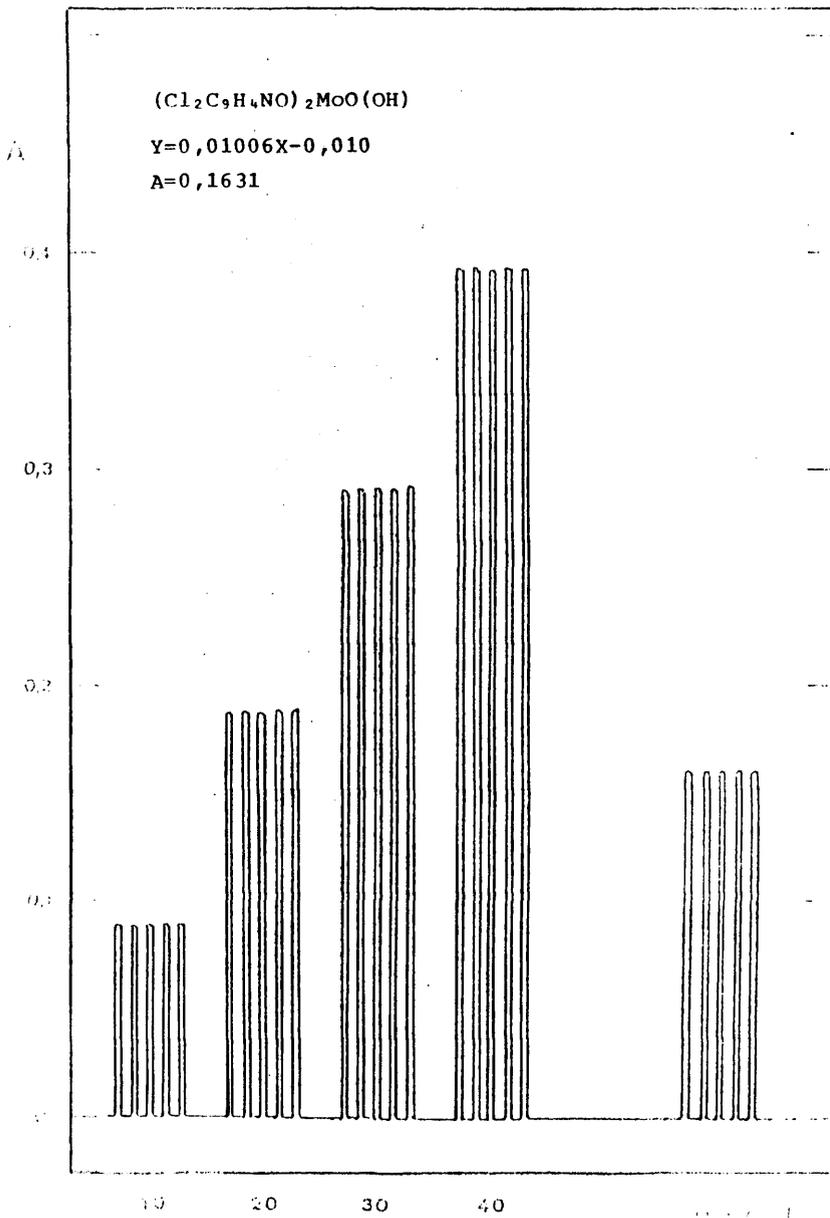


Fig. V.3.- Análisis de Molibdeno

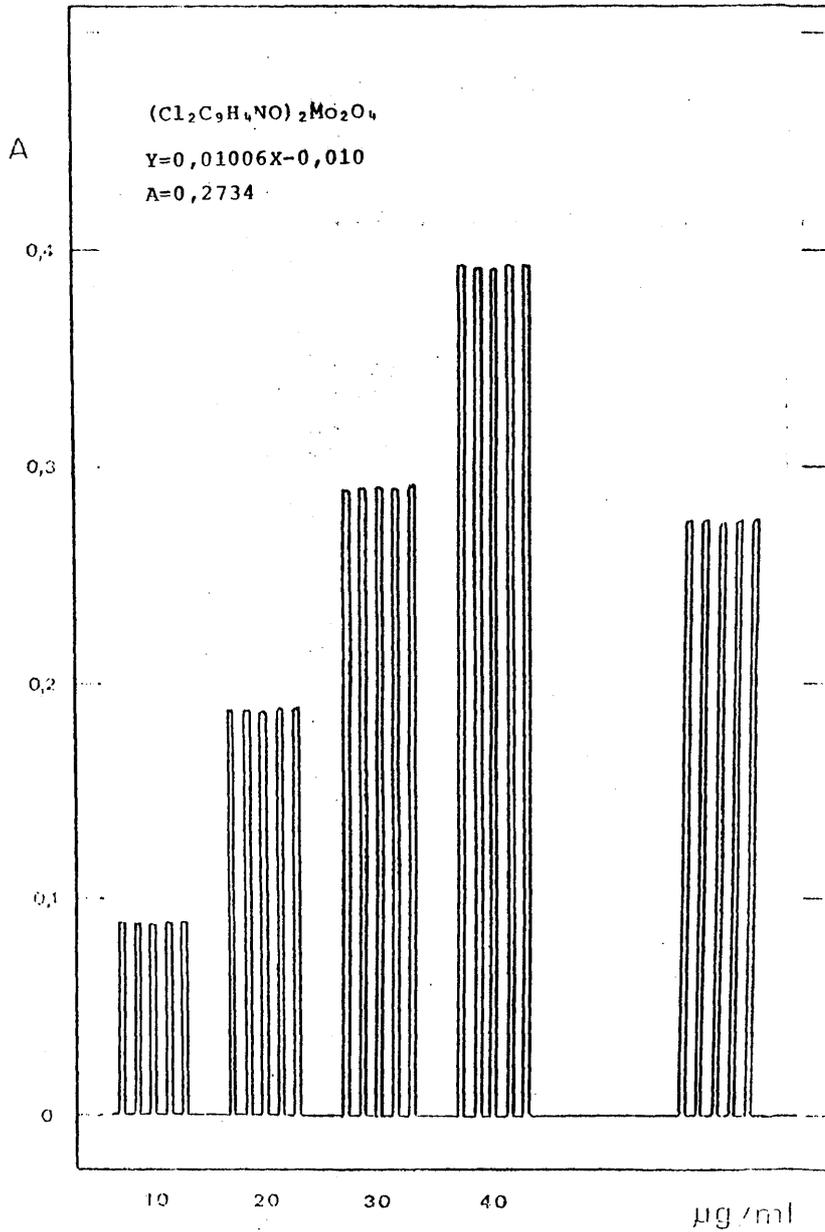


Fig. V.4.- Análisis de Molibdeno

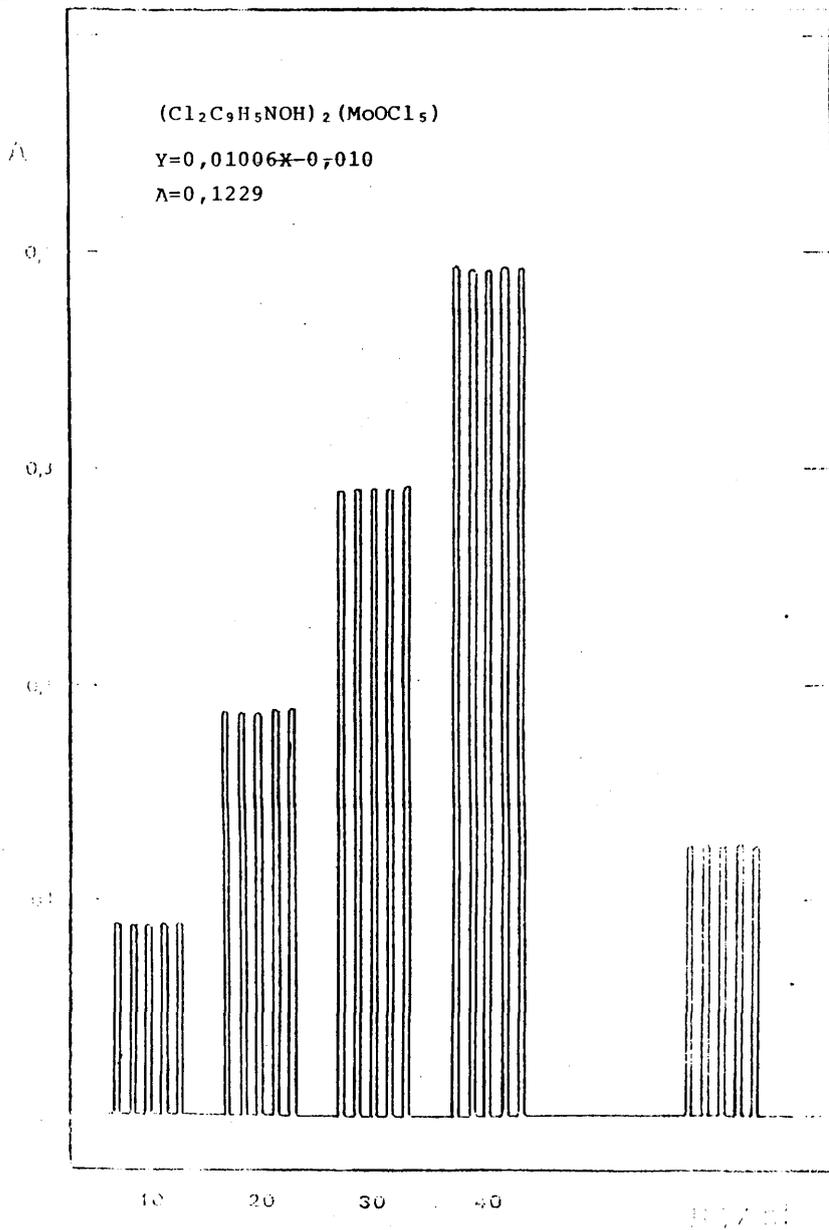
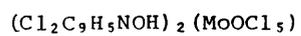


Fig. V.5.- Análisis de Molibdeno



Muestra= 71,6 mg

Volumen= 5,1 ml

NO_3Ag 0,1 N $f=0,9709$

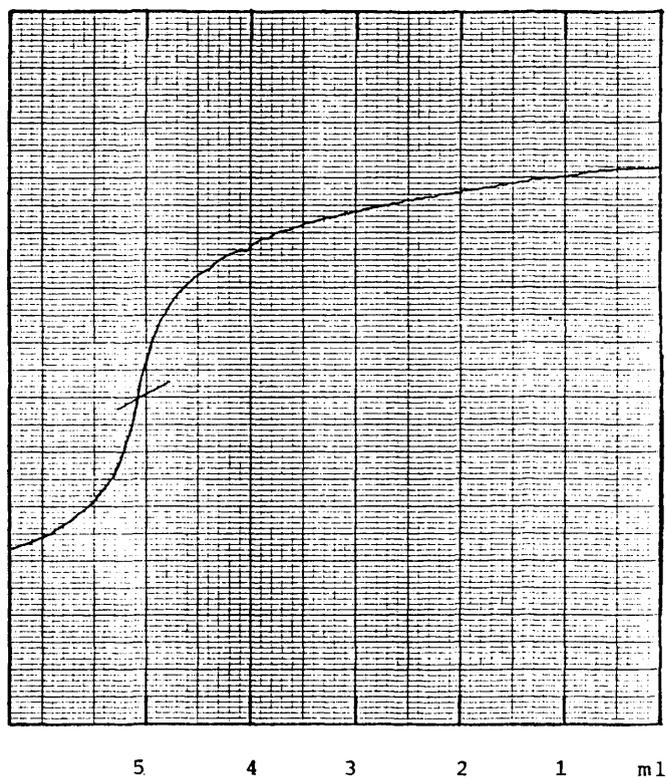


Fig. V.6.- Análisis de Cloro

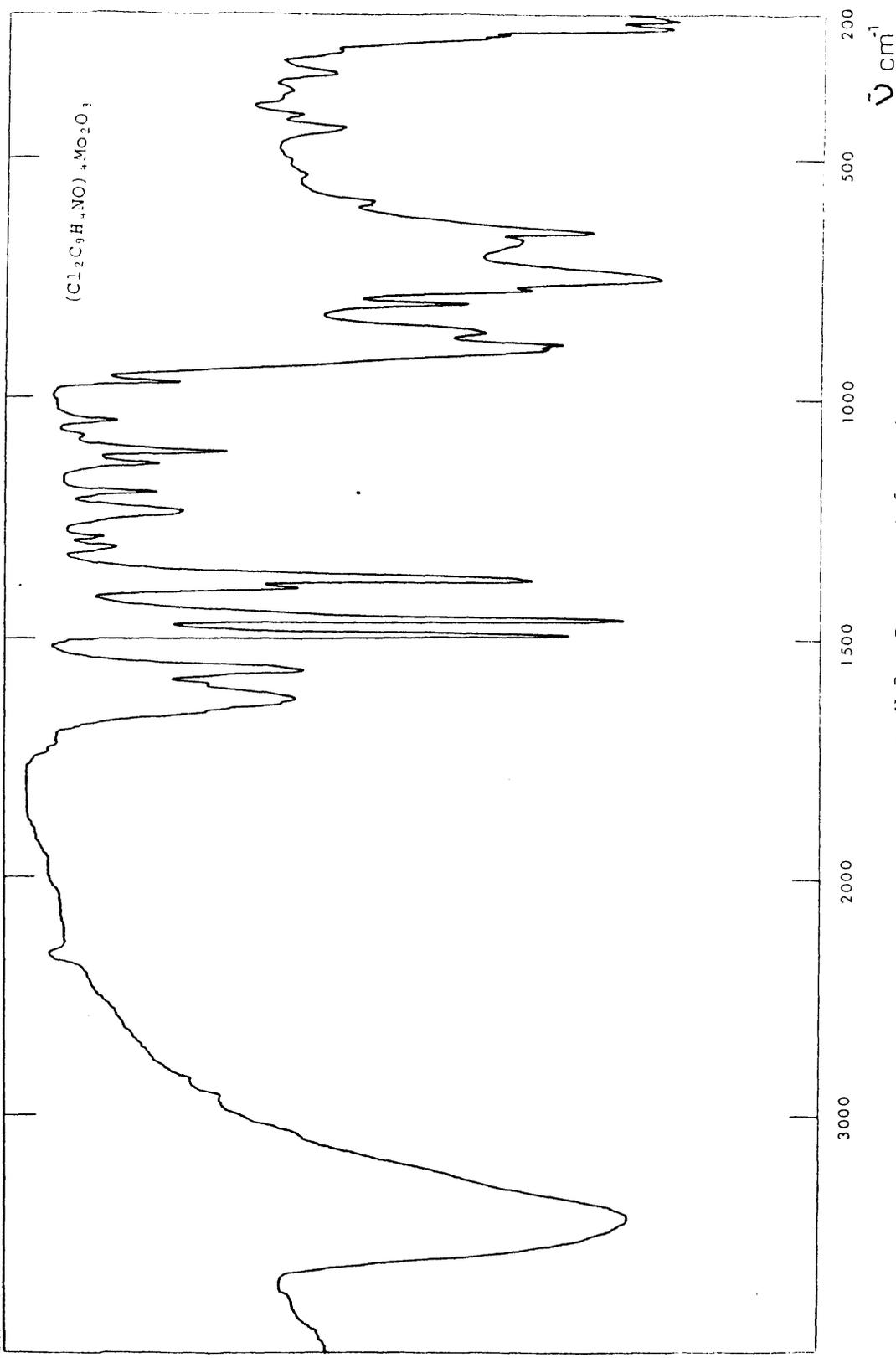
TABLA V-2

	T (°C)	I (A)	X · 10 ⁶ (cgs)	X _M · 10 ⁶ (cgs)	X' · M · 10 ⁶ (cgs)	μ*
(Cl ₂ C ₉ H ₅ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	21	2,0	-0,326007	- 356	81	0,31
	21	2,2	-0,361722	- 395	42	0,22
	21	2,4	-0,391941	- 428	9	0,10
(Cl ₂ C ₉ H ₅ NO) ₂ MoO(OH)	20	2,0	1,245614	691	915	1,47
	20	2,2	1,083964	602	826	1,40
	20	2,4	1,048005	582	806	1,38
(Cl ₂ C ₉ H ₅ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	21,5	2,0	-0,310698	212	12	0,12
	21,5	2,2	-0,398742	- 272	- 48	Diamagnético
	21,5	2,4	-0,417630	- 285	- 61	Diamagnético
(Cl ₂ C ₉ H ₆ NOH) ₂ (MoOCl ₅)	21	2,0	1,239717	892	1.221	1,70
	21	2,2	1,192224	858	1.187	1,68
	21	2,4	1,176543	847	1.176	1,67

* El valor del momento magnético μ calculado por átomo de Molibdeno

TABLA V-3

	(Cl ₂ C ₉ H ₄ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	(Cl ₂ C ₉ H ₄ NO) ₂ MoO(OH)	(Cl ₂ C ₉ H ₄ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	(Cl ₂ C ₉ H ₅ NOH) ₂ (MoOCl ₅)
ν_s Mo=O (cm ⁻¹)	900	895	905	960
ν_s Mo-O _p (cm ⁻¹)	420	—	415	—
ν_s Mo-OH (cm ⁻¹)	—	290	—	—
ν Mo-N (cm ⁻¹)	325	325	330	—
ν Mo-Cl (cm ⁻¹)	—	—	—	320
ν N-H ⁺ (cm ⁻¹)	—	—	—	3.070
ν Quelato (cm ⁻¹)	1.112	1.109	1.120	—



g. V.7.- Espectro infrarrojo

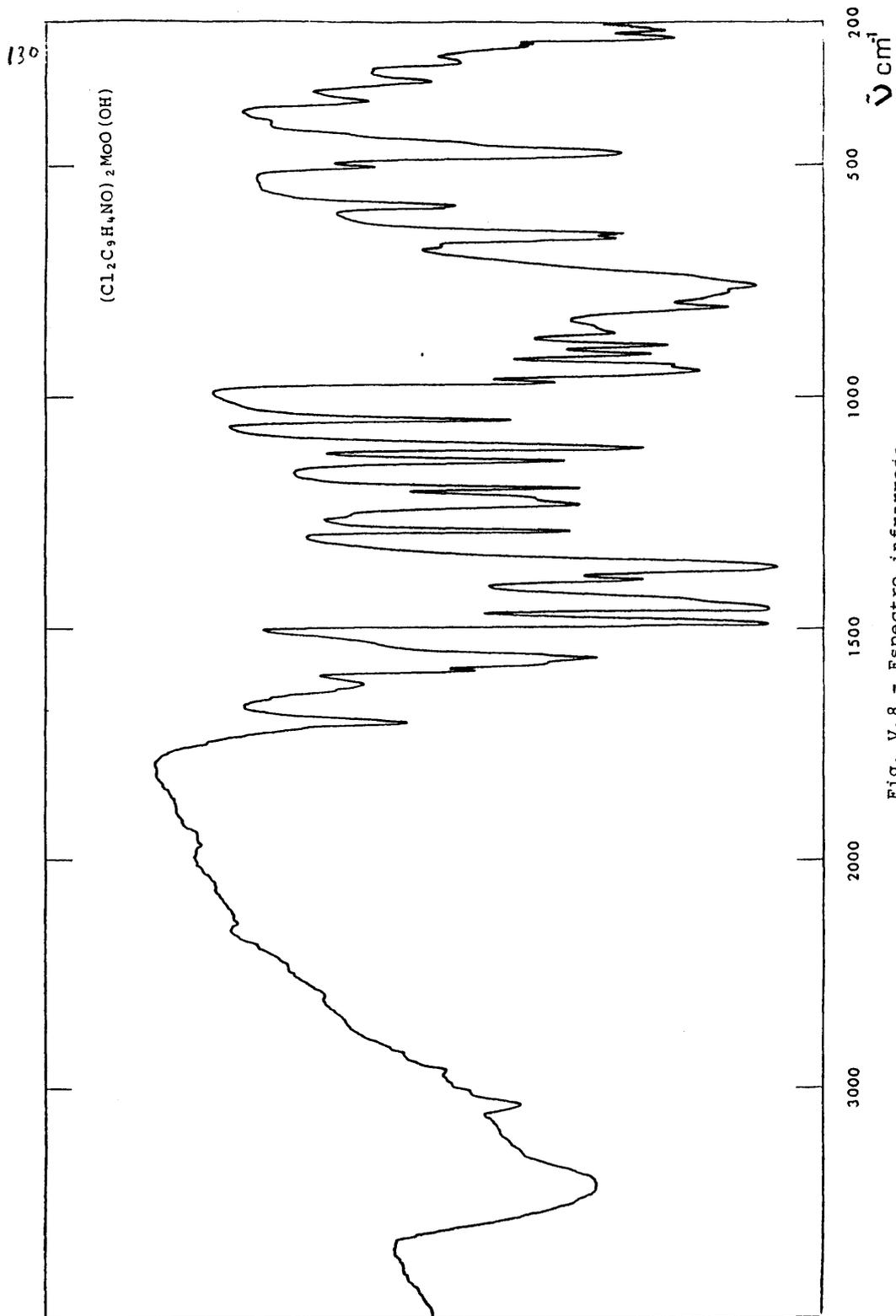


Fig. V.8.- Espectro infrarrojo

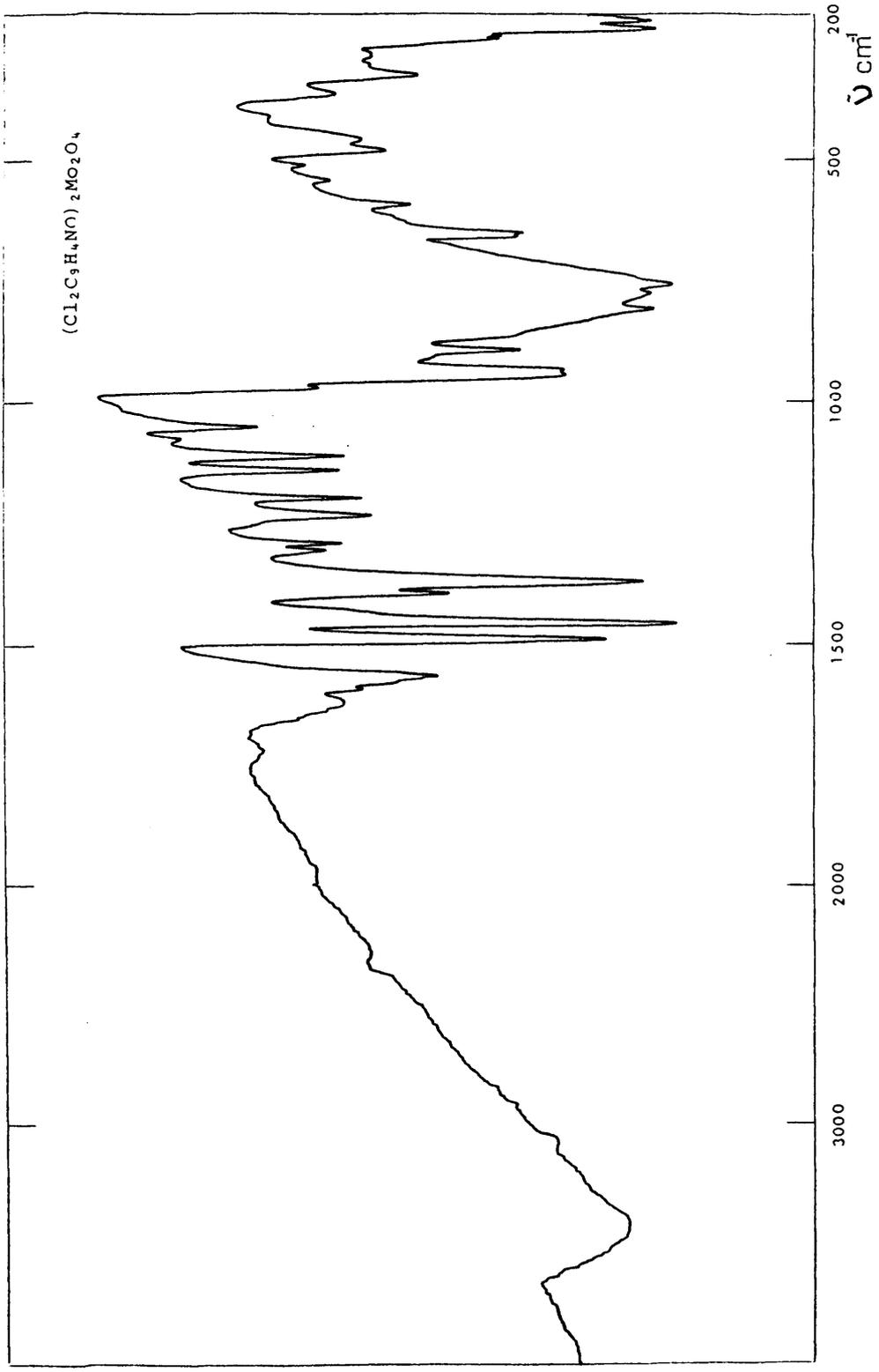


Fig. V.9.- Espectro infrarrojo

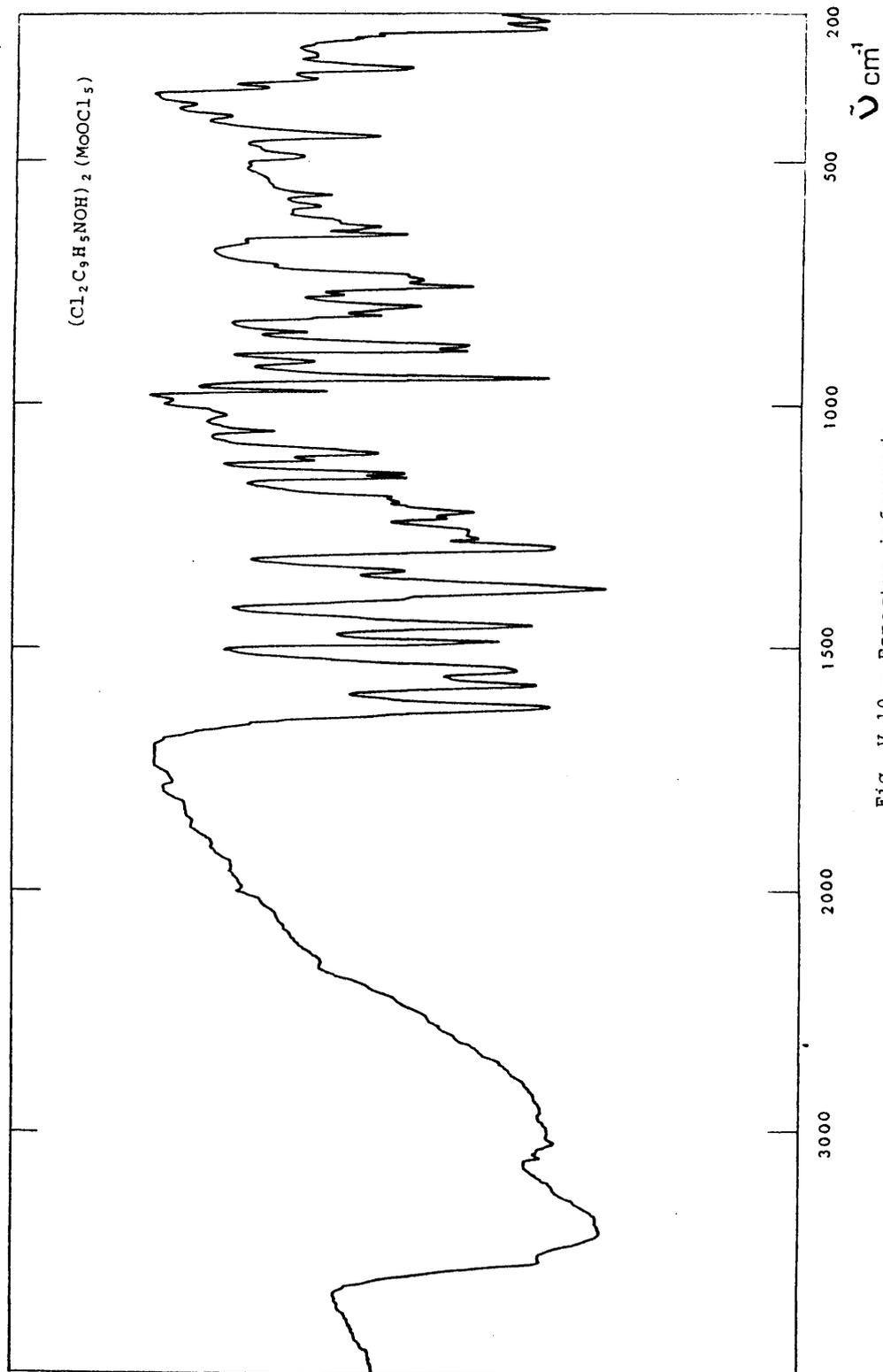


Fig. V.10.- Espectro infrarrojo

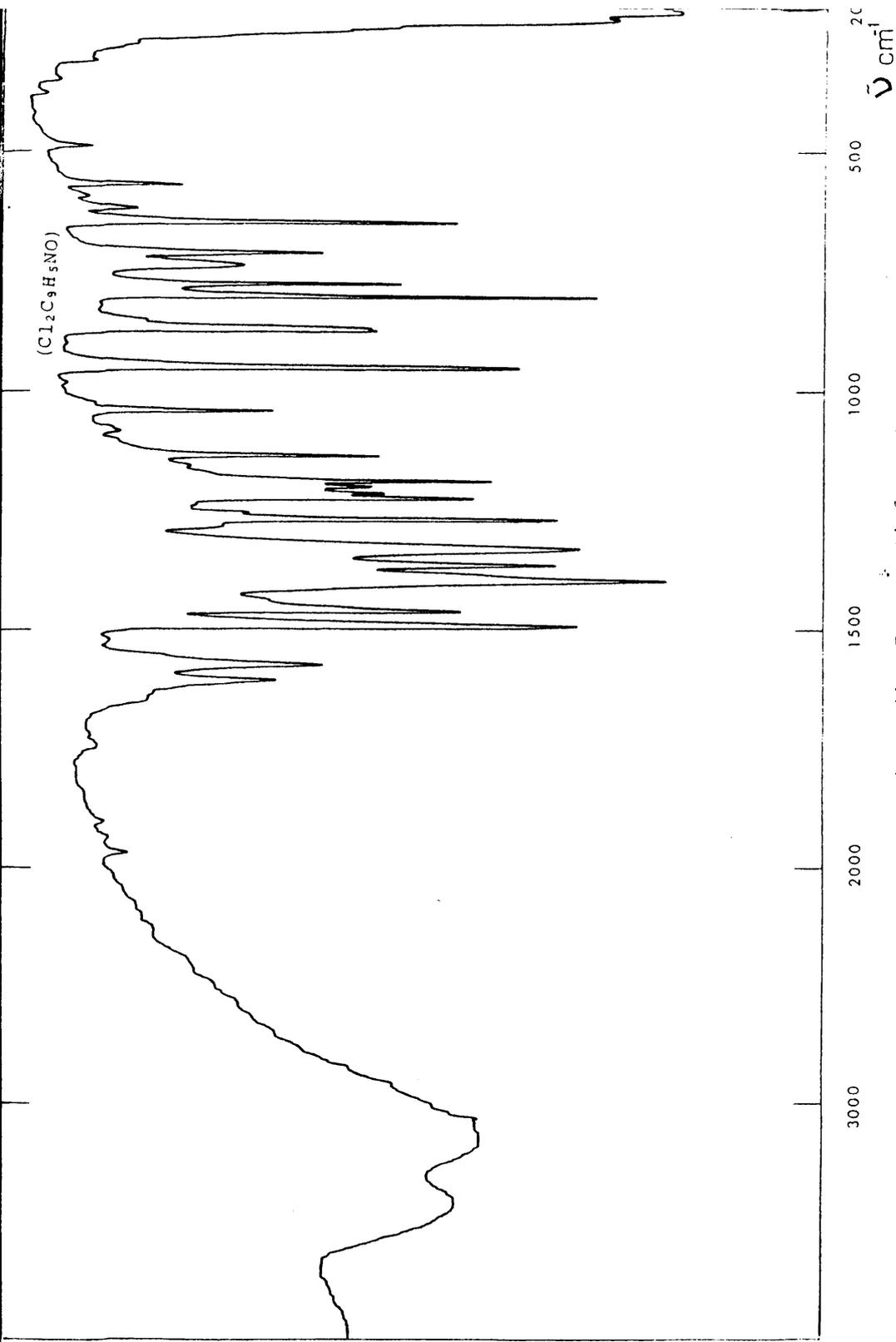


Fig. V.11.- Espectro infrarrojo

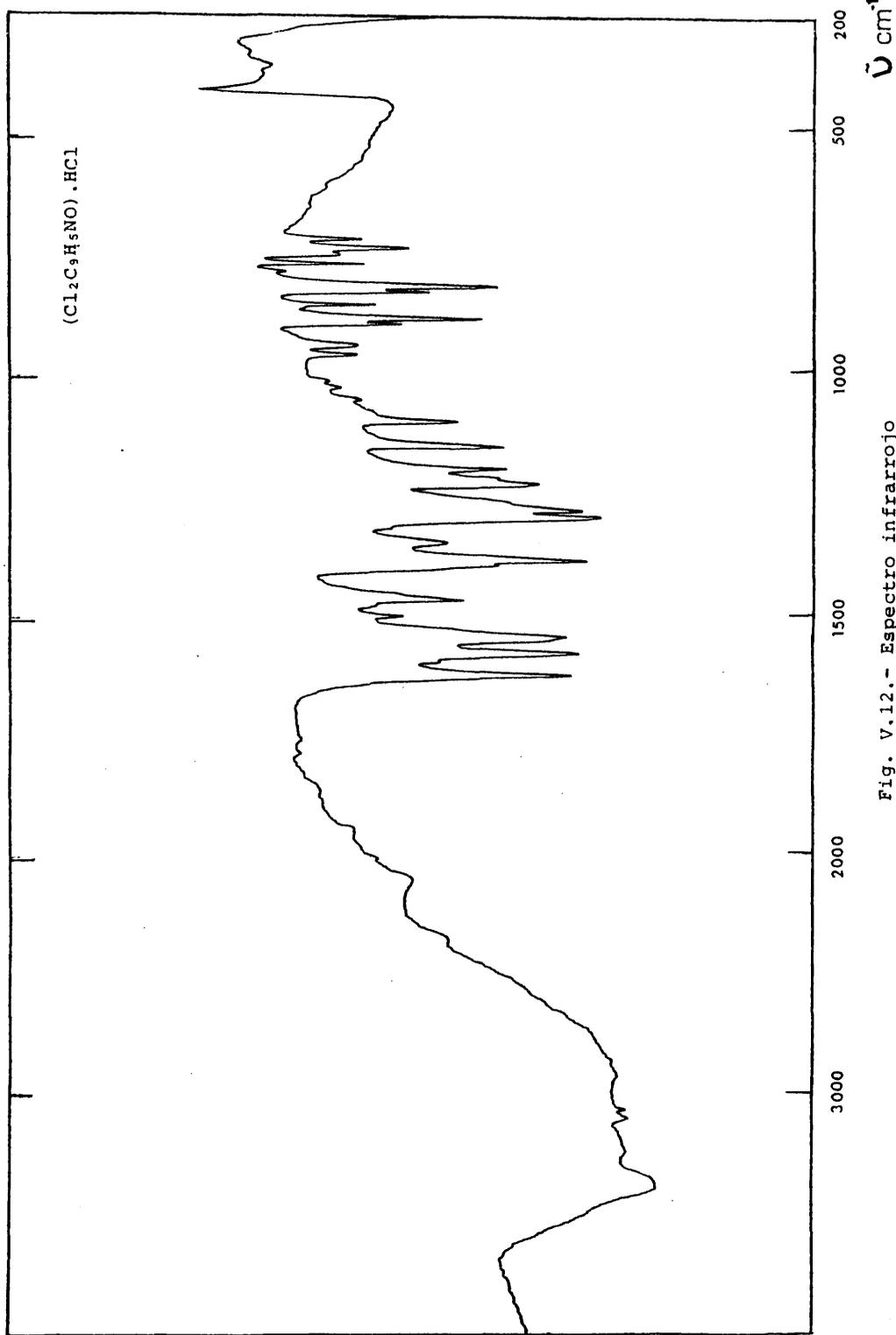


Fig. V.12.- Espectro infrarrojo

TABLA V-4

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$(Cl_2C_9H_5NO)_4Mo_2O_3$	DMSO	720	13.888	39	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		565	17.699	41	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
		375	26.666	11.357	Transferencia de carga
		348	28.735	7.644	Transferencia de carga
		265	37.735	69.888	Intraaligando
$(Cl_2C_9H_5NO)_2MoO(OH)$	DMSO	720	13.888	197	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		565	17.699	189	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
		385	25.974	9.102	Transferencia de carga
		340	29.411	6.105	Transferencia de carga
		266	37.593	38.850	Intraaligando
$(Cl_2C_9H_5NO)_2Mo_2O_4$	DMSO	690	14.492	33	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		385	25.974	9.957	Transferencia de carga
		340	29.411	5.047	Transferencia de carga
		264	37.878	54.560	Intraaligando
$(Cl_2C_9H_6NOH)_2MoOCl_5$	HCl 10M	710	14.084	19	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		370	27.027	8.491	Transferencia de carga
		326 (h)	30.674	7.195	Transferencia de carga
		315	31.746	8.923	Transferencia de carga
		304 (h)	32.894	8.437	Transferencia de carga
263	38.022	158.290	Intraaligando		

Los correspondiente espectros electrónicos, se muestran en las figuras V-13 a V-16.

V-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico:

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno;

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla V-5. Los correspondientes termogramas se muestran en las figuras V-17 a V-20.

DISCUSION DE RESULTADOS.

El primer complejo de esta serie, de fórmula asignada $(Cl_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$, según los resultados de los análisis, presenta un momento magnético de 0,31 MB. El bajo valor de éste, nos hace suponer una estructura dímera con acoplamiento de spines realizado a través de un átomo de oxígeno puente. El enlace Mo-O-Mo se puede detectar por una banda que se manifiesta a 420 cm^{-1} en el espectro infrarrojo de este compuesto y -- que asignamos al modo de vibración simétrico. El correspondiente modo antisimétrico, no es posible detectarlo, debido a fuertes vibraciones que produce el ligando dicloro oxina en la zona de $750-800\text{ cm}^{-1}$ donde tiene lugar aquel.

Otras bandas detectables en el espectro infrarrojo, se presentan a 900 cm^{-1} , que asignamos al modo de vibración simétrico de un enlace Mo=O y que puede corresponder a dos enlaces Mo=O en disposición cis (3), y una banda a 325 cm^{-1} , que atribuimos al enlace Mo-N y que se manifiesta en todos los complejos de esta serie, excepto en el compuesto de fórmula $(Cl_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$ que corresponde a una sal.

Las tres bandas, correspondientes a los enlaces Mo-O-Mo, Mo=O y Mo-N no se manifiestan en el espectro del ligando dicloro oxina.

En el espectro electrónico del complejo dímero $(Cl_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$, se manifiestan dos bandas en zona visible, a 720 y 565 nm que atribui-

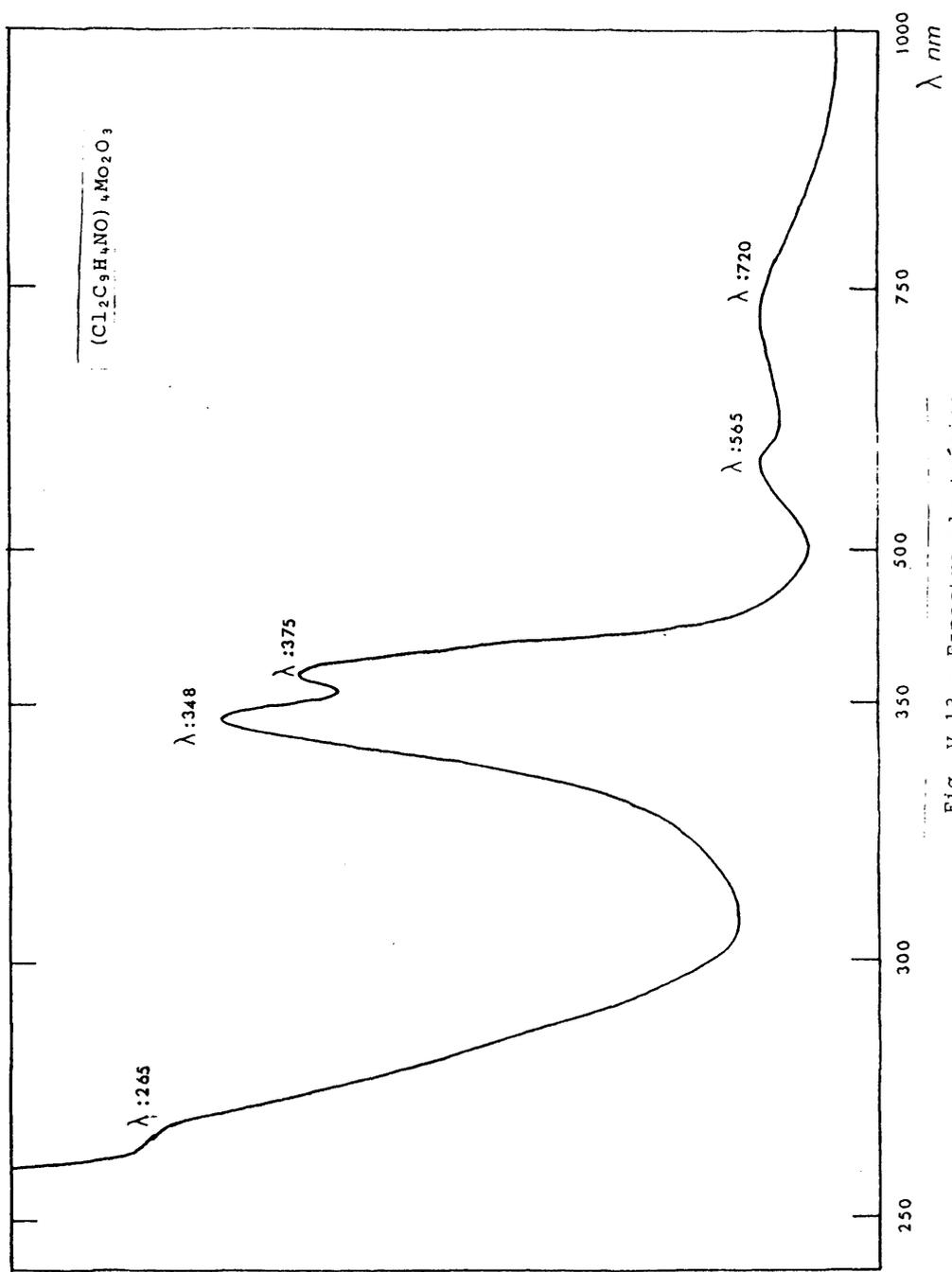


Fig. V.13.- Espectro electrónico

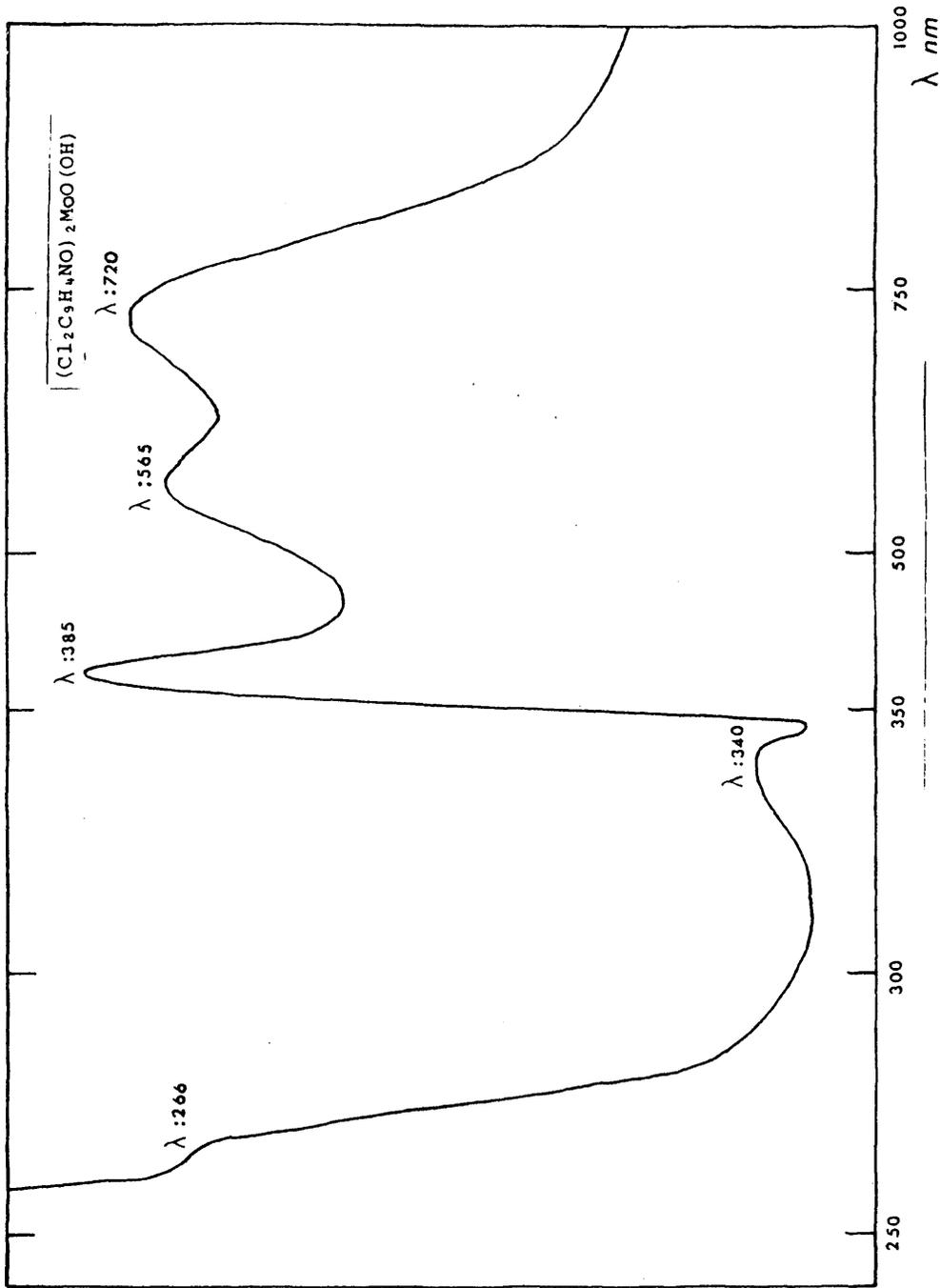


Fig. V.14.- Espectro electrónico

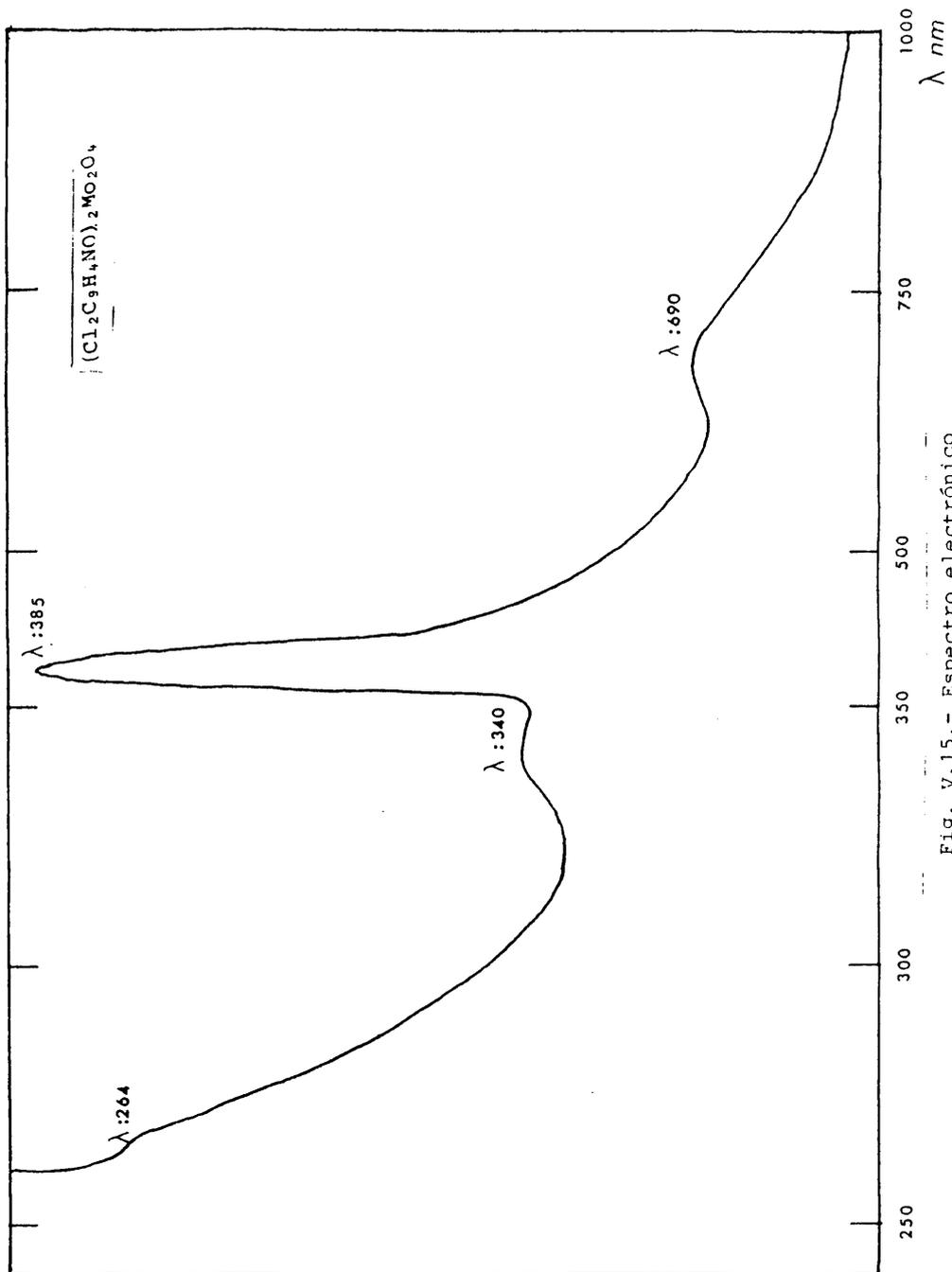


Fig. V.15.- Espectro electrónico

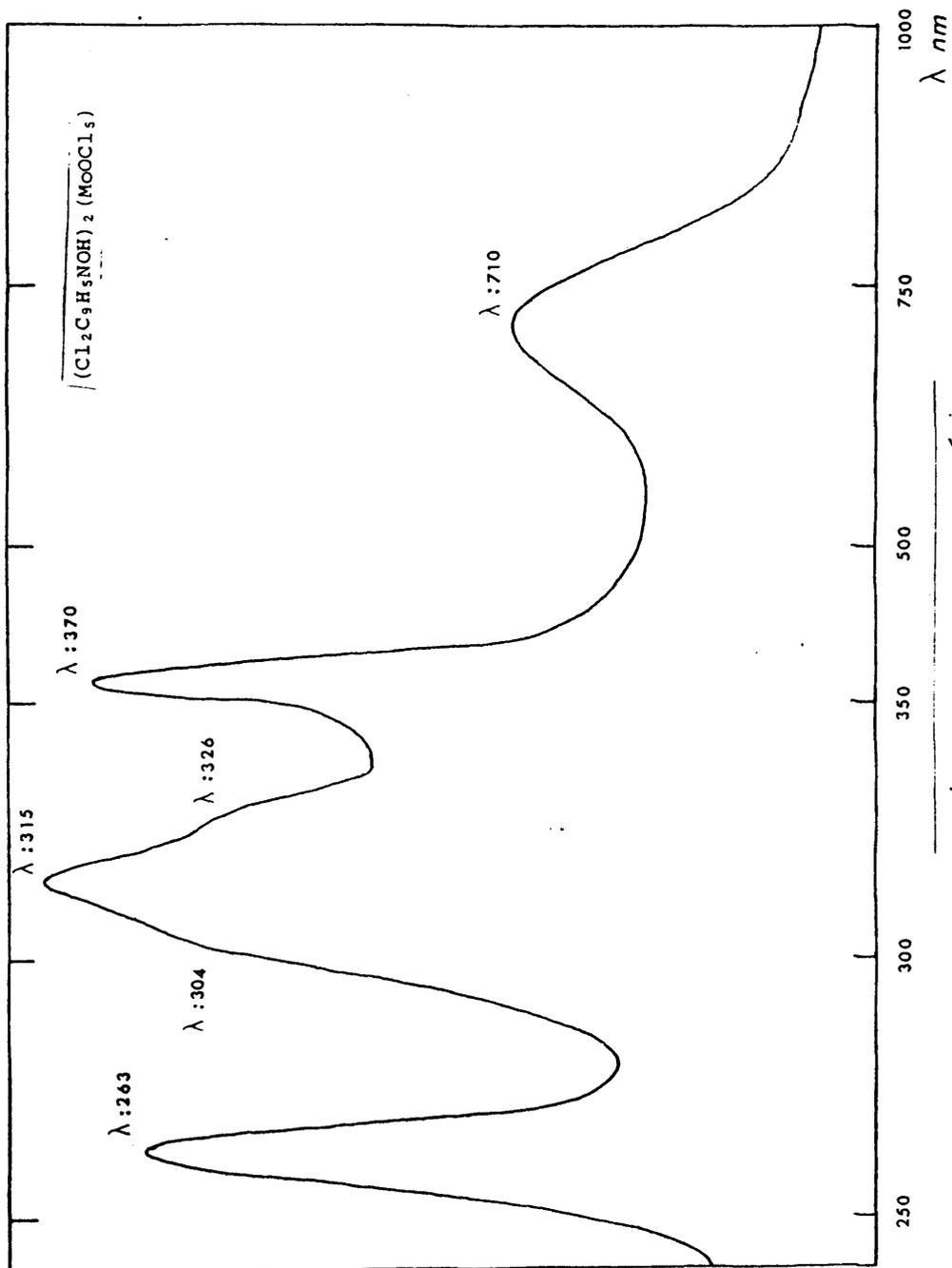


TABLA V-5

Complejo	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (% calc)	$\Delta P/P$ (% exp)	Fase identificada
$(Cl_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$	150°-440°	exotérmico	26,01	26,00	$(C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$
	460°-705°	exotérmico	64,18	64,19	MoO_3
$(Cl_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$	157°-425°	exotérmico	25,59	25,50	$(C_9H_4NO)_2MoO(OH)$
	430°-650°	exotérmico	54,48	54,36	MoO_3
$(Cl_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$	120°-430°	exotérmico	20,82	21,00	$(C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$
	460°-700°	exotérmico	46,67	46,83	MoO_3
$(Cl_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$	50°-95°	endotérmico	20,29	20,10	$(C_9H_4NO)_2(MoOCl_5)$
	100°-150°	endotérmico	19,09	19,37	$MoOCl_3 \cdot 2(C_9H_4NO)$
	170°-578°	exotérmico	68,97	68,99	MoO_3

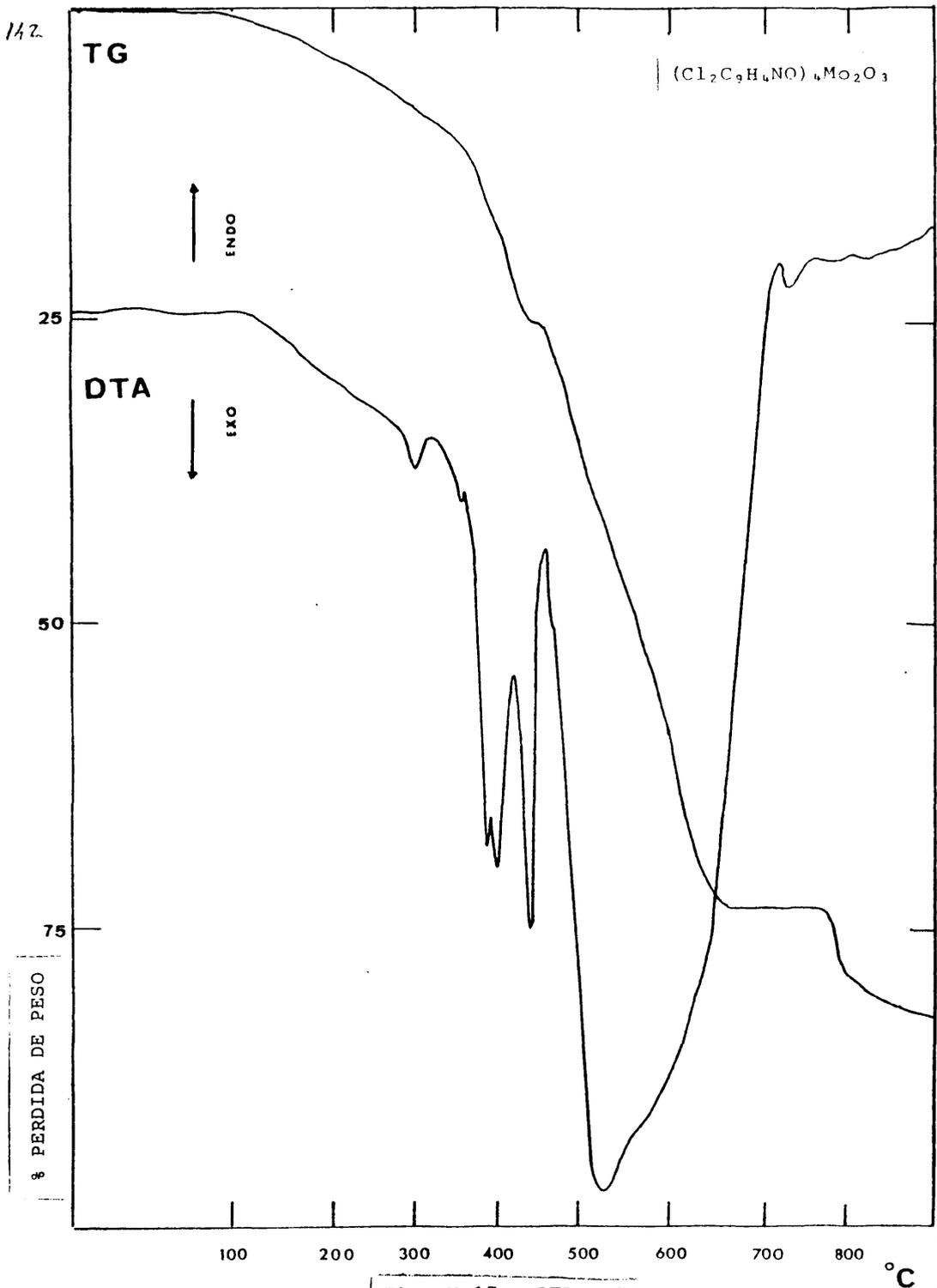


Fig. V.17.- ATD y TG

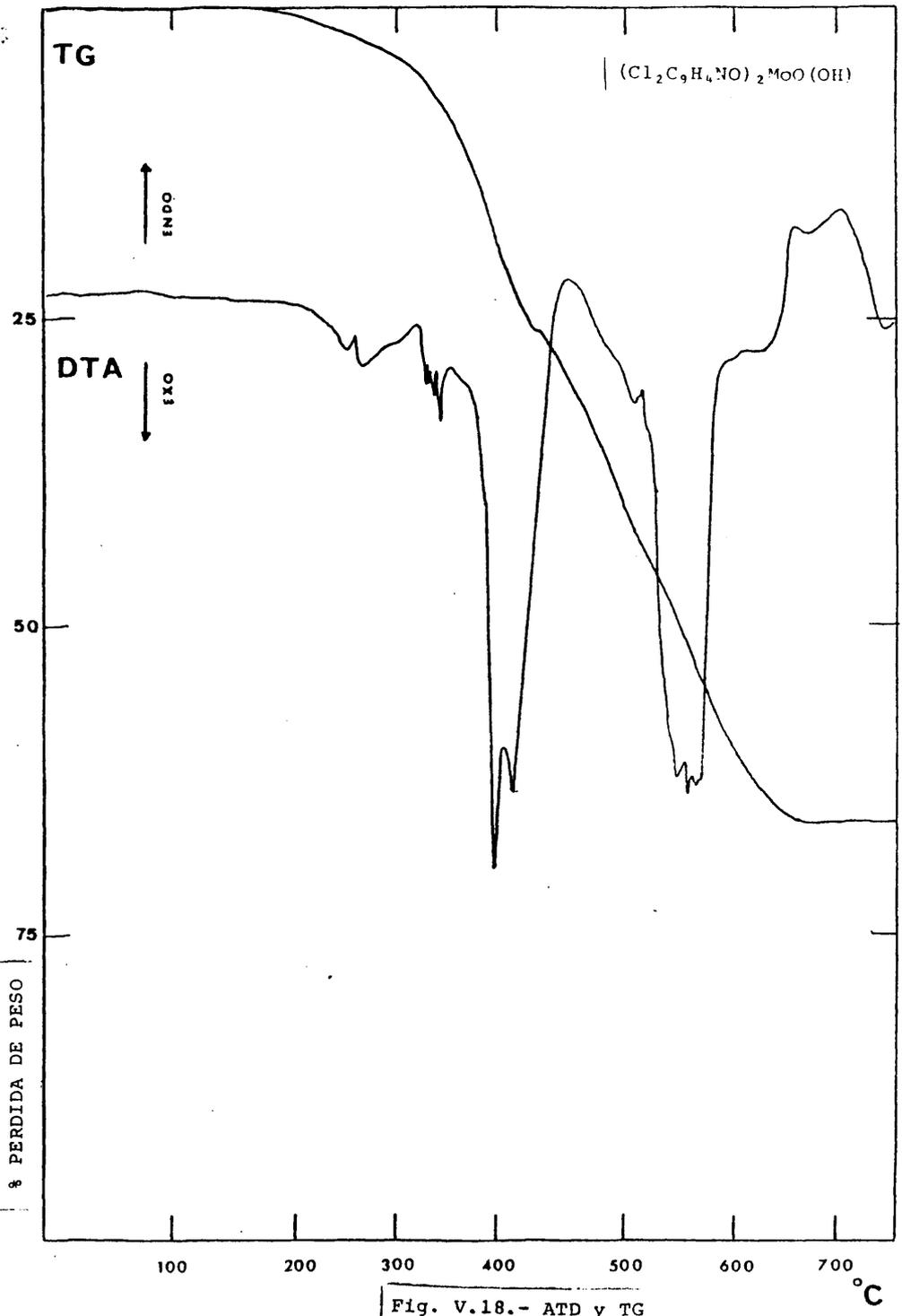


Fig. V.18.- ATD y TG

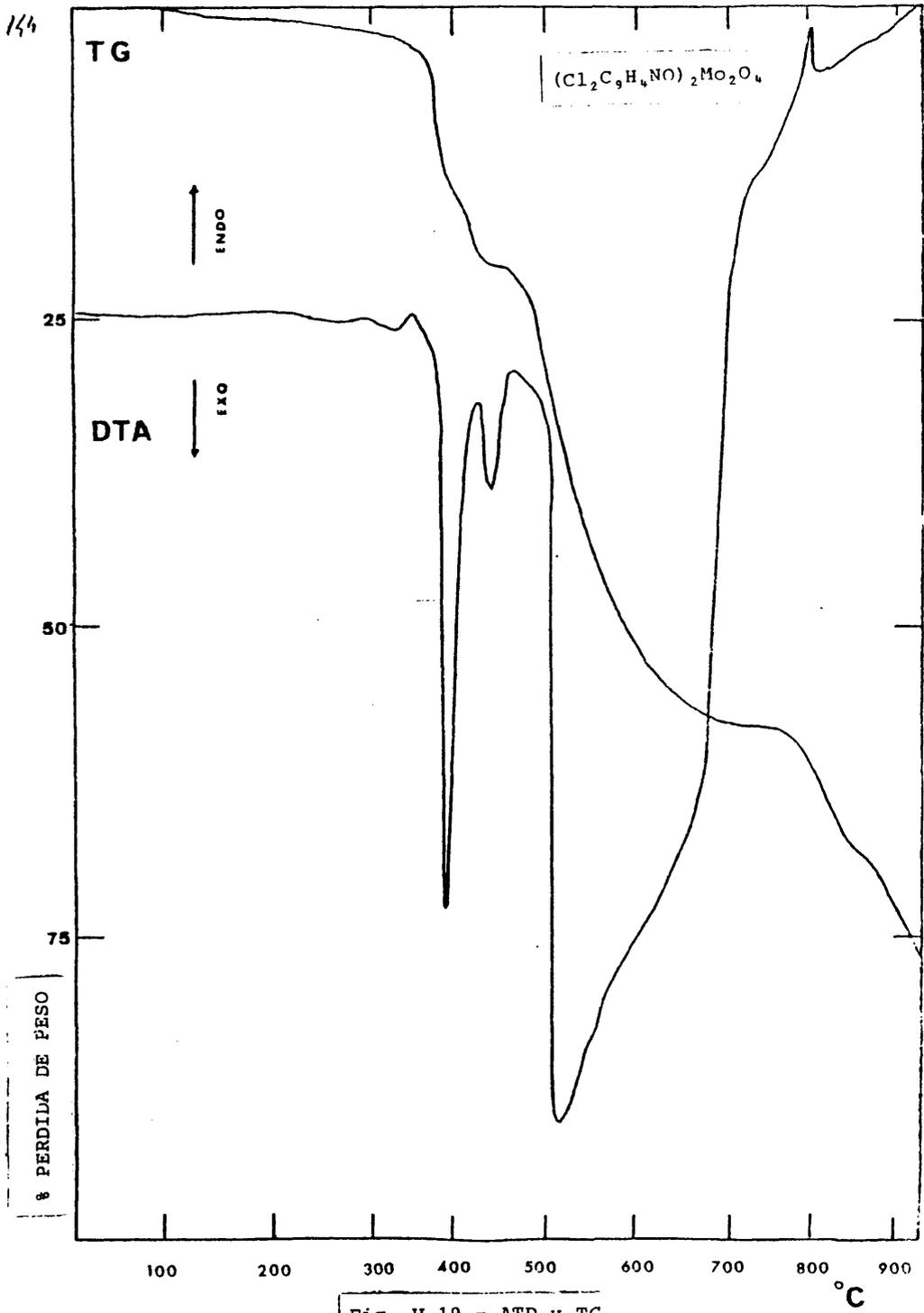


Fig. V.19.- ATD y TG

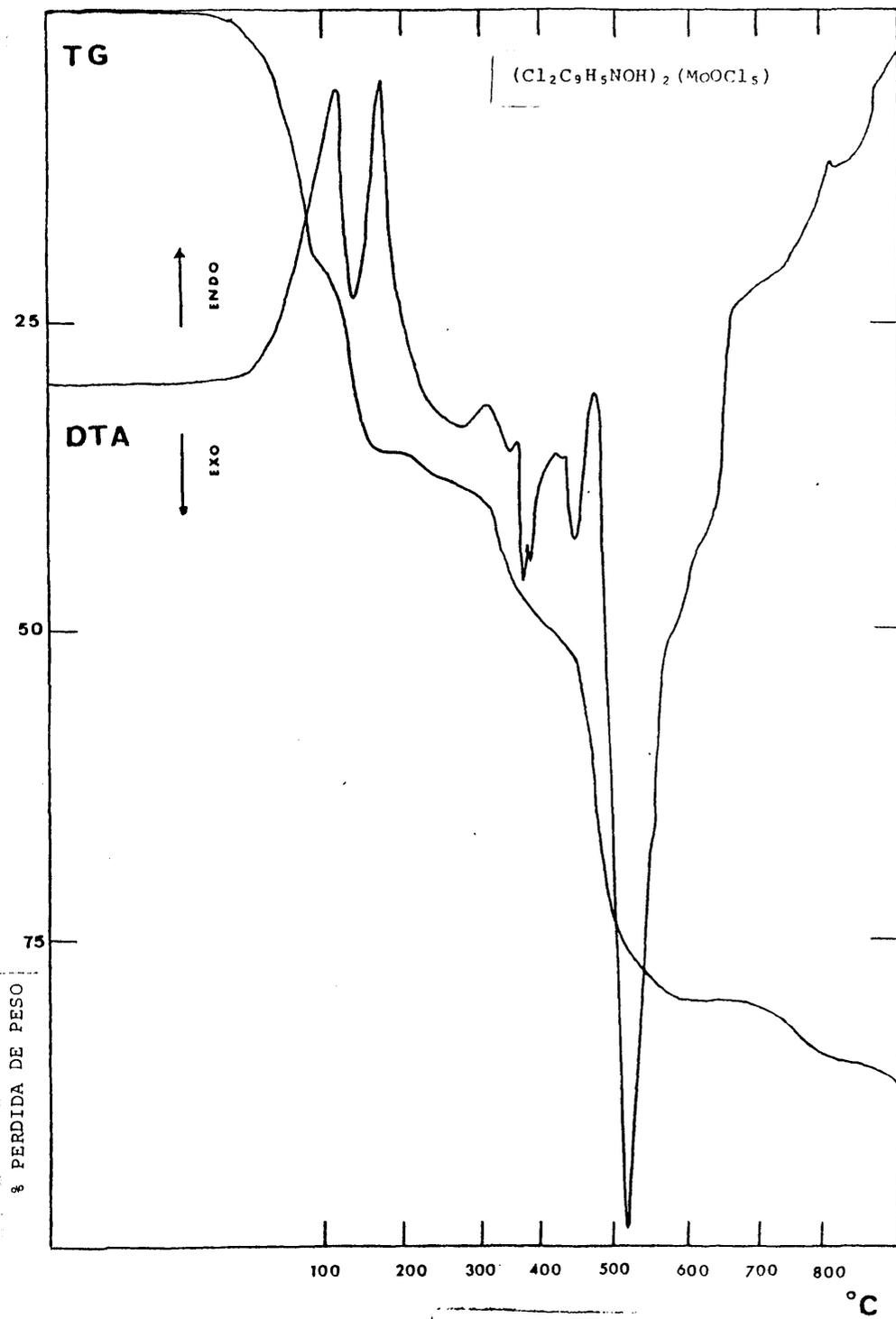
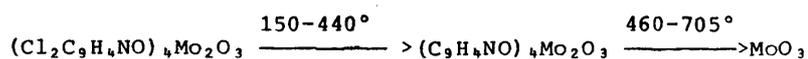


Fig. V.20.- ATD y TG

mos a transiciones d-d del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, correspondiendo a una posible estructura octaédrica distorsionada.

En zona ultravioleta, se registran tres bandas a 375; 348 y 265 nm y que asignamos a transferencias de carga las dos primeras y a una transición intraligando la última.

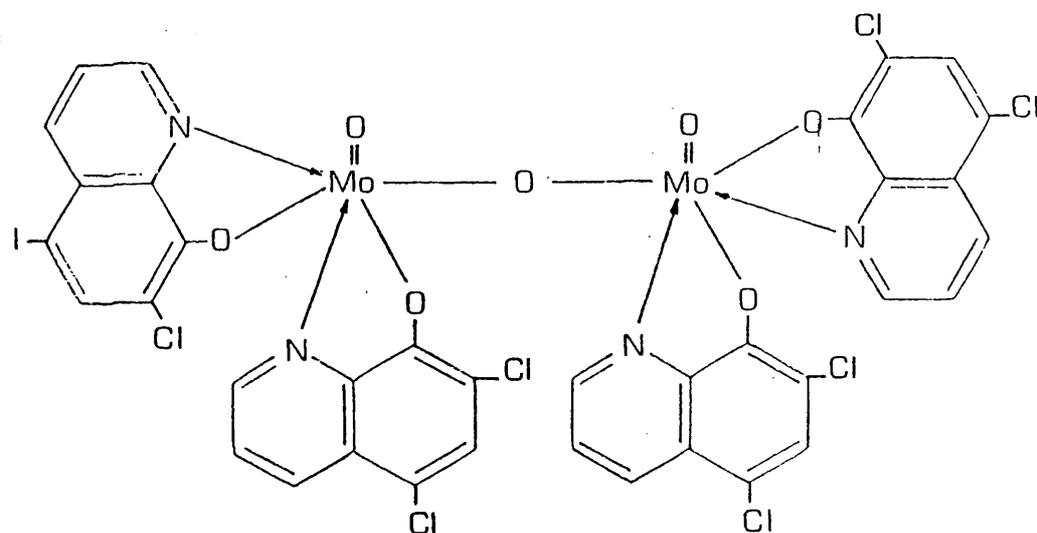
En el ATG de este compuesto dímero, se manifiestan dos procesos a 150-440°C y 460-705°C, que corresponden a procesos exotérmicos según el ATD, y que son debidos a las siguientes reacciones:



En un intervalo de 150-440°C pierde los dos átomos de Cloro para dar el dímero de molibdeno con oxina, estudiando anteriormente en la primera serie de este trabajo y que ha sido identificado por espectrofotometría I.R. . A una temperatura de 460°C se produce la formación del óxido de molibdeno MoO_3 .

Por todo ello, asignamos una estructura dímica y estequiometría 2:1 al compuesto de fórmula $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$ del tipo que observa en la figura siguiente.

El compuesto de fórmula $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$, asignada a partir de los datos analíticos, tiene un momento magnético calculado de 1,47 MB por lo que le asignamos una estructura monómera. En el espectro infrarrojo de este compuesto, no se manifiesta la banda de vibración simétrica del puente Mo-O-Mo, que en el anterior compuesto dímero $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$ se registra a 415 cm^{-1} .



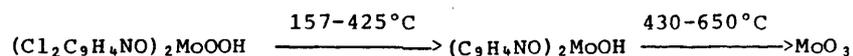
Otras bandas que se manifiestan en el espectro infrarrojo de este complejo monómero, son a 895 cm^{-1} ; 290 cm^{-1} y 325 cm^{-1} . La primera banda, la asignamos a la tensión de vibración simétrica del enlace $\text{Mo}=\text{O}$, la segunda a 290 cm^{-1} , la atribuimos a la vibración del enlace $\text{Mo}-\text{OH}$ y que se manifiesta a frecuencias parecidas en otros compuestos con enlace metal-OH (66). Por último, la banda que se registra a 325 cm^{-1} , la atribuimos al enlace $\text{Mo}-\text{N}$. Estas tres bandas no se manifiestan en el espectro infrarrojo del correspondiente ligando.

En el espectro electrónico del compuesto monómero $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$, se registran dos bandas en zona visible a 720 y 565 nm que la 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.

En zona ultravioleta, se manifiestan tres transiciones a 385; 340 y 266 nm, las dos primeras correspondientes a transferencias de carga y la última a una transición intraligando, para una estructura octaédrica distorsionada.

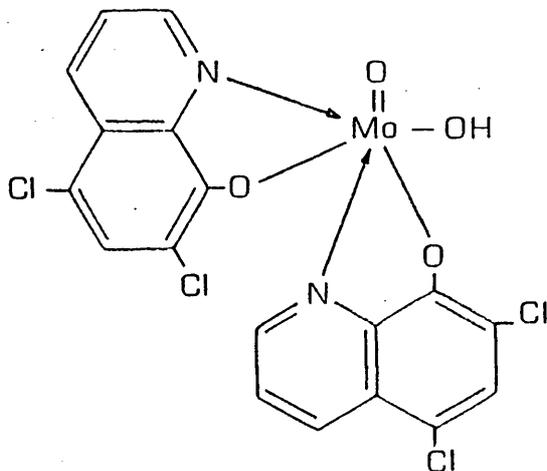
En el ATG, se producen dos procesos, en unos intervalos de temperaturas de $157-425^\circ\text{C}$ y $430-650^\circ\text{C}$ que corresponden, el primero a la -

pérdida de los dos átomos de Cl y el segundo a la formación del --
óxido de molibdeno MoO_3 , según los procesos:



Es de destacar el hecho, de que mientras en los compuestos mo
números de oxina y 2-metil oxina, $(\text{oxina})_2\text{MoOOH}$ y $(\text{metil oxina})_2\text{MoOOH}$,
en un intervalo de $125-170^\circ\text{C}$ ó $190-180^\circ\text{C}$ respectivamente, pierden --
una molécula de agua para formar el complejo dímero de fórmula ---
 $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$, en el caso del compuesto monómero con ligando dicloro oxina
no ocurre este proceso, quizás debido al impedimento estérico de
los dos átomos de cloro.

Según este estudio, asignamos una estructura monómera para el --
compuesto de fórmula $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoOOH}$ y estequiometría 2:1 del tipo:



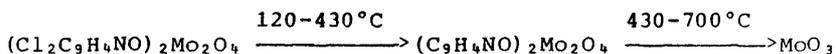
El compuesto de fórmula $(Cl_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$, concordante con los análisis realizados, tiene un momento magnético calculado de 0,12 MB, lo que nos hace asignar una estructura dímica. En el espectro infrarrojo de éste compuesto, se registra una banda a 415 cm^{-1} , que asignamos a la vibración de tensión simétrica de un enlace puente Mo-O y, como en el caso del compuesto dímico de estequiometría 2:1 de fórmula $(Cl_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$, no es posible detectar el modo de vibración antisimétrico de éste enlace, por fuertes bandas que se registran en esa zona ($800-750\text{ cm}^{-1}$), debidas al ligando.

El correspondiente espectrograma de masas, muestra el pico molecular a $m/e=682$, y confirma la fórmula asignada $(Cl_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$ lo que nos hace asignar una estructura dímica, con una unión puente $Mo \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} Mo$, siendo la única posibilidad de unión que tienen los átomos de molibdeno, según la fórmula estructural.

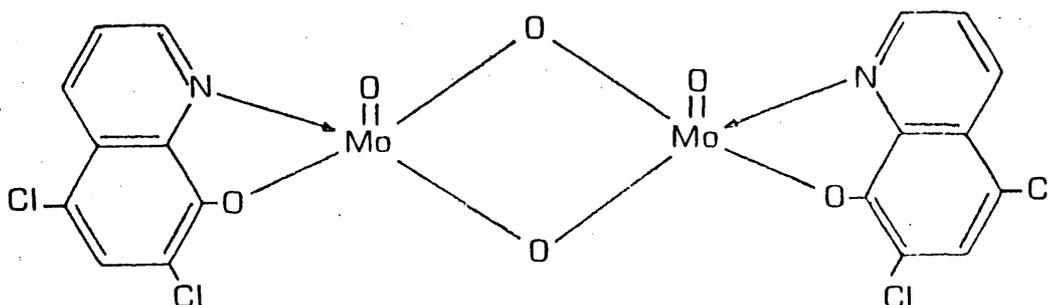
En el espectro infrarrojo de éste complejo, se registran otras dos bandas a 905 y 330 cm^{-1} , que atribuimos a la tensión de vibración simétrica de un enlace Mo=O, y a un enlace Mo-N respectivamente.

El espectro electrónico en zona visible, da una sola banda a 690 nm que atribuimos a una transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ mientras que en zona ultravioleta se registran tres bandas a 385 ; 340 y 264 nm que asignamos a transferencias de carga las dos primeras, y la última a una transición intraligando

En el ATG se registran dos pérdidas, a intervalos de temperaturas de $120-430^\circ\text{C}$ y $460-700^\circ\text{C}$ que corresponden, el primero a un proceso de pérdida de los dos átomos de cloro y el segundo a la formación del óxido de molibdeno MoO_3 , según las reacciones:



Según estos datos, atribuimos una estructura dímica a éste complejo y estequiometría 1:1:



El compuesto $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$, presenta un comportamiento químico típicamente salino y un momento magnético de 1,7 MB, correspondiente a un electrón desapareado, lo que nos hace asignar una estructura monómera a este compuesto con un átomo de Mo(V).

El espectro infrarrojo, muestra bandas a 320 cm^{-1} que asignamos a un enlace Mo-N y a 960 cm^{-1} que atribuimos a la vibración de tensión simétrica de un enlace Mo=O. Es significativo el desplazamiento a mayores frecuencias de este enlace (60 cm^{-1}) en el compuesto $(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$ con respecto a los tres complejos de esta serie anteriormente estudiada, y que mas adelante comentaremos.

La banda que aparece a 3.070 cm^{-1} la atribuimos al enlace N-H⁺. En el espectro I.R. del HCl de la 5-7 dicloro oxina, se manifiesta a 3.060 cm^{-1} . Esta pequeña variación de la frecuencia (10 cm^{-1}) nos indica, que en éste caso, el enlace de hidrógeno N-H...Cl es muy débil. En la figura V-21, representamos comparativamente ambos espectros.

El espectro electrónico, muestra una sola banda a 710 nm en zona visible que asignamos a una transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$, para una posible estructura octaédrica distorsionada, y cinco bandas en zona Ul-

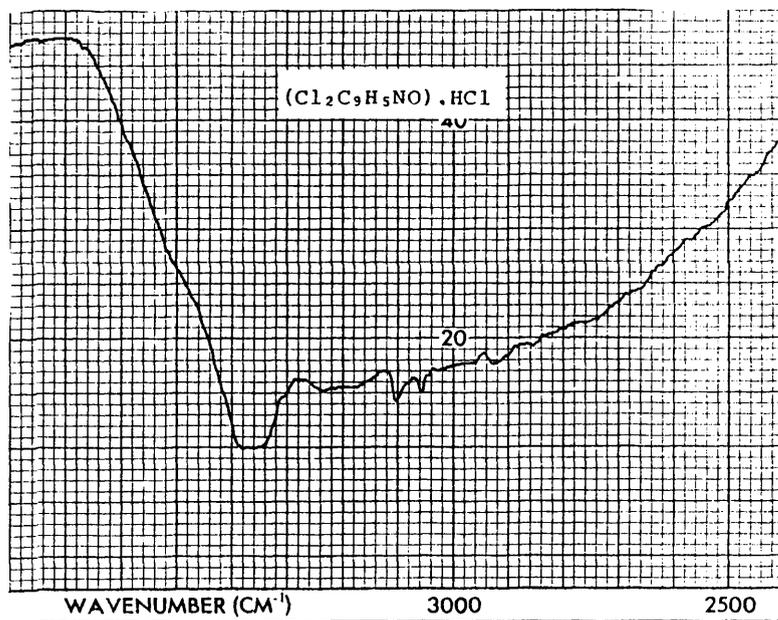
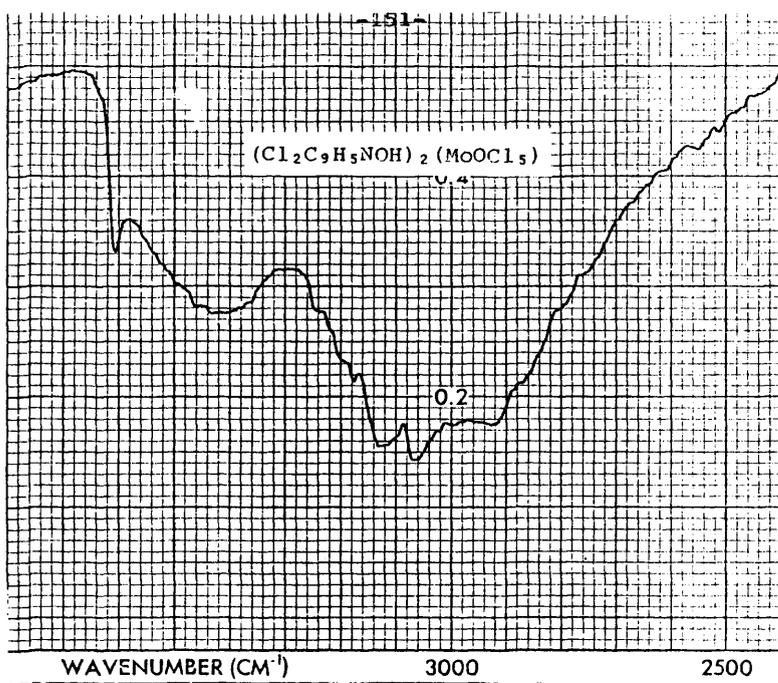
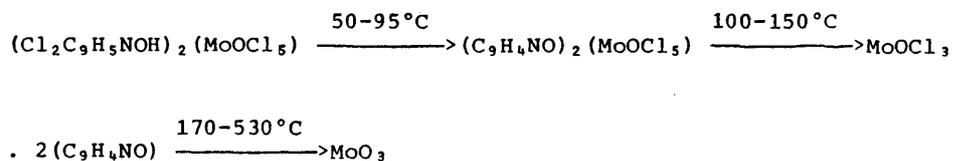


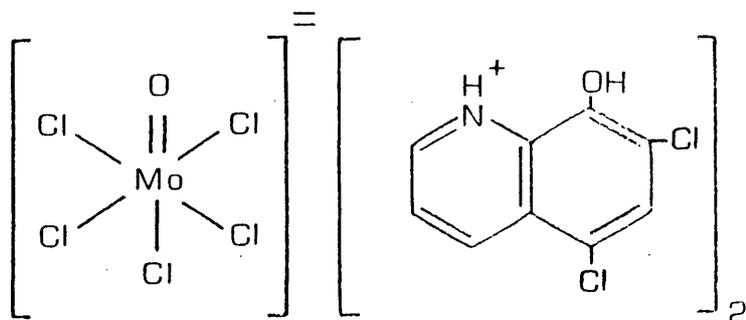
Fig. V.21.- Espectros infrarrojos

travioleta a 370; 326; 315; 304 y 263 nm que atribuimos a transferencias de carga las cuatro primeras, y a una transición intraligando a la última.

En el ATG, se producen tres procesos de pérdida a intervalos de temperaturas de 50-95°C; 100-150°C y 170-570°C que corresponden a los siguientes compuestos formados:



Por todo ello, asignamos una estructura monómera de estequiometría 2:1 para este compuesto, del tipo que se muestra en la siguiente figura:



VI.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 5-7 DIBROMO OXINA.

Se han obtenido los siguientes complejos de molibdeno (V) con 5-7 dibromo oxina:

- 1) $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$
- 2) $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$
- 3) $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$
- 4) $(\text{Br C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$

VI-1.- Obtenciones:

VI-1.1.- $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$.

Se disuelven 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 40 ml de agua. Por otro lado se prepara una disolución de 6,06 g (0,02 moles) de 5-7 dibromo oxina en 400 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Una vez fría esta disolución, se añade sobre la de molibdato sódico. La solución toma color amarillo. A continuación, se añade una disolución de 0,4 g de ditionito sódico en 40 ml de agua, cambiando el color de la solución a verde. Se agrega ácido acético gota a gota y con agitación hasta pH=5 y precipitación total. La solución se oscurece inicialmente, y a continuación precipita un sólido verde, el cual lo separamos por filtración a vacío. Lavamos el sólido con una mezcla de 10 ml de agua y 10 ml de etanol a ebullición, filtrando el residuo en caliente y a vacío, y desecándolo sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 8 g.

VI-1.2.- $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$:

Se disuelven 10 g de $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 45 ml de agua. Se acidula con HCl 2N hasta pH=2 y se tamponiza con 5 ml de solución tampón pH=1,1 (HCl/ClK). Se añaden 10 g de sulfato de hidrazina finamente,

pulverizada y se hierve durante 5 minutos con agitación. Se deja enfriar y se filtra por filtro de pliegues. Neutralizamos el filtrado con NaOH al 10% hasta pH=7 y se añaden 5 ml de solución tampón pH=5,9. Precipita un sólido marrón, identificado como $\text{MoO}(\text{OH})_3$, que se separa por filtración a vacío. Se lava con agua y se disuelve en 100 ml de ácido acético concentrado, calentando durante 10 minutos, se filtra y una vez fría la disolución se añade al líquido -- filtrado 10 g de 5-7 dibromo oxina disuelta en la mínima cantidad de ácido acético en caliente. Se concentra la solución sobre baño de arena hasta 1/3 de volumen. Precipita un polvo que se filtra a vacío y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 4,5 g.

VI-1.3.- $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$:

Se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 40 ml de agua, se añade NaOH hasta pH=10 y se calienta a ebullición durante 5 minutos.

Por otro lado se disuelven 3,03 g (0,01 moles) de 5-7 dibromo oxina en 60 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Una vez frías ambas disoluciones se mezclan y la solución resultante toma coloración amarilla.

A continuación se añade una disolución de 0,5 g de ditionito sódico en 50 ml de agua. La solución cambia a color verde. Se deja en nevera 24 horas y se agrega HCl 2N gota a gota y con agitación hasta pH=2, precipitando un sólido que separamos por filtración a vacío.

Lavamos el sólido con mezcla de etanol-agua a ebullición y se filtra en caliente y a vacío, obteniendo un sólido negro, que desecamos sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 6 g.

VI-1.4.- (Br₂C₉H₅NOH)₂(MoOCl₅):

Se parte de 2 g de MoCl₅, al cual se le añaden 50 ml de agua, agitando hasta total desprendimiento de vapores de cloro. Se añade NH₃ concentrando gota a gota y con agitación, hasta pH=8-9 y total precipitación. La solución, originalmente de color verde, pasa a tomar una coloración parda, precipitando un sólido marrón identificado como MoO(OH)₃, el cual se filtra a vacío y se lava con agua. Una vez seco dicho sólido, se disuelven en 25 ml de HCl concentrado y se le añade una solución de 3 g de 5-7 dibromo oxina en 100 ml de HCl concentrado. Se concentra la mezcla en baño de arena y se satura con HCl gas, durante 45 minutos en baño de hielo. Se guarda en nevera y a las 48 horas se forman cristales de color verde esmeralda, los cuales se filtran a vacío, se purifican con HCl concentrado y caliente, y se desecan sobre KOH.

Rendimiento: 3,5 g.

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 de Molibdeno corresponde a una ecuación:

$$Y=0,01001X-0,013$$

y que se representa en la fig. VI-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 VI-2 a VI-5.

TABLA VI-1

Fórmula	% Calculados				% Encontrados			
	C	H	N	Mo	C	H	N	Mo
$(\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$	29,83	1,10	3,87	13,26	30,21	1,02	3,92	13,22 (1) 14,01 (2)
$(\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{NO})_2\text{MoO}(\text{OH})$	29,46	1,23	3,82	13,10	29,62	1,32	3,74	13,19 (1) 14,12 (2)
$(\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$	25,11	0,93	3,26	22,33	24,75	1,42	3,31	22,41 (1) 23,24 (2)
$(\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$	24,07	1,34	3,12	19,78	25,11	1,26	3,07	19,85 (1) 11,23 (2)

(1) Método espectrofotométría Absorción Atómica.

(2) Método gravimétrico.

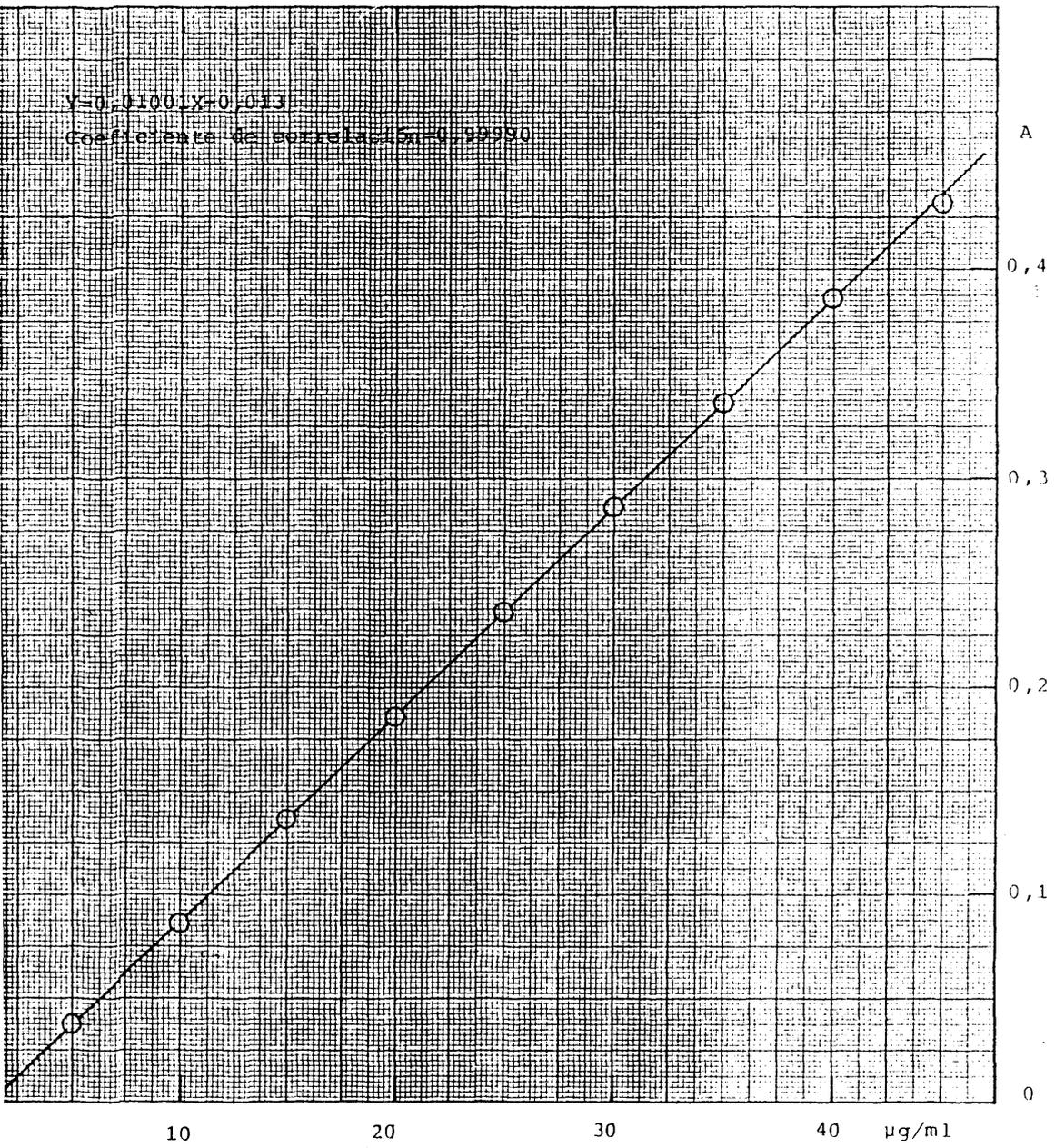


Fig. VI.1.- Recta de calibrado

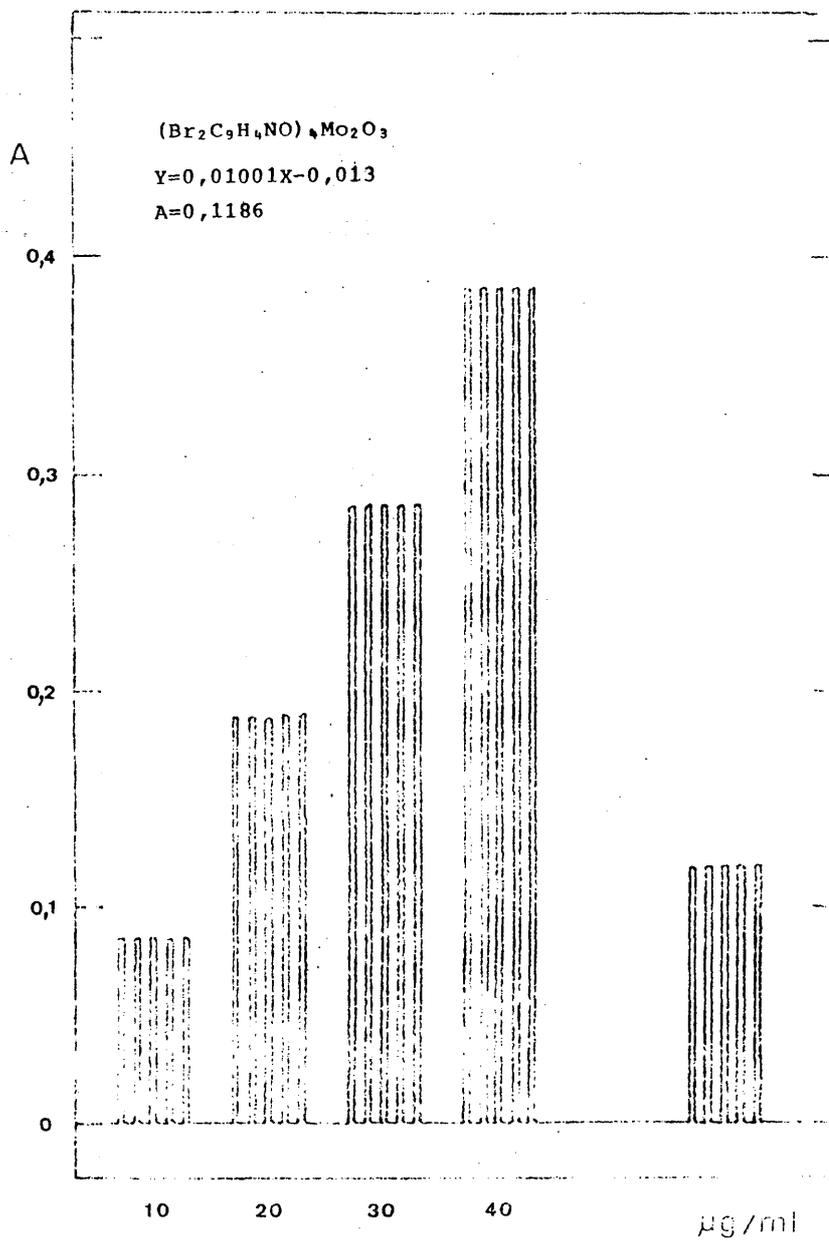


Fig. VI.2.- Análisis de Molibdeno

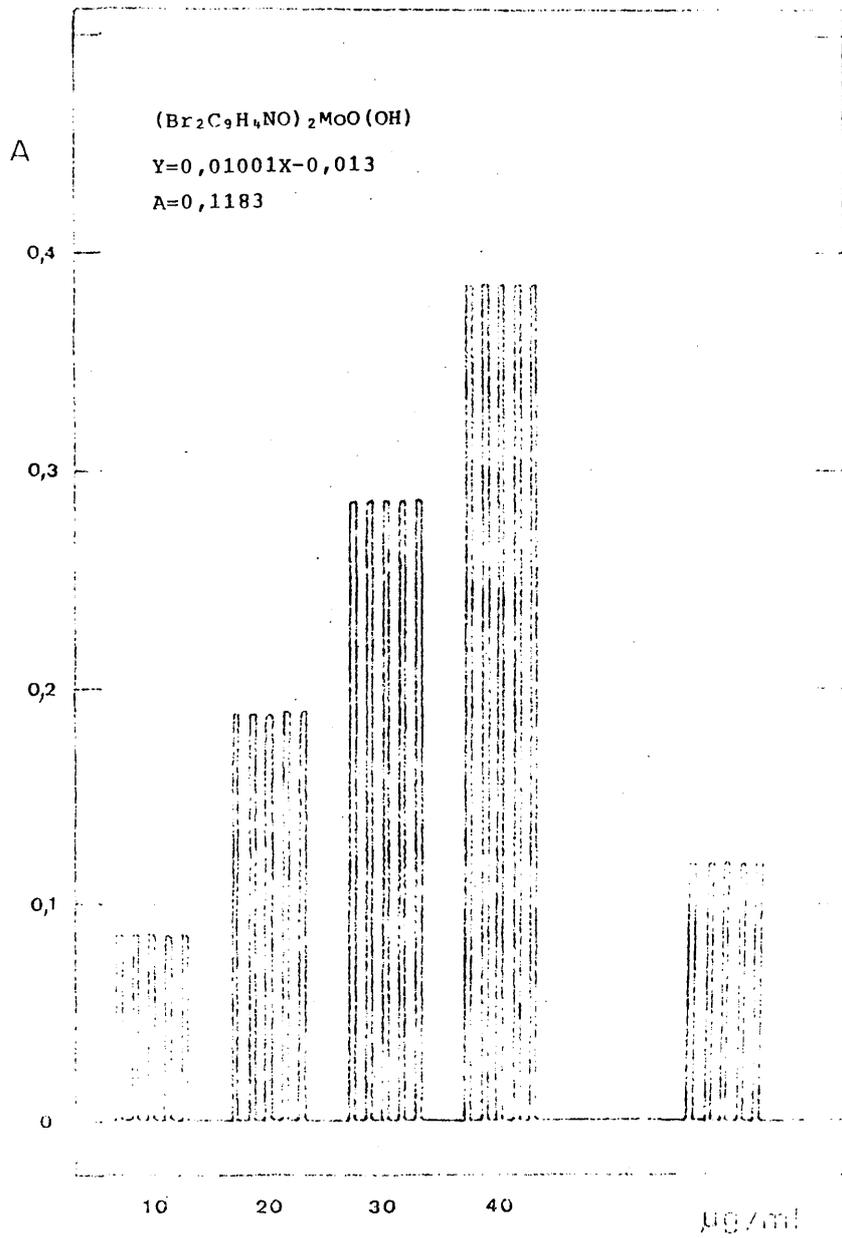


Fig. VI.3.- Análisis de Molibdeno

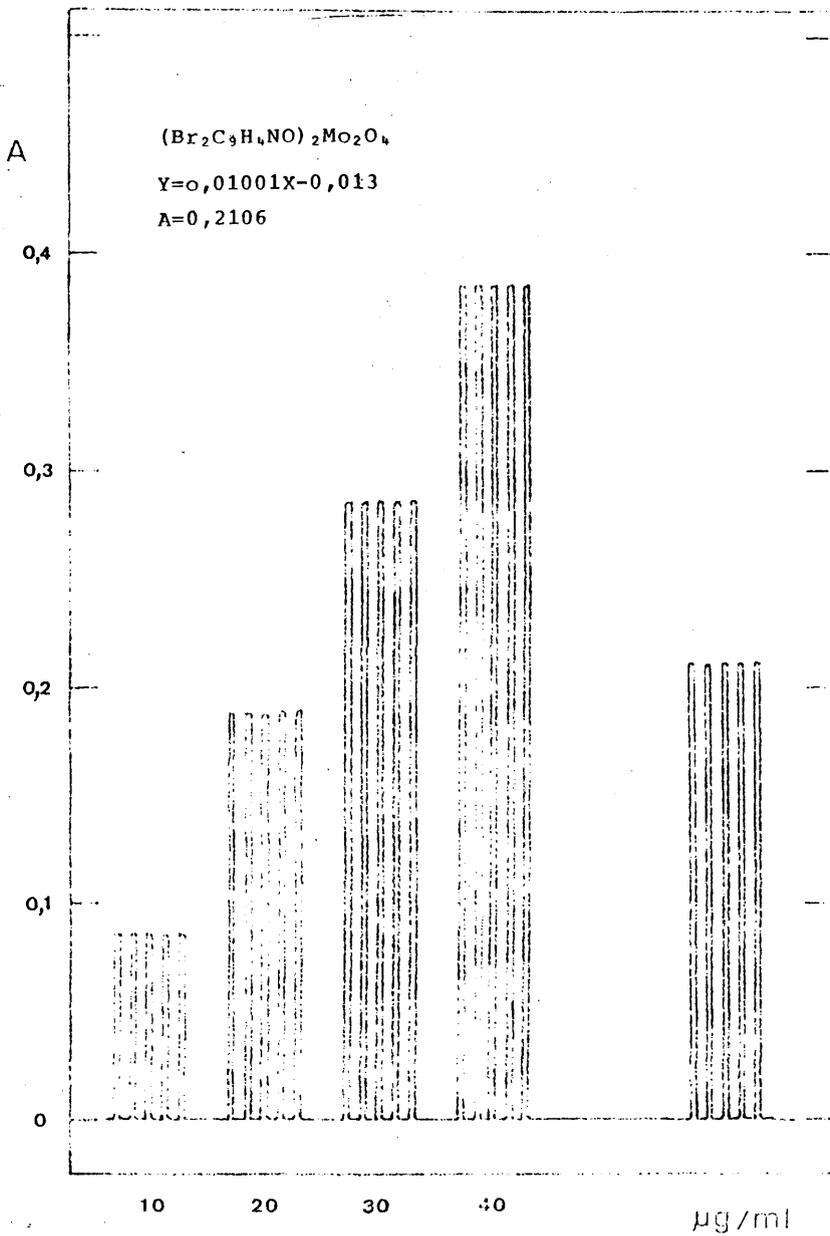
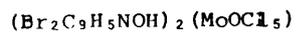


Fig. VI.4.- Análisis de Molibdeno



$Y=0,01001X-0,013$

$A=0,0941$

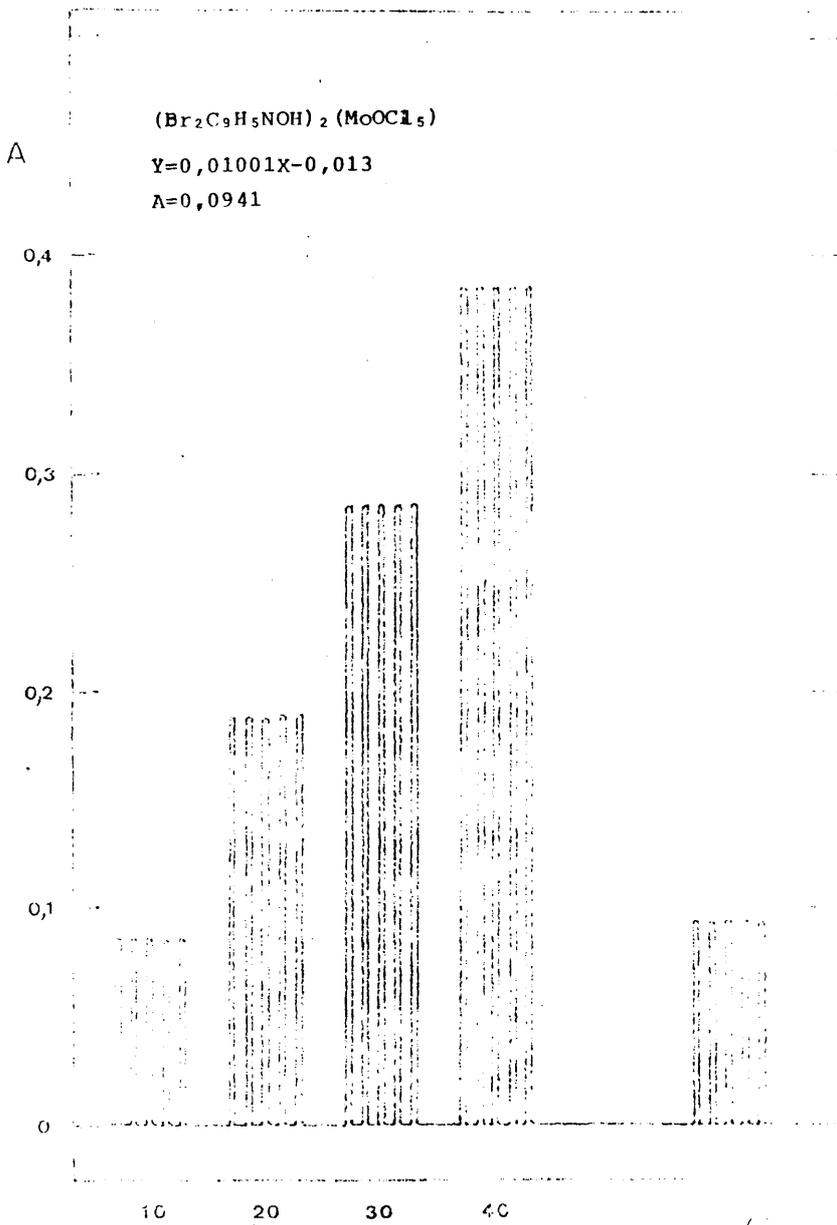


Fig. VI.5.- Análisis de Molibdeno

En la fig. VI-6, se muestra la curva potenciométrica obtenida en la valoración del Cl en el compuesto: $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2\text{MoOCl}_5$.

VI-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 VI-2.

VI-4.- Espectros infrarrojos:

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

En la Tabla VI-3, se indican las principales bandas.

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

Con fines comparativos se ha registrado el espectro del ligando 5-7 dibromo oxina, y el del clorhidrato de 5-7 dibromo oxina, que se representan en las figuras VI-11 y VI-12.

VI-5.- Espectros electrónicos:

Los espectros electrónicos de los complejos se han determinado sobre disoluciones de los productos en Dimetil sulfóxido ó en HCl 11 M.

En la Tabla VI-4, se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta.

Los correspondientes espectros electrónicos se muestran en las figuras VI-13 a VI-16.

$(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2 (\text{MoOCl}_5)$

Muestra= 68,6 mg

Volumen= 3,95 ml

NO_3Ag 0,1 N $f=0,9709$

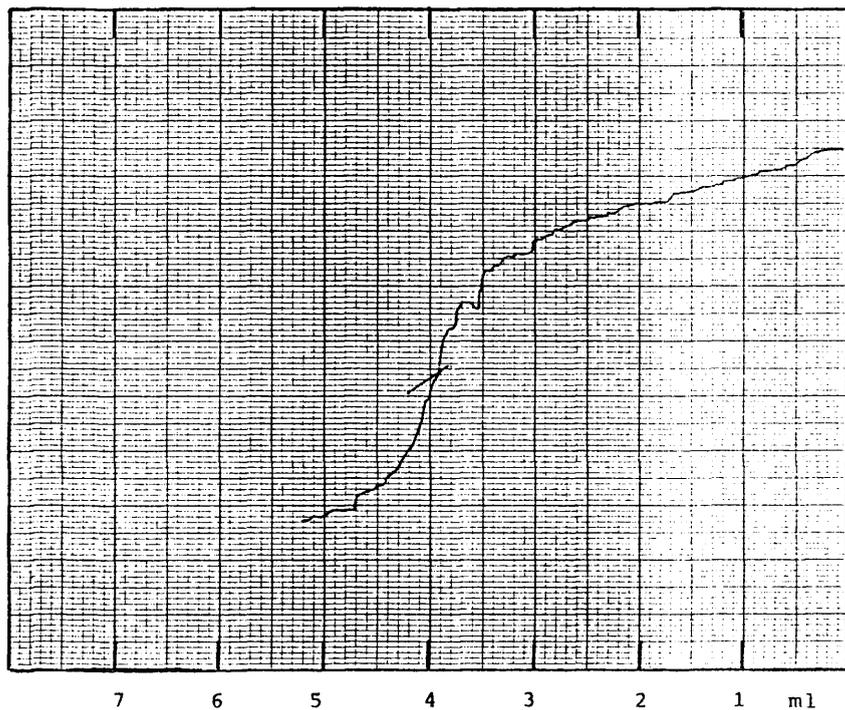


Fig. VI.6.- Análisis de Cloro

TABLA VI-2

	T (°C)	I (A)	X · 10 ⁶ (cgs)	X _M · 10 ⁶ (cgs)	X' · 10 ⁶ (cgs)	μ*
(Br ₂ C ₉ H ₅ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	23	2,0	-0,303177	- 439	50	0,24
	23	2,2	-0,322550	- 467	22	0,16
	23	2,4	-0,337019	- 488	1	0,03
(Br ₂ C ₉ H ₅ NO) ₂ MoO(OH)	22	2,0	1,111035	814	1,063	1,59
	22	2,2	1,083826	794	1,043	1,58
	22	2,4	1,046166	767	1,016	1,56
(Br ₂ C ₉ H ₅ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	22	2,0	-0,281096	- 242	7	0,09
	22	2,2	-0,350104	- 301	52	Diamagnético
	22	2,4	-0,375581	- 323	74	Diamagnético
(Br ₂ C ₉ H ₆ NOH) ₂ (MoOCl ₅)	22,5	2,0	1,087586	976	1,330	1,78
	22,5	2,2	1,031573	926	1,280	1,75
	22,5	2,4	1,008822	905	1,259	1,73

* El valor del momento magnético μ calculado por átomo de Molibdeno.

	$(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_3\text{NO})_4\text{Mo}_2\text{O}_3$	$(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NO})_2\text{MOO}(\text{OH})$	$(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$	$(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_8\text{NOH})_2\text{MoOCl}_5$
ν_s Mo=O (cm^{-1})	940	910	954	978
ν_a Mo-O (cm^{-1})	760	---	755	---
ν_s Mo-O _p (cm^{-1})	410	---	390	---
ν_s Mo-OH (cm^{-1})	---	310	---	---
ν Mo-N (cm^{-1})	330	330	332	---
ν Mo-Cl (cm^{-1})	---	---	---	325
ν N-H ⁺ (cm^{-1})	---	---	---	3.120
ν Quelato (cm^{-1})	1.120	1.120	1.116	---

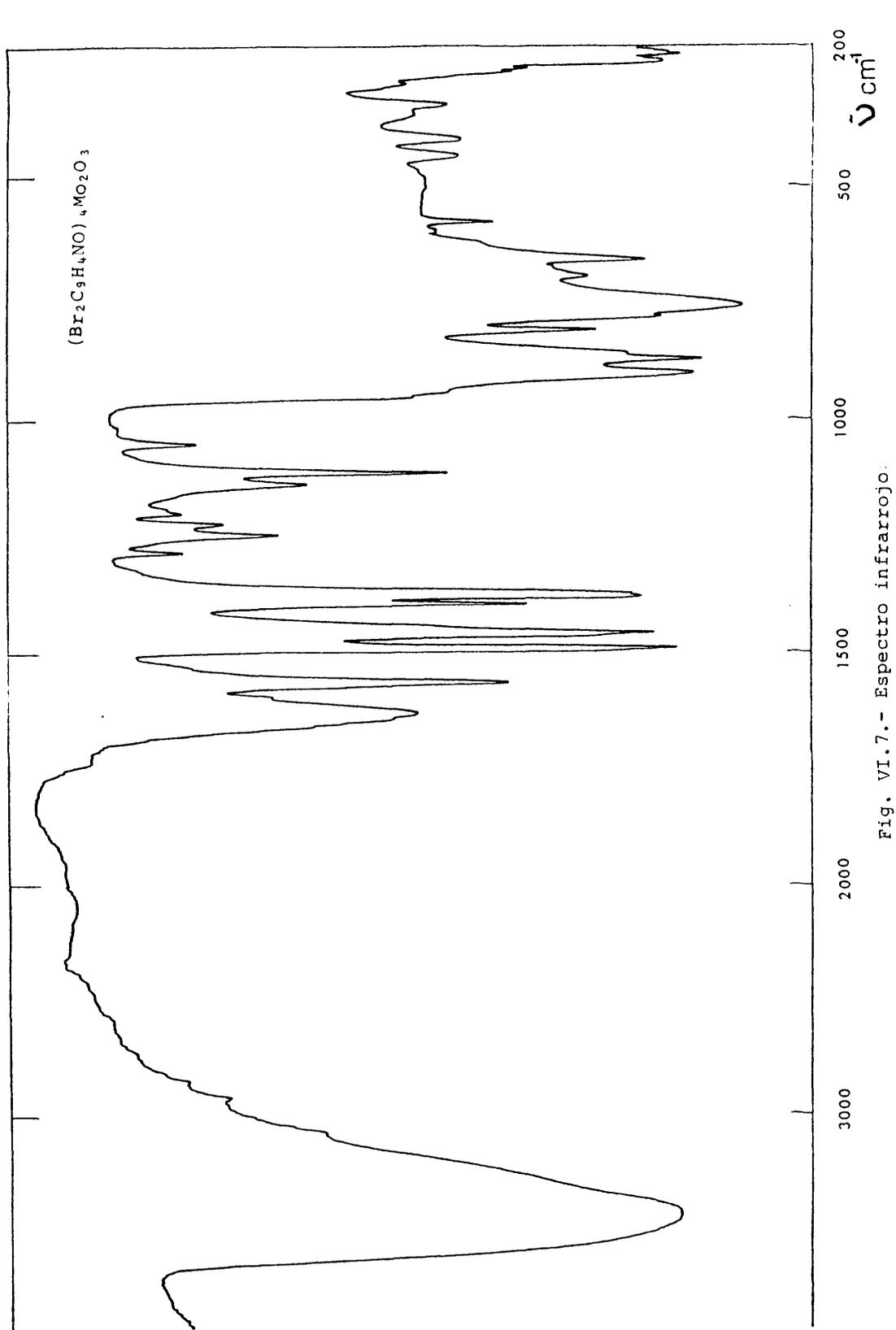


Fig. VI.7.- Espectro infrarrojo:

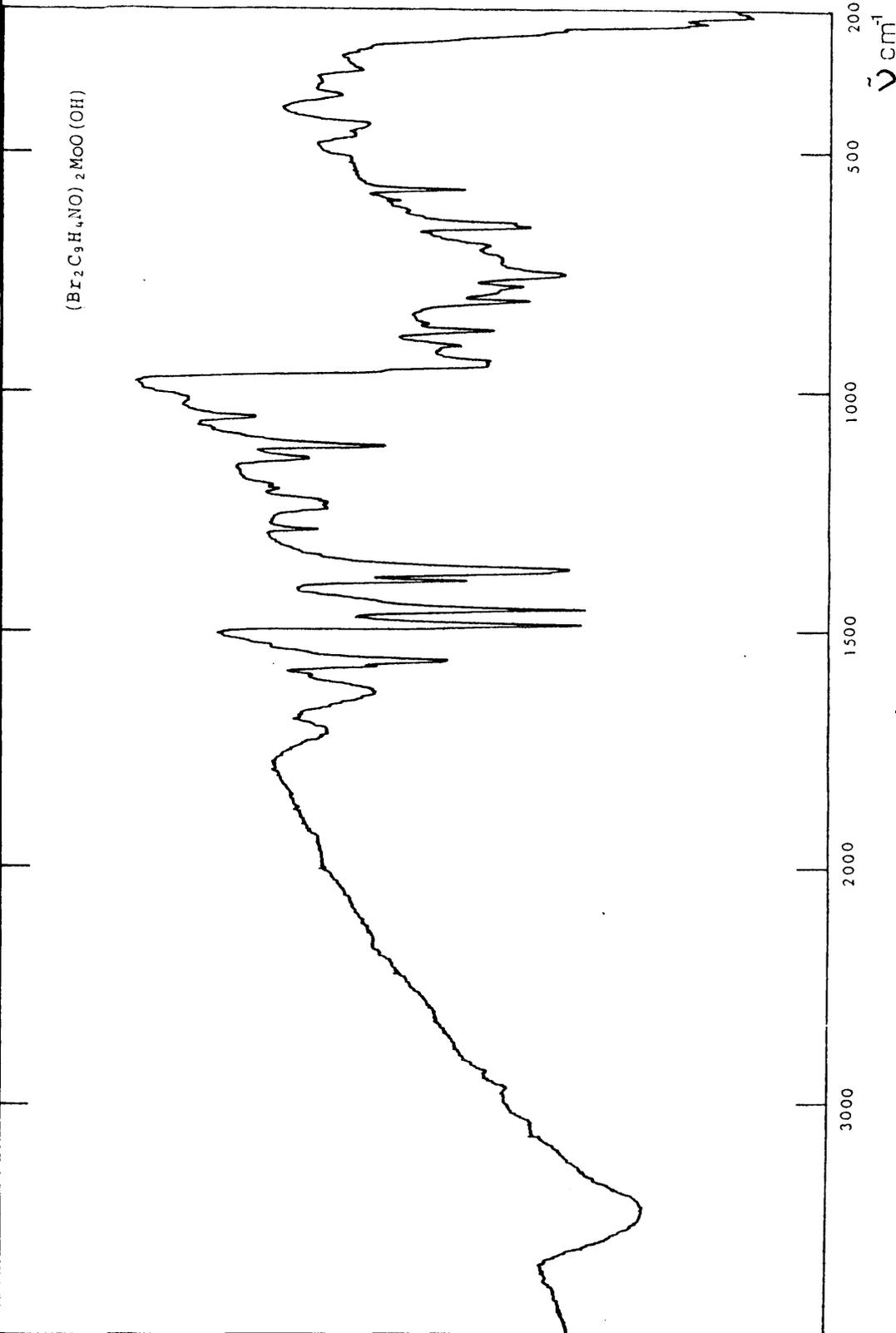
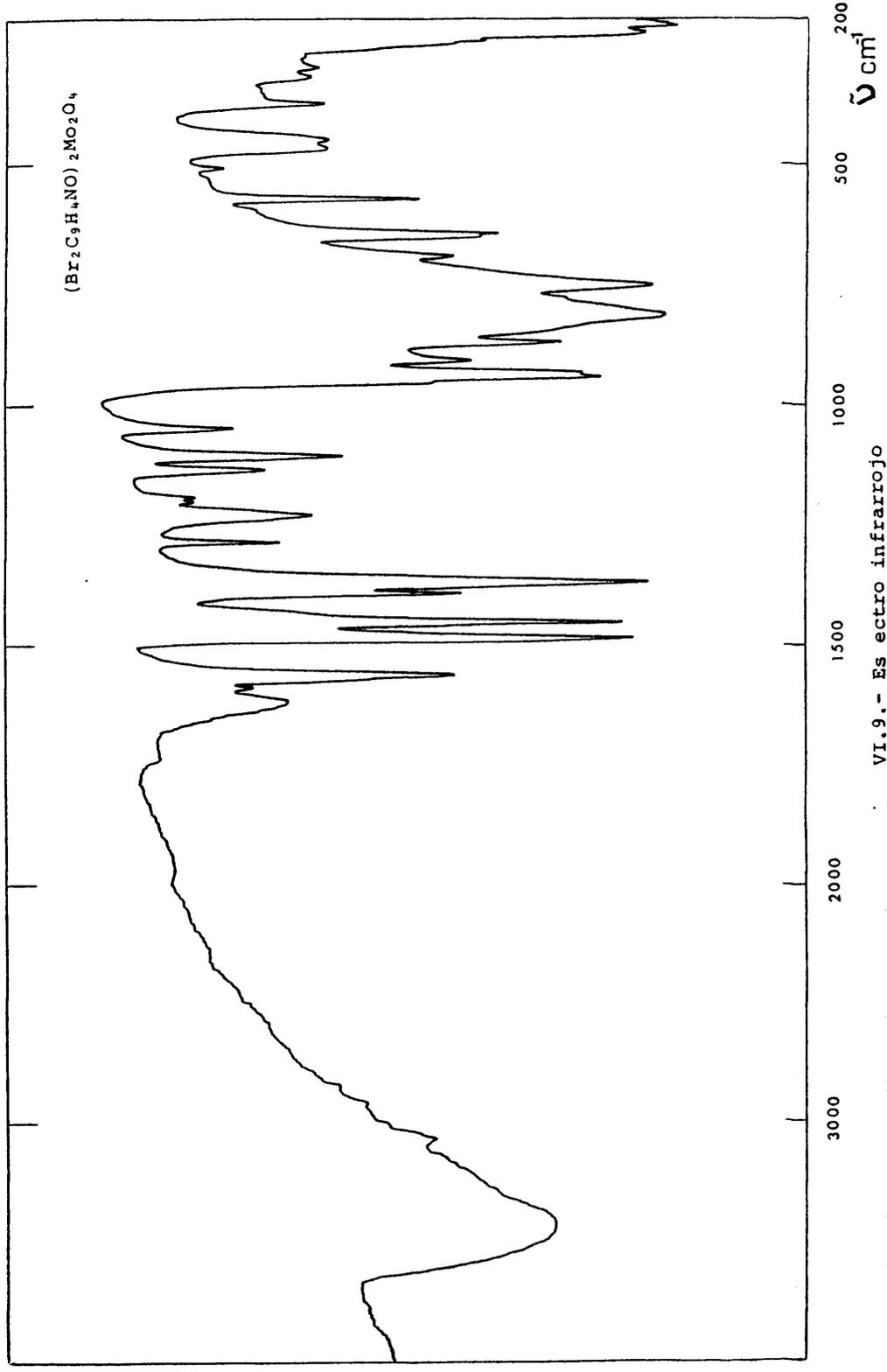


Fig. VI. 8.- Espectro infrarrojo



VI.9.- Es ectro infrarrojo

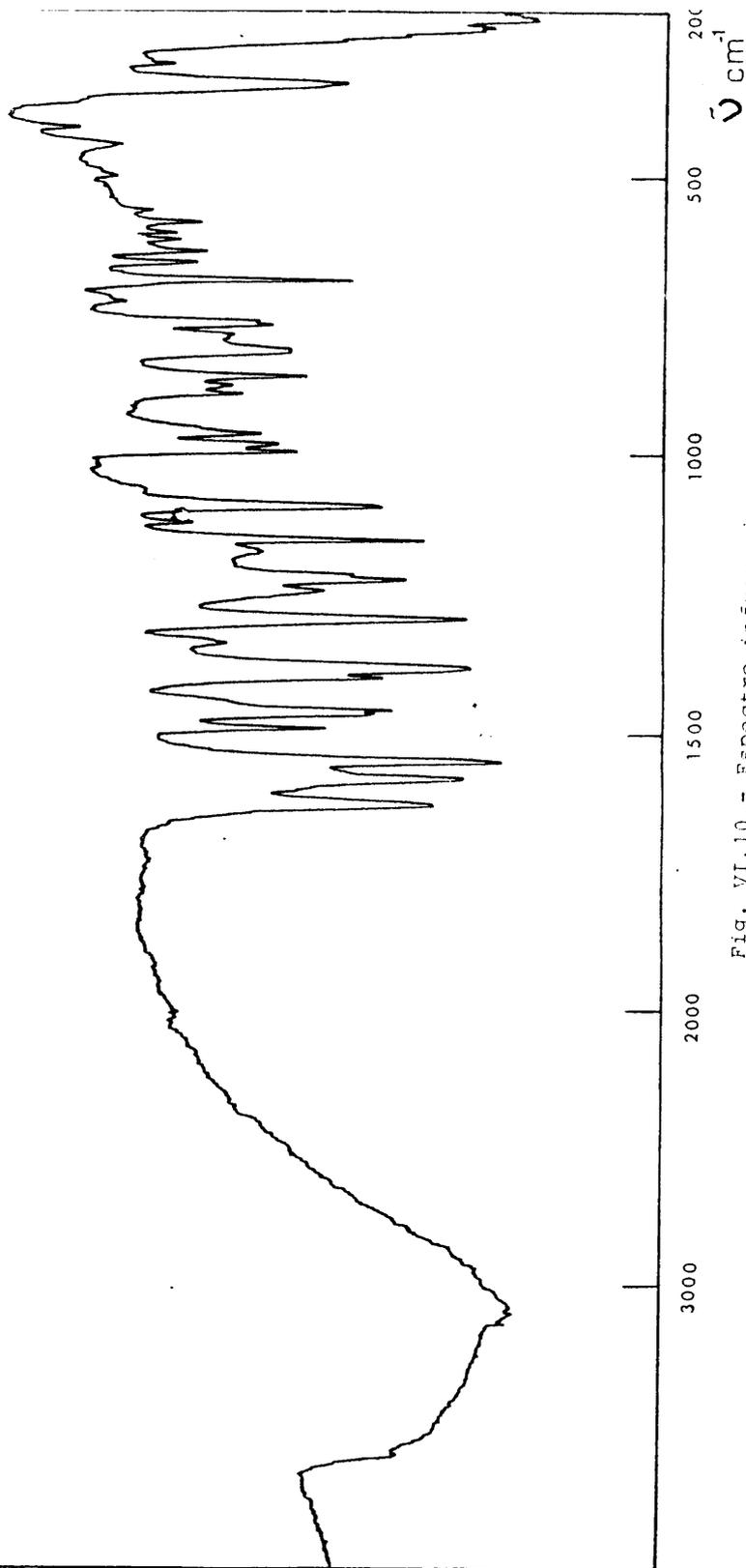


Fig. VI.10.- Espectro infrarrojo

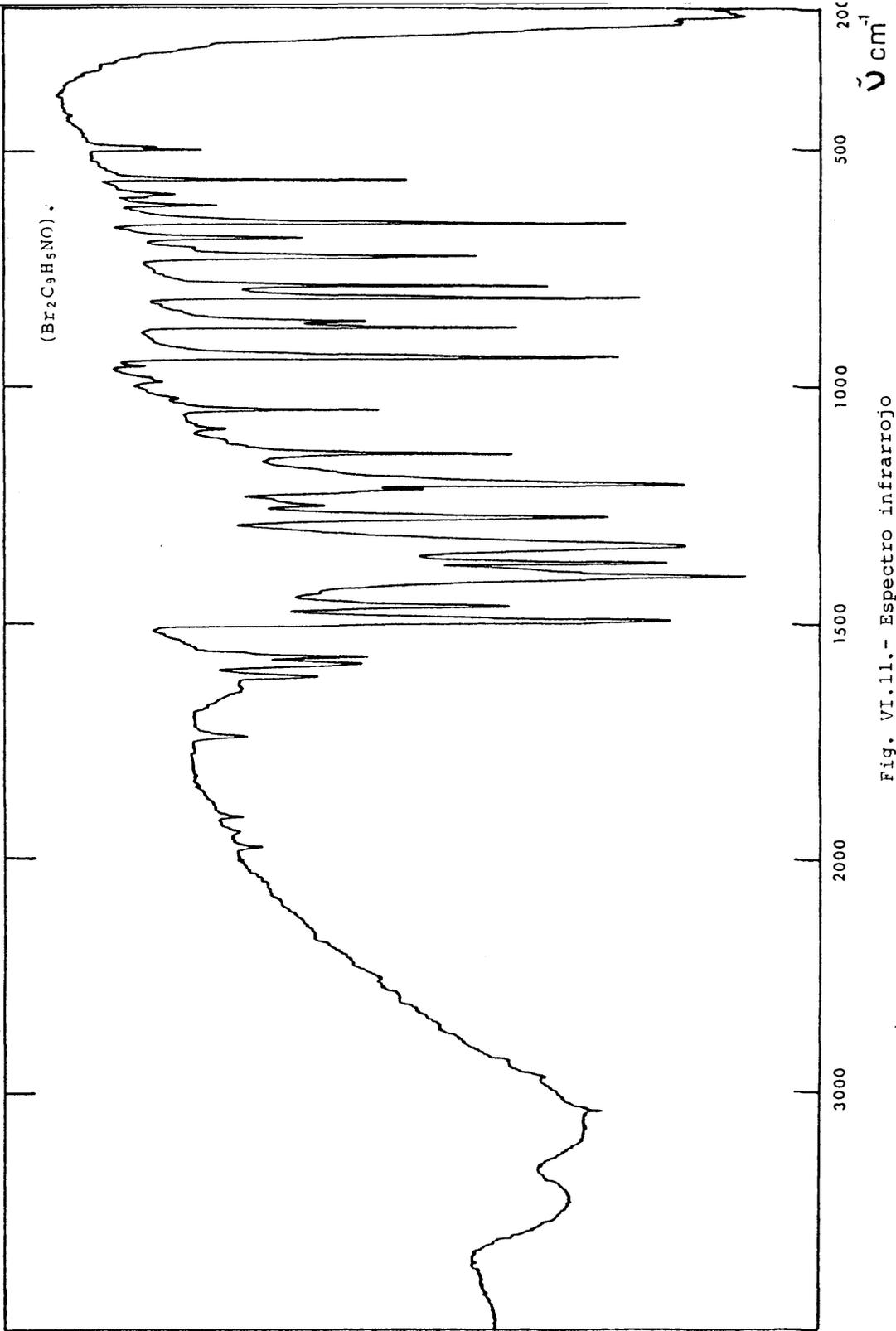


Fig. VI.11.- Espectro infrarrojo

$(Br_2C_9H_5NO) \cdot HCl$

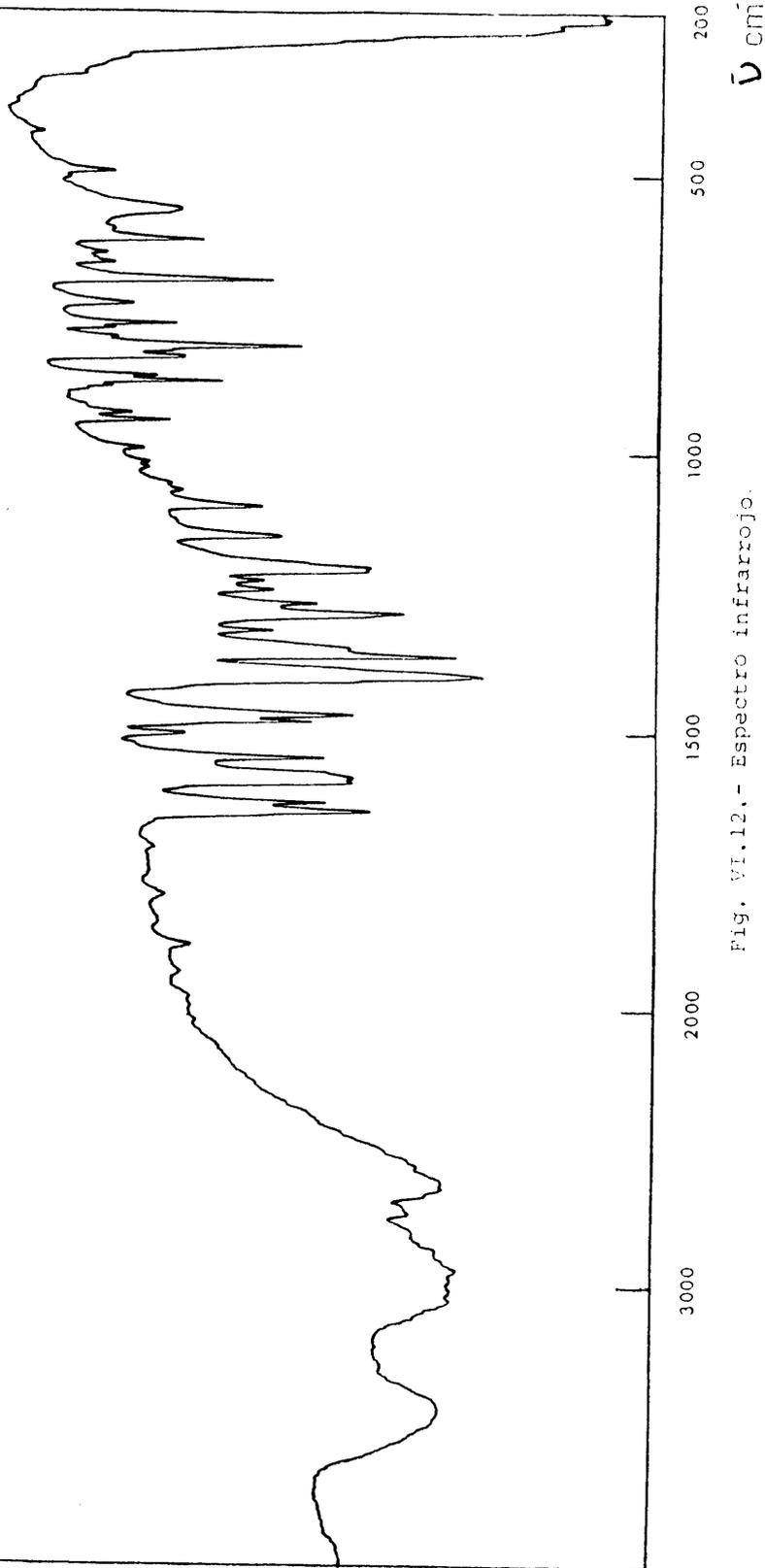


Fig. VI.12.- Espectro infrarrojo.

TABLA VI-4

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$(Br_2C_9H_5NO)_4Mo_2O_3$	DMSO	610	16.393	898	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
		375	26.667	12.163	Transferencia de carga
		348	28.736	6.081	Transferencia de carga
		268	37.313	55.024	Intralingando
$(Br_2C_9H_5NO)_2MoO(OH)$	DMSO	760 (h)	13.158	374	${}^2B_2 \rightarrow {}^3E(I)$
		600	16.667	454	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
		385	25.974	6.157	Transferencia de carga
		340	29.412	3.079	Transferencia de carga
		267	37.453	27.121	Intralingando
$(Br_2C_9H_5NO)_2Mo_2O_4$	DMSO	710	14.085	103	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		380	26.316	8.944	Transferencia de carga
		347	28.818	6.010	Transferencia de carga
		266	37.594	52.460	Intralingando
$(Br_2C_9H_5NOH)_2MoOCl_5$	HCl 10M	700	14.286	126	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		370	27.027	5.564	Transferencia de carga
		329 (h)	30.395	5.744	Transferencia de carga
		318	31.447	7.719	Transferencia de carga
		307 (h)	32.573	7.001	Transferencia de carga
267	37.453	109.495	Intralingando		

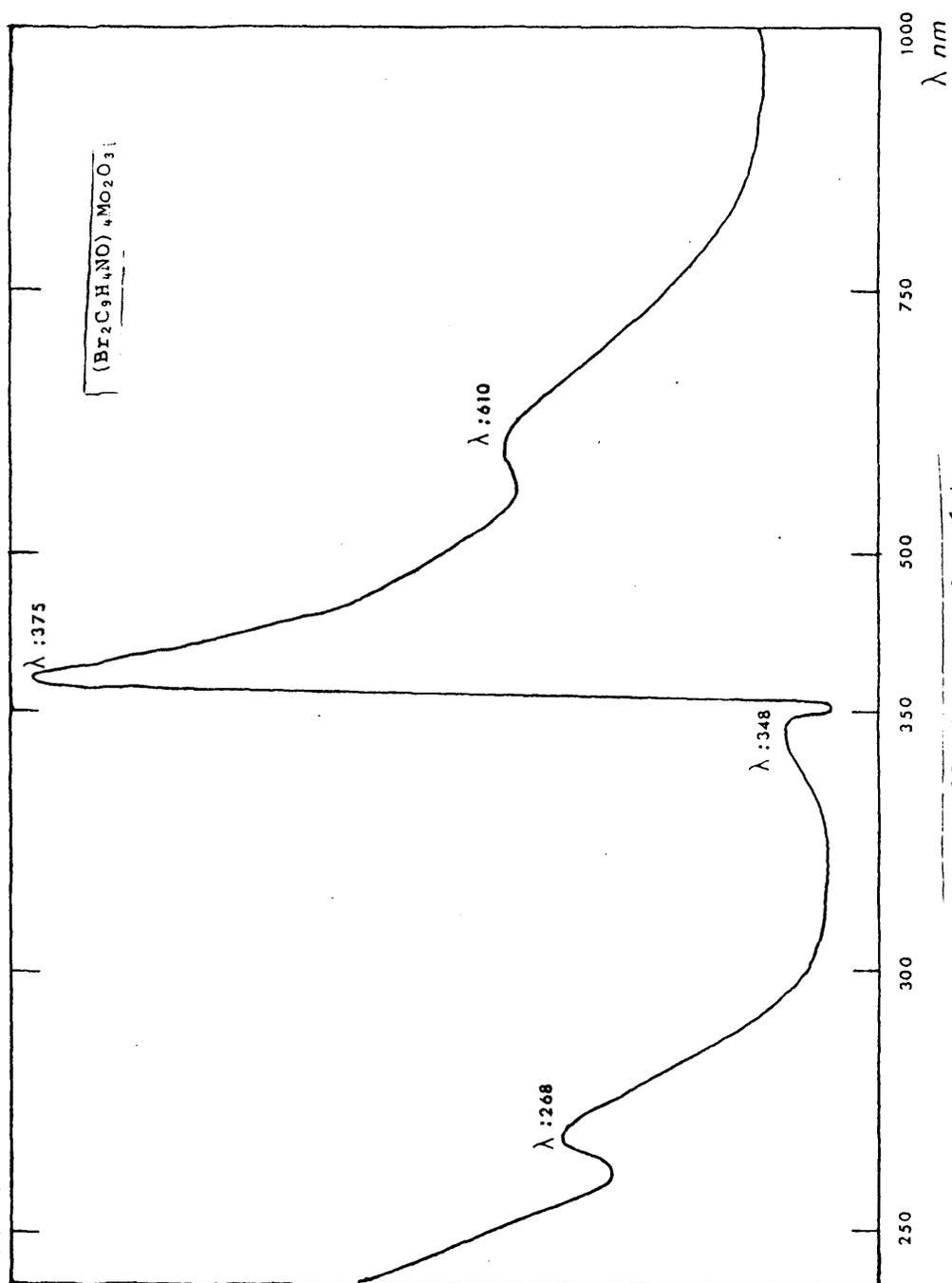
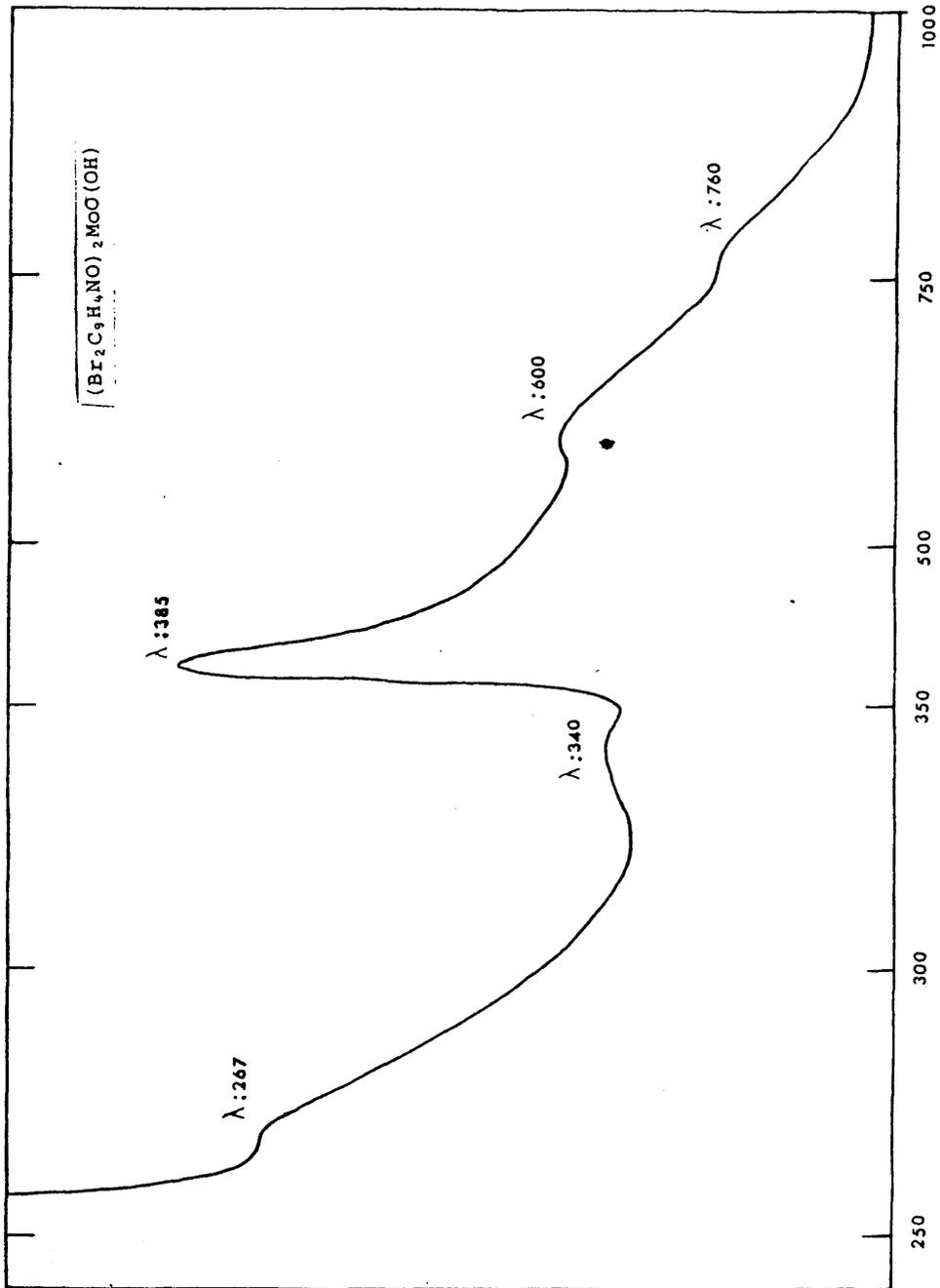


Fig. VI.13.- Espectro electrónico



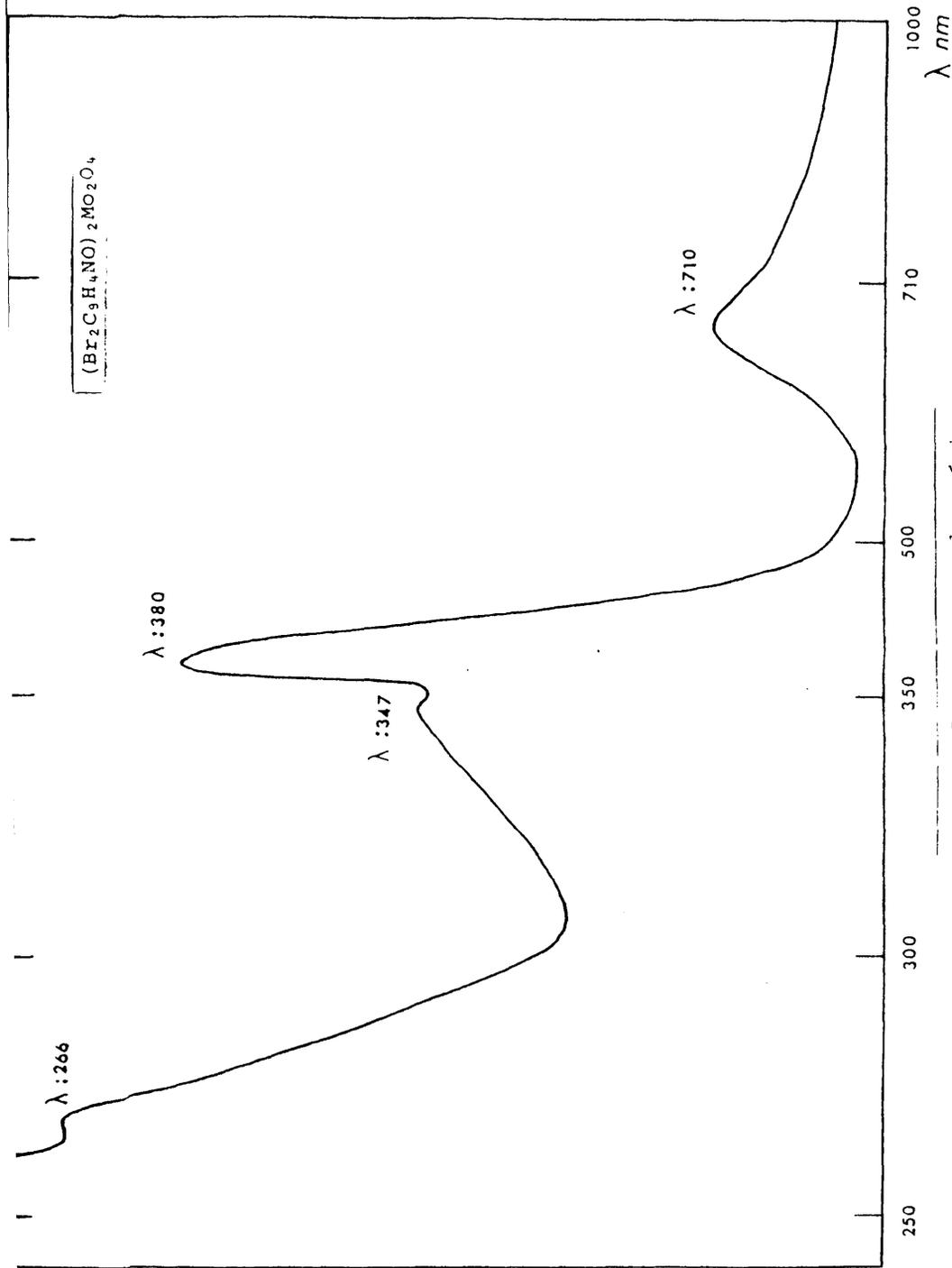
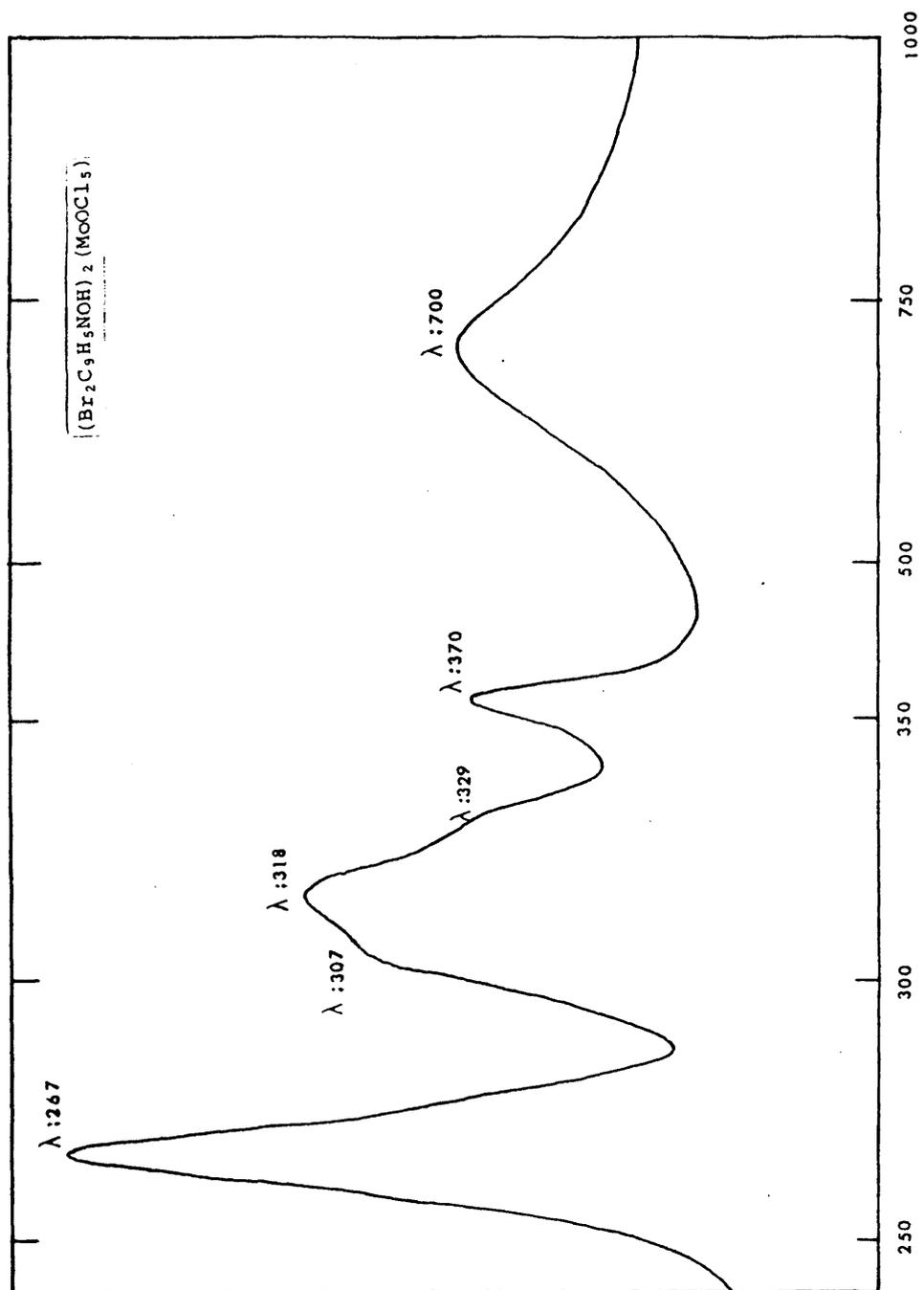


Fig. VI.15.- Espectro electrónico



VI-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico:

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla VI-5. Los correspondientes termogramas se muestran en las Figuras VI-17 y VI-20.

DISCUSION DE RESULTADOS:

El compuesto de fórmula asignada $(Br_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$, a partir de los datos analíticos, tiene un valor del momento magnético de -- 0,24 MB, lo que nos hace asignar una estructura dímera para este complejo con acoplamiento de spines entre dos átomos de Mo(V), que se lleva a efecto a través de un átomo de oxígeno puente, habiéndose detectado el enlace Mo-O-Mo, por dos bandas que se producen en el espectro infrarrojo a 760 y 410 cm^{-1} , que atribuimos a los modos de vibración antisimétrico y simétrico respectivamente, como ocurre en otros compuestos de molibdeno estudiados por nosotros (64). En este caso, y a diferencia del compuesto de la serie anterior, con fórmula del tipo $LL_4Mo_2O_3$, para el ligando dicloro oxina, si es posible asignar el modo de vibración antisimétrica del enlace Mo-O puente, puesto que en esa zona no se producen vibraciones en el correspondiente espectro del ligando dibromo oxina.

El enlace Mo=O, se detecta en el espectro infrarrojo del complejo $(Br_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$, por una intensa banda a 910 cm^{-1} que atribuiamos al modo de vibración simétrico. Se registra así mismo, otra banda a 330 cm^{-1} que asignamos a la vibración de tensión del enlace Mo-N.

El espectro electrónico de este complejo, da una banda en zona visible a 610 nm, atribuible a una transición d-d del tipo $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$. En zona Ultravioleta se registran tres bandas a 375; 348 y 268 nm - que atribuimos a transferencias de carga las dos primeras y a una -- transición intraligando a la última.

TABLA VI-5

17

Complejo	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (% cal)	$\Delta P/P$ (% exp)	Fase identificada
$(Br_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$	100-360°	Exotérmico	44,20	44,00	$(C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$
	365-650°	Exotérmico	64,36	64,29	MoO_3
$(Br_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$	100-400°	Exotérmico	43,66	43,75	$(C_9H_4NO)_2MoO(OH)$
	410-680°	Exotérmico	65,13	65,33	MoO_3
$(Br_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$	100-375°	Exotérmico	37,21	37,25	$(C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$
	400-600°	Exotérmico	46,67	46,83	MoO_3
$(Br_2C_9H_2NOH)_2(MoOCl_5)$	50-95°	Endotérmico	9,03	9,00	$(Br_2C_9H_2NOH)(MoOCl_4)$ ($BrClC_9H_5NO$)
	100-160°	Endotérmico	9,92	9,89	$MoOCl_3 \cdot 2(ClBrC_9H_5NO)$
	165-290°	Exotérmico	21,75	21,81	$MoOCl_3 \cdot 2(ClC_9H_5NO)$
	300-500°	Exotérmico	74,98	75,19	MoO_3

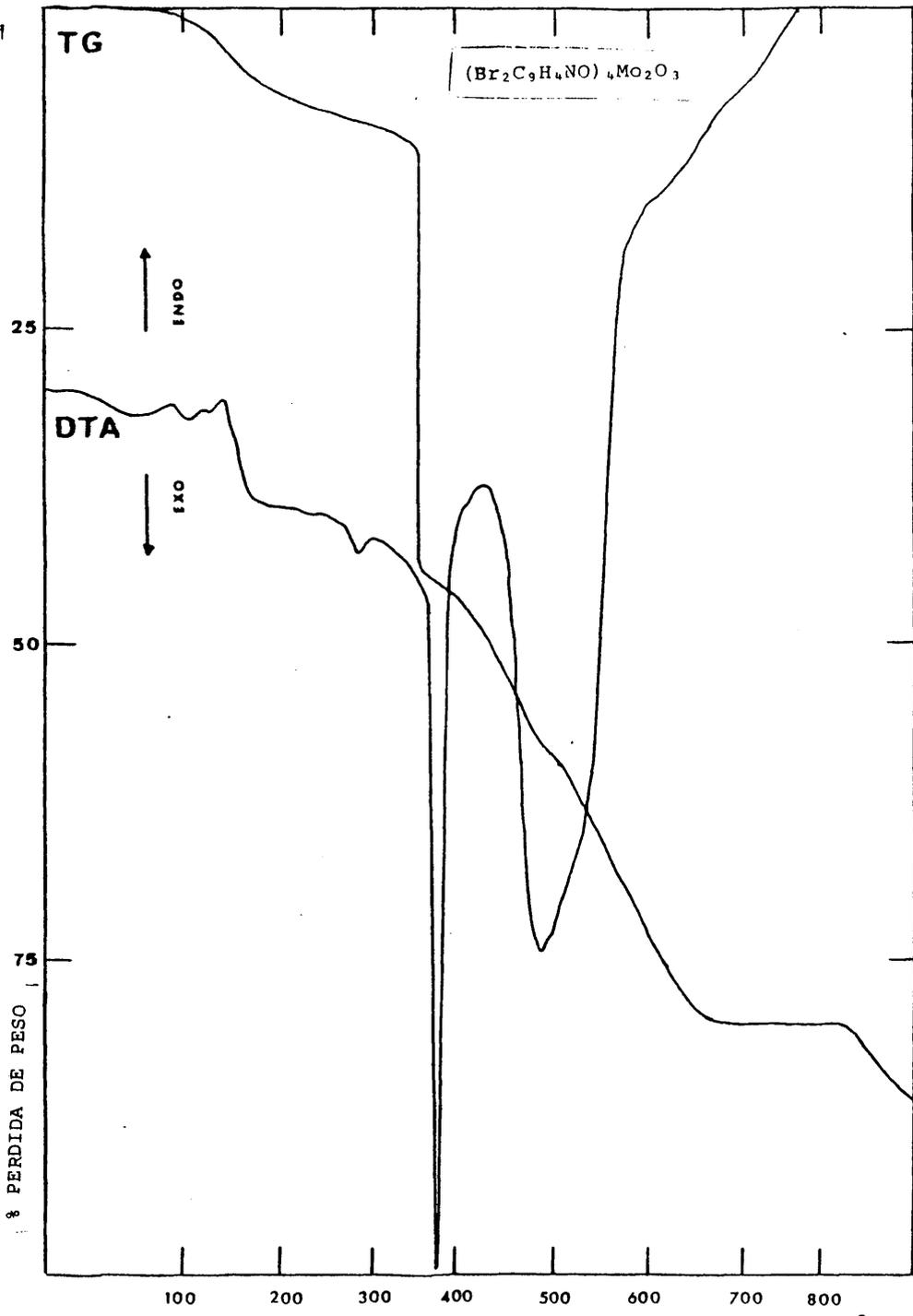


Fig. VI.17.- A^{TD} y TG

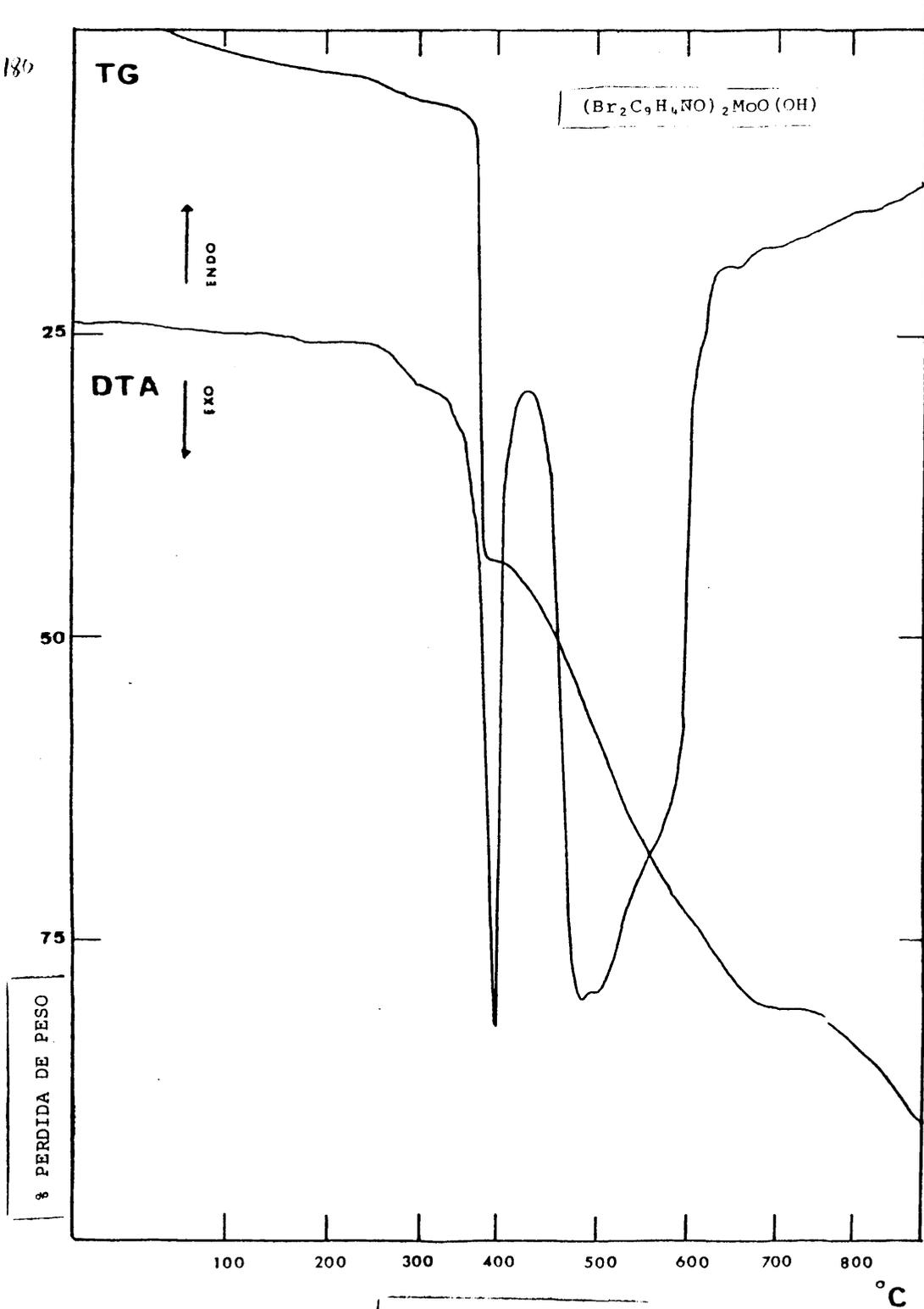


Fig. VI.18.- ATD y TG

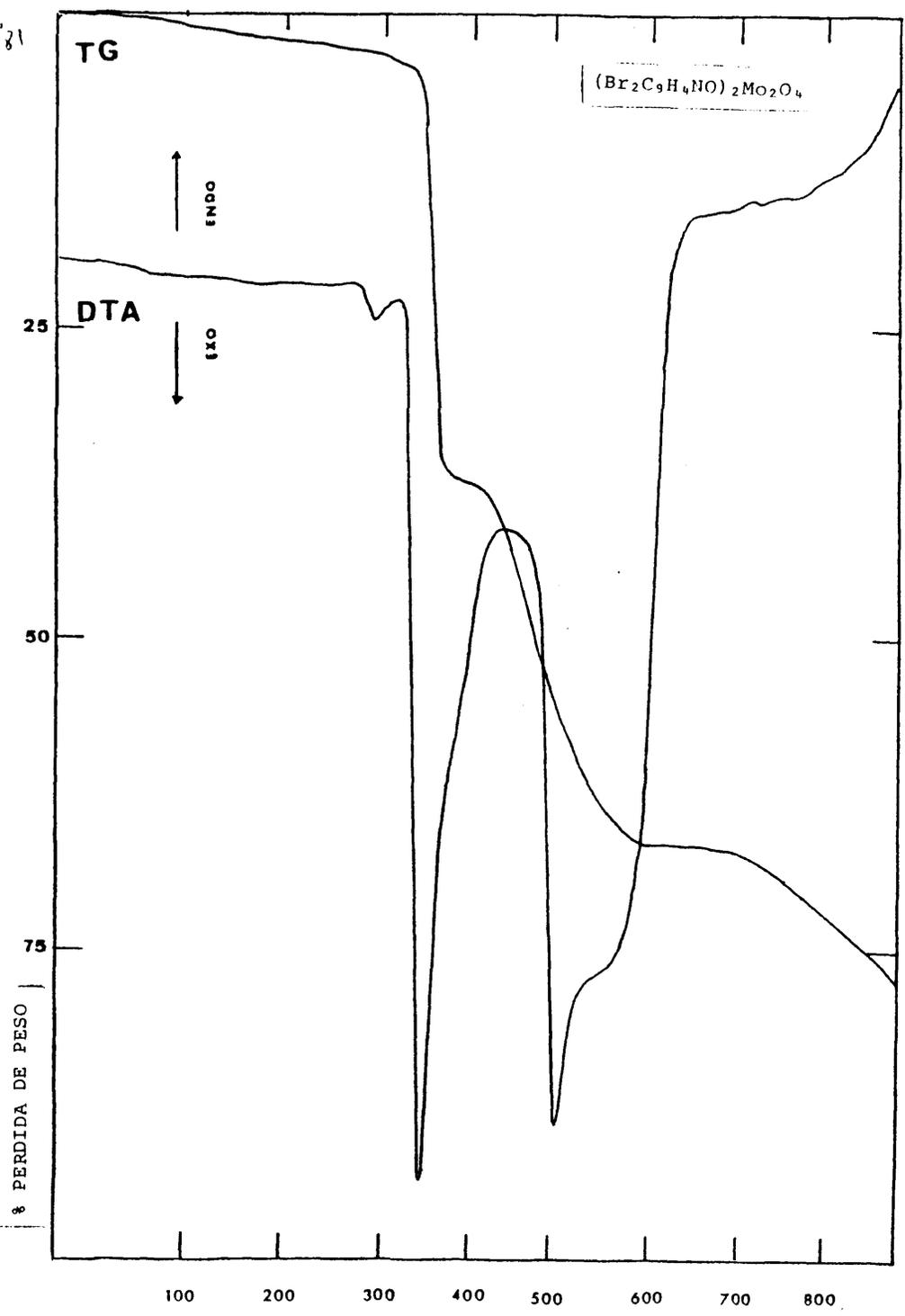


Fig. VI.19.- ATD y TG

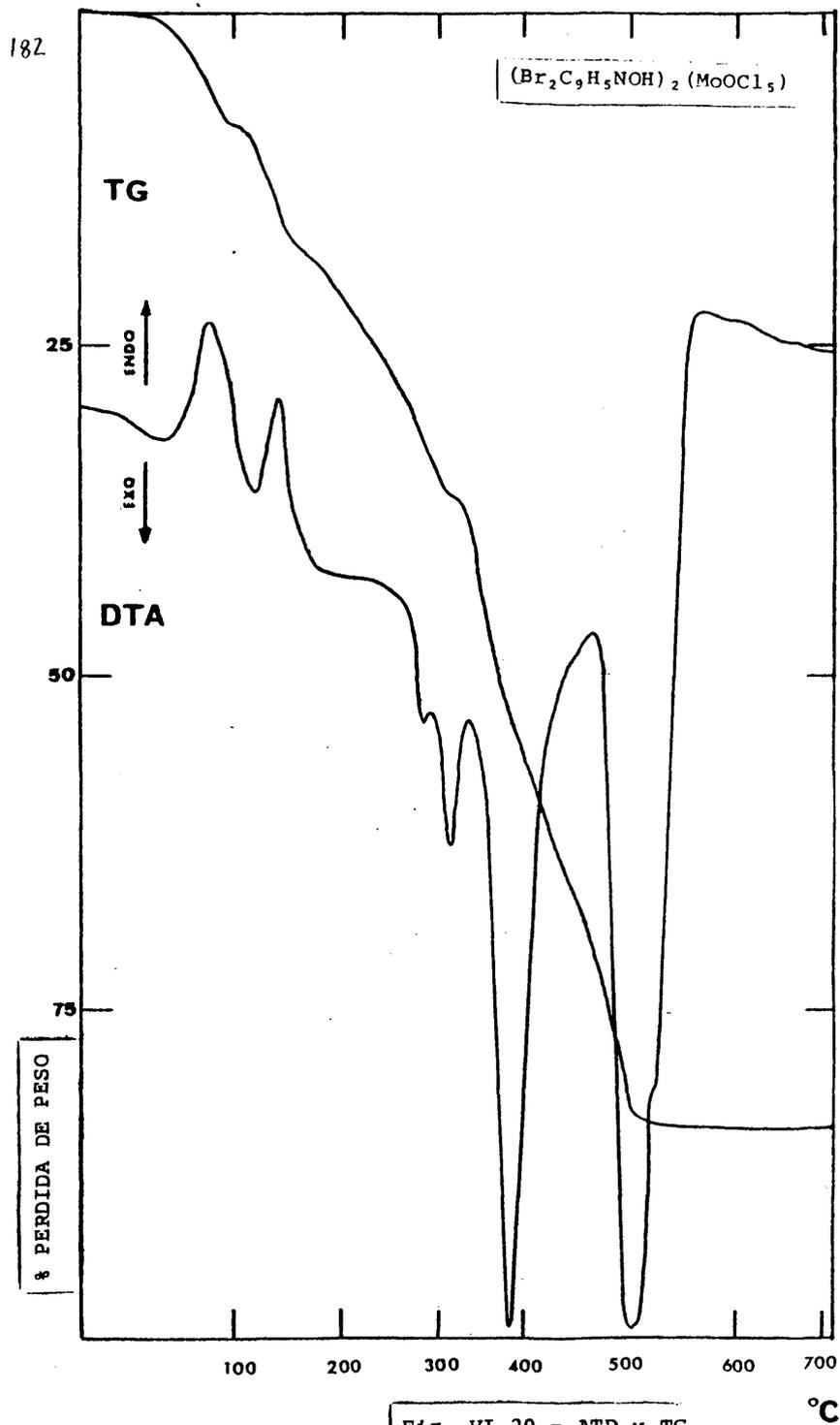
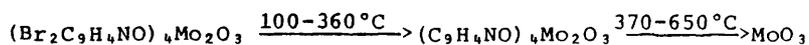


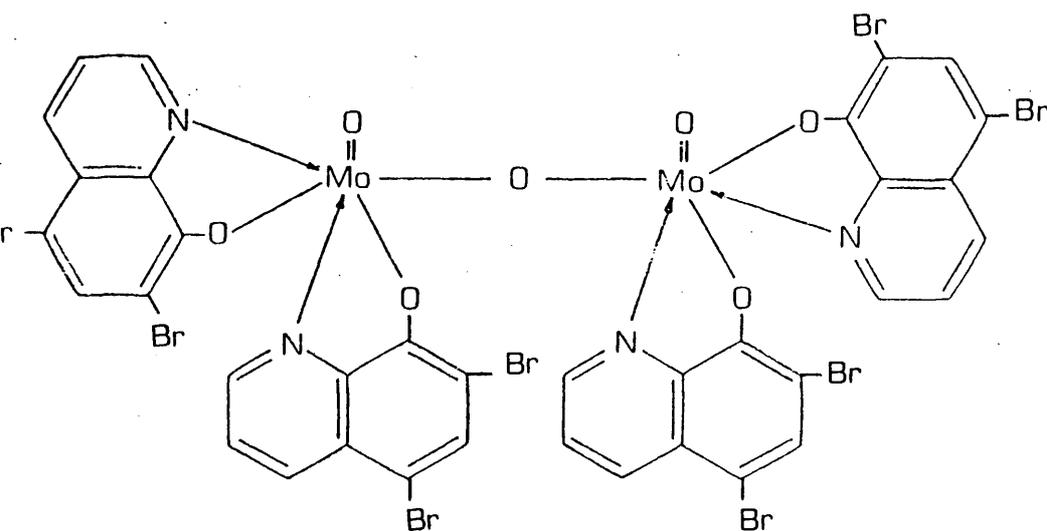
Fig. VI.20.- ATD y TG

El ATD y TG muestra una pérdida en el intervalo de 100-360°C que corresponde a la pérdida Bromo del ligando, continuando la combustión de la materia orgánica hasta 650°C en que aparece el óxido de Molibdeno MoO₃.

El proceso es el siguiente:



Por todo ello, asignamos una estructura dímera, de estequiometría 2:1 para el complejo de fórmula (Br₂C₉H₄NO)₄Mo₂O₃, del tipo:



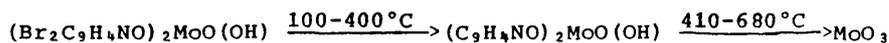
El complejo de fórmula (Br₂C₉H₄NO)₂MoOOH concordante con los análisis realizados, presenta un valor del momento magnético de $\mu = 1,59$ MB con lo que asignamos una estructura monómera con un átomo de Mo(V) para el compuesto de la fórmula anteriormente indicada. En el espectro infrarrojo de este complejo, se manifiesta la desaparición de las bandas en la región de 750 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹, que demuestran la ausencia del enlace Mo-O puente, y que se registraban en -

el complejo dímero $LL_2Mo_2O_3$ (LL =dibromo oxina) anteriormente estudiado. Se manifiesta, sin embargo, una nueva banda, ausente en el dímero, a 310 cm^{-1} y que asignamos al enlace $Mo-OH$, que ocupa la sexta posición de coordinación del molibdeno. Otra banda, que también se registra en el espectro I.R. del monómero, $(dibromo\ oxina)_2MoOOH$ a 330 cm^{-1} la asignamos a un enlace $Mo-N$. Así mismo, el enlace $Mo=O$ se manifiesta por una banda a 940 cm^{-1} que atribuimos al modo simétrico de ese enlace.

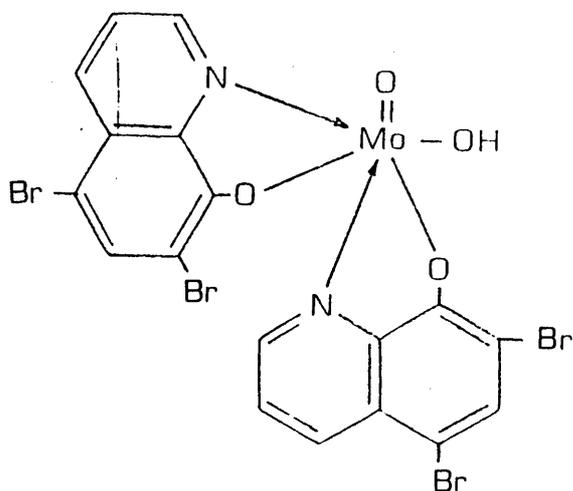
En el espectro electrónico del monómero, $(dibromo\ oxina)_2MoOOH$ se registran en zona visible un hombro a 760 nm y una banda a 600 nm que atribuimos a transiciones $d-d$ del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$; ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$; respectivamente. En zona Ultravioleta se manifiestan tres bandas a 385 , 340 y 267 nm , debidas las dos primeras a transferencias de carga y a una transición intraligando la de 267 nm , todo ello para una estructura octaédrica distorsionada.

En el ATD y TG se observan pérdidas continuas desde $100-400^\circ\text{C}$ que corresponden a la pérdida de 2 moléculas de Bromo del ligando, y posterior pérdida total desde $410-680^\circ\text{C}$ para dar el MoO_3 .

El proceso es el siguiente:



Asignamos pues, una estructura monómera de estequiometría 2:1 con un enlace $Mo-OH$ en la sexta posición de coordinación para el complejo estudiado $(dibromo\ oxina)_2MoOOH$.



El complejo $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$, es prácticamente diamagnético ($\mu=0,09$ MB), por lo que le atribuimos una estructura dímica con apareamiento de spines entre dos átomos de Mo(V), que en este caso se acoplan a través de dos átomos de oxígeno puente, como seguidamente discutiremos.

En el espectro infrarrojo de este complejo, se registran dos bandas a 755 y 390 cm^{-1} que atribuimos a los modos de vibración antisimétrico y simétrico de enlaces Mo-O puente y que se manifiestan a frecuencias muy similares a las del espectro infrarrojo del compuesto dímico (dibromo oxina) $_2\text{Mo}_2\text{O}_3$, con enlace Mo-O-Mo. Según este dato estructural, es posible un acoplamiento de spines a través de un átomo de oxígeno. Así mismo, los análisis realizados son concordantes con dos fórmulas, una de ellas la asignada (dibromo oxina) $_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ que presupone la existencia de un puente Mo-O₂-Mo y otra que correspondería a una hipotética formulación (dibromo oxina) $_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ en el que existiría un puente Mo-O-Mo; las dos estructuras con índice de coordinación 5.

El espectro de masas, sin embargo, muestra un pico molecular a $m/e=860$, concordante con la fórmula asignada $(\text{dibromo oxina})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$, y por tanto con puente $\text{Mo}-\text{O}_2-\text{Mo}$. Es pues difícil, el poder asignar sólo por el dato del espectro infrarrojo, si un compuesto de mo libdeno puede presentar una estructura puente con un átomo de oxígeno o con dos, como afirman otros autores (2).

Es un hecho sintomático además, que este complejo presente un valor tan sumamente bajo del momento magnético ($\mu=0,09$ MB), ya que los complejos de Mo(V) con puente $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ estudiados por nosotros, - presentan un pequeño valor del momento magnético pero el orden de $\mu=0,2-0,6$ MB quizás debido a que el puente no sea del todo lineal. En el caso de puentes $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mo}$, es todavía menos frecuente que se manifiesten momentos magnéticos tan bajos, ya que el ángulo lógicamente es menor y parece mas difícil el acoplamiento, a no ser que se produzca un enlace directo metal-metal, además de la contribución -- del orbital p_z del oxígeno al apareamiento.

Por tanto, es posible que en el caso del complejo $(\text{dibromo oxina})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ se produzca un enlace directo metal-metal que explicaría - el bajo valor del momento magnético hallado y que confirmaría además la estructura asignada $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mo}$ donde únicamente sería posible ese tipo de enlace.

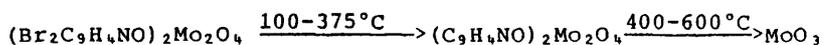
Otras bandas registradas en el espectro I.R. de este complejo son a 954 y 332 cm^{-1} que atribuimos al modo de vibración simétrico ν_s de un enlace $\text{Mo}=\text{O}$ y a un enlace $\text{Mo}-\text{N}$ respectivamente.

El espectro electrónico de este compuesto, $(\text{dibromo oxina})_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ muestra una banda en zona visible a 710 nm que atribuimos a una transición del tipo ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$ para una simetría C_{4v} . En zona ultravioleta, se registran tres bandas a 380 ; 347 y 266 nm , atribuibles a una transición intraligando la última y a transferencias de carga las dos primeras.

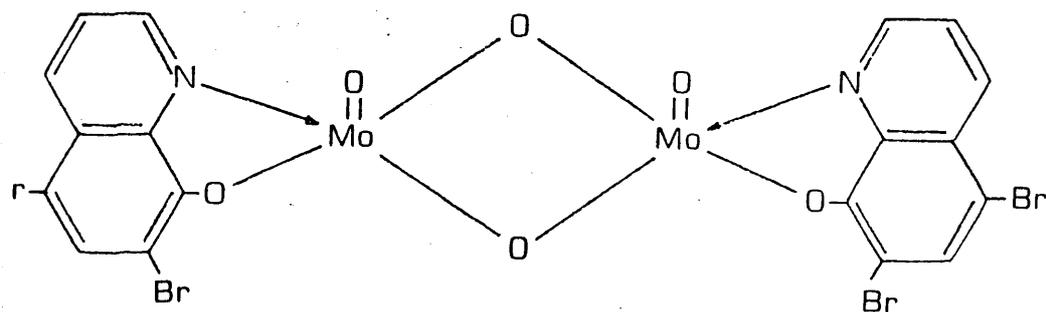
En el ATD y TG se producen pérdidas entre 100 y 375°C, que corresponden a dos moléculas de Bromo.

A partir de 400°C hasta 600°C se producen pérdidas continuas para dar el óxido MoO₃.

El proceso es el siguiente:



Así pues, atribuimos al complejo (dibromo oxina)₂Mo₂O₄ una estructura dímera con puente Mo-O₂-Mo, estequiometría 1:1 e índice de coordinación 5.



El compuesto (Br₂C₉H₃NOH)₂(MoOCl₅) muestra propiedades químicas de compuestos salinos y momento magnético de 1,78 MB con lo que es posible asignar una estructura monómera de Mo(V). Por otra parte, en el espectro infrarrojo de este compuesto se manifiesta una banda a 3.120 cm⁻¹ atribuible a vibraciones de tensión de grupos NH⁺ y a 325 cm⁻¹ asignada a enlaces Mo-Cl, otra banda registrada a 978 cm⁻¹ es atribuible a la vibración de tensión simétrica de un enlace Mo=O.

La banda de vibración del enlace N-H se encuentra muy desplazada a mayores frecuencias en el caso del compuesto $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$ que en el espectro I.R. del ligando ClH de dibromo oxina (2.860 cm^{-1}); lo que parece indicar claramente la formación de un enlace de hidrógeno N-H...Cl en la sal.

En la fig. VI-21, representamos comparativamente el espectro del compuesto $(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NOH})_2(\text{MoOCl}_5)$ y el del clorhidrato de la 5-7 dibromo oxina.

El espectro electrónico de este compuesto salino muestra una sola banda en zona visible a 700 nm, atribuible a una transición ${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$ y cinco bandas en zona ultravioleta a 370; 329; 318; 307 y 267 nm, asignada la última a una transición intraligando y las restantes a transferencia de carga.

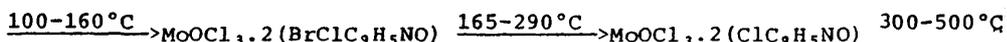
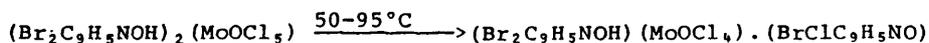
El ATD y TG, muestra una pérdida entre 50-95°C de una mezcla de HBr, debida a una sustitución de un átomo de Bromo del ligando por un átomo de Cloro que se pierde del anión.

En proceso similar ocurre entre 100 y 160°C, dando como producto final $\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{BrClC}_9\text{H}_5\text{NO})$. Estas dos pérdidas, se manifiestan en el ATD como procesos endotérmicos.

A continuación entre 165° y 290°, se produce la pérdida del átomo de Bromo del ligando, produciéndose un pico exotérmico.

Por último este complejo, 500°C, se transforma en MoO_3 .

El proceso total es el siguiente:



MoO_3

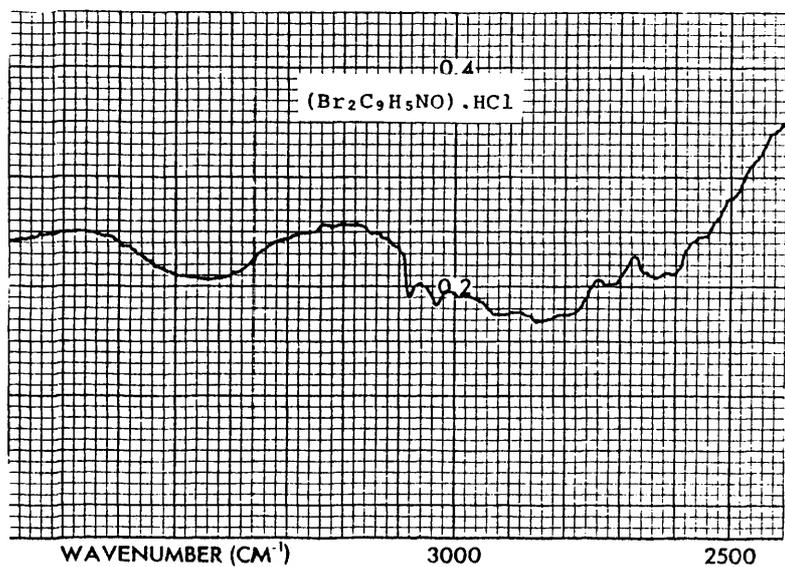
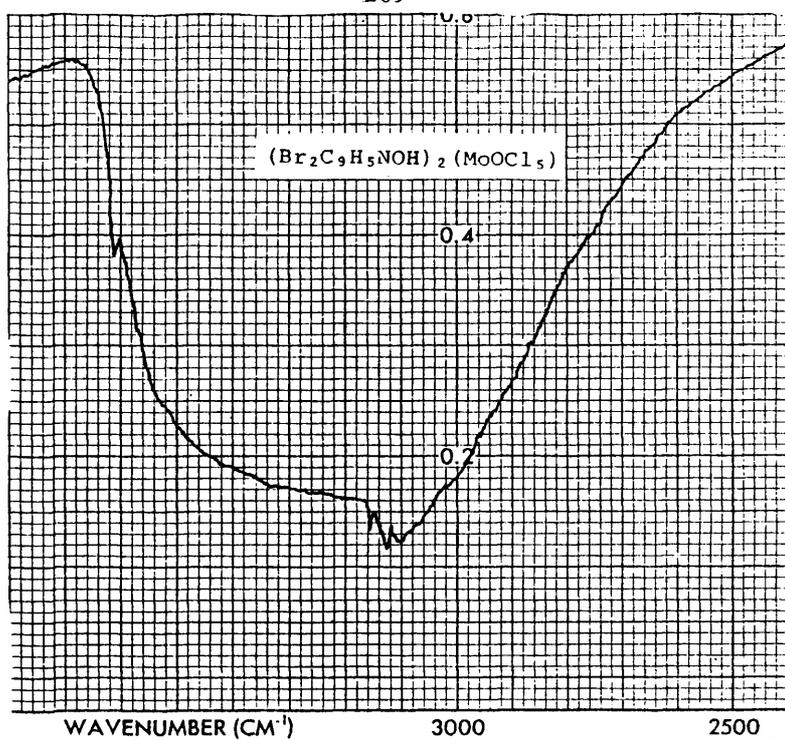
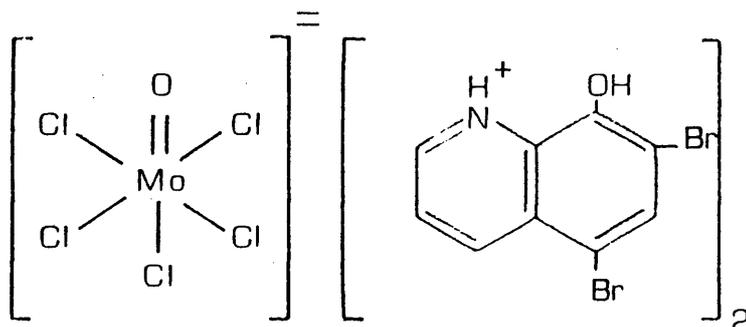


Fig. VI.21.- Espectros infrarrojos

Por todo ello, asignamos una estructura monómera con estequiometría 2:1 del tipo:



VII.- COMPLEJOS DE MOLIBDENO (V) CON 5-7 DIYODO OXINA:

Se han obtenido los siguientes complejos de Molibdeno (V) con 5-7 diyodo oxina:

- 1) $(I_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$
- 2) $(I_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$
- 3) $(I_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$
- 4) $(I_2C_9H_5NOH)_2MoOCl_5$

VII-1.- Obtenciones:

VII-1.1.- $(I_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$:

Se disuelven 2,05 g (0,01 moles) de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en 50 ml. de agua. Se prepara otra disolución de 8,00 g (0,02 moles) de 5-7 diyodo oxina en 750 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Una vez fría, se añade ésta disolución a la anterior. La solución resultante toma un color amarillo, a la cual se añade una disolución de 25) mg de ditionito sódico en 30 ml de agua. La disolución toma color marrón. Se añade gota a gota y con agitación ácido acético glacial, hasta $pH = 5$. La solución se vuelve rojiza y precipita un sólido marrón, que separamos por filtración a vacío, y se lava con una mezcla agua-etanol al 50% a ebullición varias veces.

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

Rendimiento: 6 g.

VII-1.2.- $(I_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$:

Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de $MoCl_5$ en 20 ml de agua, hidrolizándose instantáneamente y obteniéndose una solución de color marrón a la cual se añade NH_3 concentrado hasta precipitación total. El precipitado de color marrón obtenido, identificado como $MoO(OH)$, se filtra a vacío y se lava con agua hirviendo repetidas veces. Una vez seco, se disuelve en 100 ml de ácido acético glacial, a ebullición.

Por otro lado, se prepara una disolución de 8,00 g (0,02 moles) de 5-7 diyodo oxina en 100 ml de ácido acético glacial en caliente. Se junta esta disolución con la primera formándose una solución de color marrón oscuro. Se concentra a ebullición hasta que sólo restan 25 ml de la solución. Se deja enfriar y precipita un sólido que se filtra a vacío y se lava con mezcla agua-ácido acético (1:1) a ebullición.

Se obtiene un polvo de color marrón que se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 6,0 g.

VII-1.3.- $(I_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$:

Se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 moles) de molibdato ódico en 50 ml de agua, se le añade $NaOH$ 2N hasta $pH=10$ y se calienta a ebullición durante 5 minutos.

Por otro lado, se disuelven 4,00 g (0,01 moles) de 5-7 diyodo oxina en 500 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Se juntan ambas disoluciones, y la solución final toma coloración marrón, a la cual se le añade una disolución de 0,3 g de ditionito sódico en 25 ml de agua. La solución cambia a color verde. Por último se aña de HCl 2N gota a gota y con agitación hasta pH=2, obteniéndose un precipitado de color verdoso, que se separa por filtración a vacío.

Se lava el sólido obtenido con una mezcla de 20 ml de agua y 20 ml de etanol a ebullición y se filtra en caliente y a vacío, obteniéndose un sólido de color verde que se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 7,5 g.

VII-1.4.- (I₂C₉H₅NOH)₂(MoOCl₅):

Se disuelven 5,48 g (0,02 moles) de MoCl₅ en 30 ml de HCl 11M, obteniéndose una solución de color verde.

Por otro lado se prepara el clorhidrato de la 5-7 diyodo oxina, disolviendo 4 g en 100 ml de HCl concentrado, calentando a ebullición 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera, durante 24 horas. Se obtiene un precipitado de color amarillo que se recristaliza en HCl 8 M. Se disuelven 8,72 g (0,02 moles) en HCl 11M y se junta con la disolución de MoCl₅. Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 30 minutos, enfriando a 0°C con baño de hielo. Precipitan cristales de color verde esmeralda que se separan a vacío, y se guardan en desecador sobre KOH.

VII-2.- Análisis:

Se han realizado los análisis por los métodos descritos anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VII-1, dando comparativamente un método gravimétrico y de Absorción Atómica para el metal. La recta de calibrado obtenida en este último caso corresponde a la ecuación siguiente:

$$Y = 0,01035x - 0,008$$

TABLA VI-1

Fórmula	% Calculados				% Encontrados			
	C	H	N	Mo	C	H	N	Mo
(I ₂ C ₉ H ₄ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	23,68	0,88	3,07	10,53	24,13	1,74	3,15	10,61 (1) 11,84 (2)
(I ₂ C ₉ H ₄ NO) ₂ MoO(OH).....	23,45	0,98	3,04	10,42	24,67	1,12	3,22	10,39 (1) 11,54 (2)
(I ₂ C ₉ H ₄ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	20,61	0,76	2,67	18,32	19,03	0,64	2,54	18,79 (1) 17,92 (2)
(I ₂ C ₉ H ₅ NOH) ₂ (MoOCl ₃).....	19,90	1,11	2,58	8,84	21,20	0,98	2,61	9,01 (1) 9,94 (2)

(1) Método espectrofotometría Absorción Atómica.

(2) Método gravimétrico.

y se presenta en la fig. VII-1. Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica se muestran en las figuras VII-2 a VII-5.

El análisis potenciométrico del Cloro, realizado para el compuesto $(I_2C_9H_5NOH)_2(MOCl_5)$ se muestra en la figura VII-6.

VII-3.- Momentos magnéticos:

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

VII-4.- Espectros infrarrojos:

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

Con fines comparativos se han registrado los espectros del ligando 5-7 dióxido oxina y de su ClH, que se muestra en las figuras VII-11, y VII-12.

VII-5.- Espectros electrónicos:

Se han realizado sobre disoluciones de los complejos en dimetilsulfóxido y ClH 11M, con los resultados que se dan en la Tabla VII-4 y los correspondientes espectros en las figuras VII-13 a VII-16.

VII-6.- ADT y ATG:

Los ATD y TG realizados para estos compuestos se muestran en las figuras VII-17 a VII-20, y los resultados obtenidos en la Tabla VII-5.

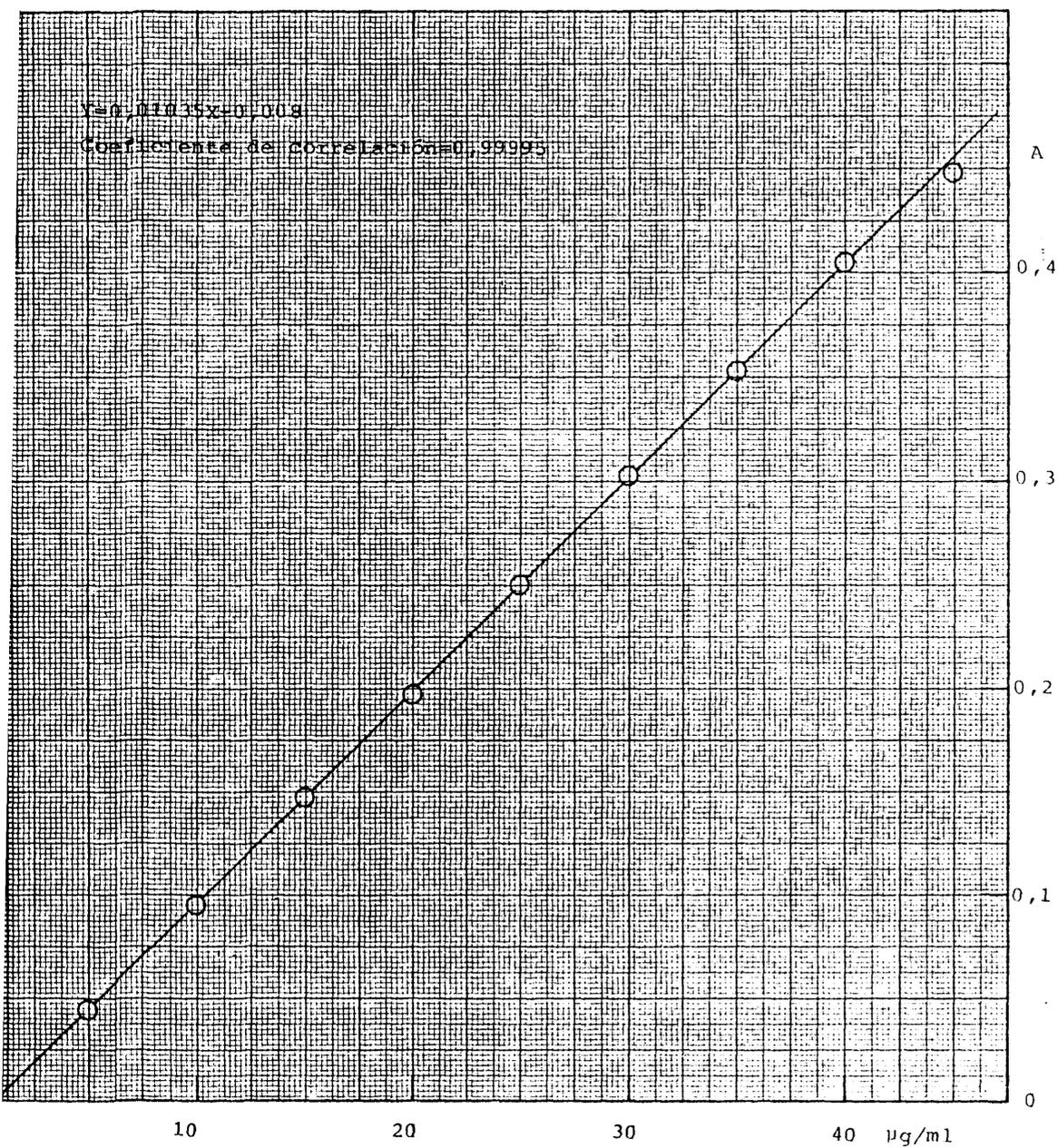


Fig. VII.1.- Recta de calibrado

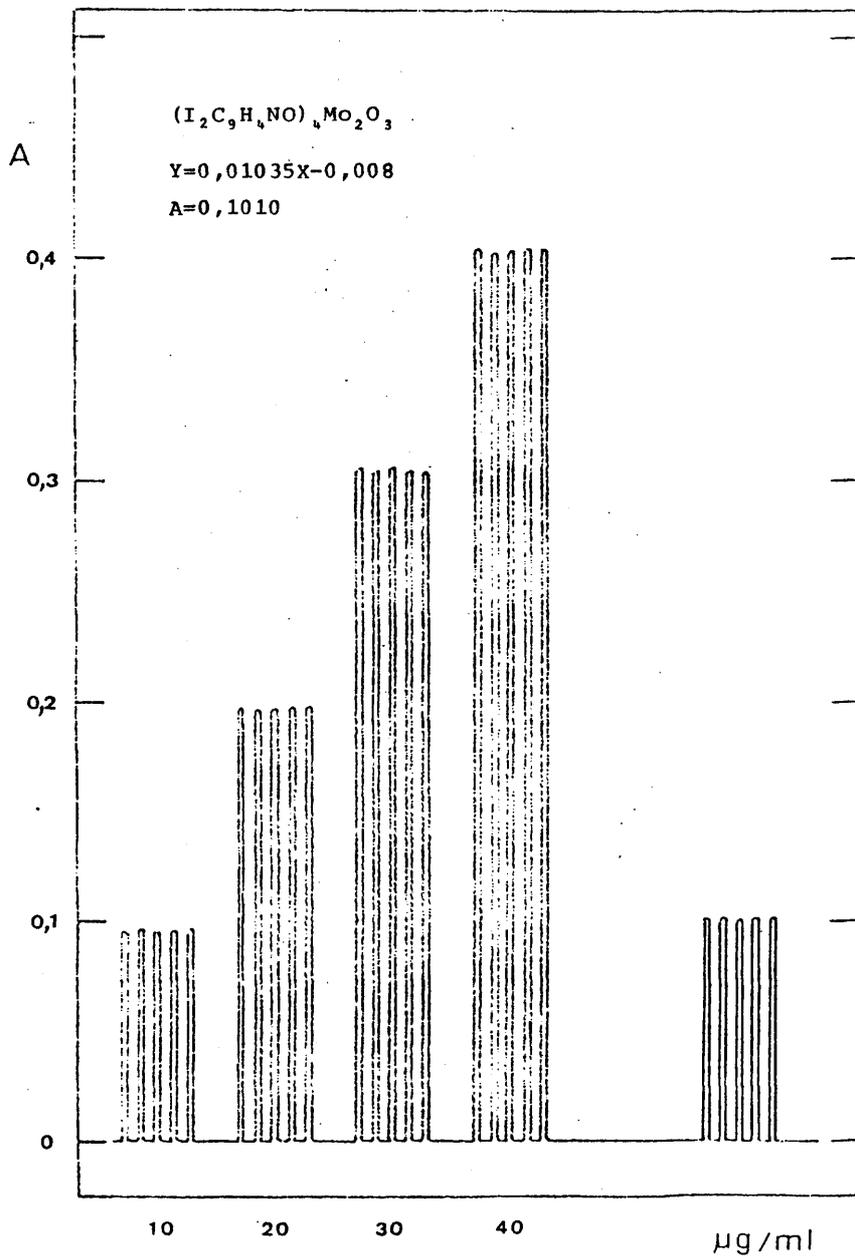


Fig. VII.2.- Análisis de Molibdeno

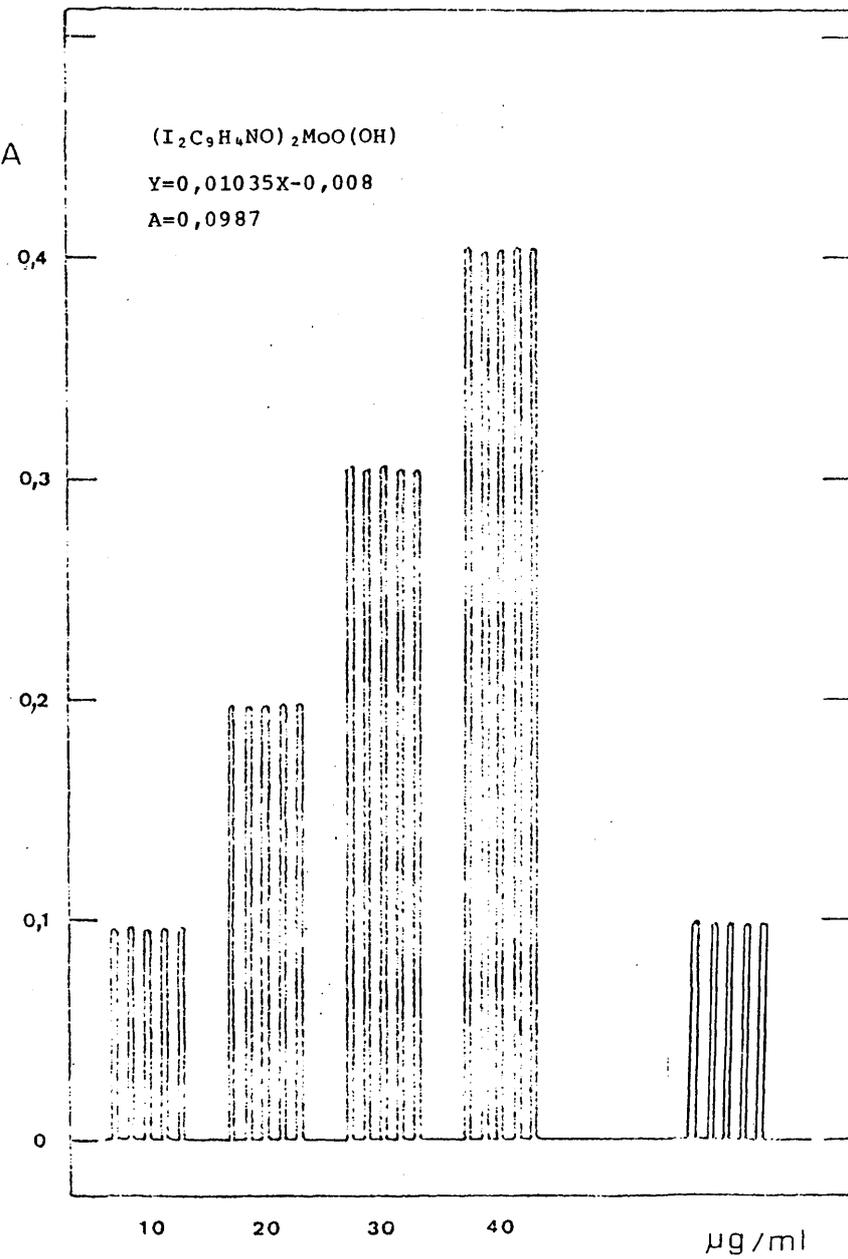


Fig. VII.3.- Análisis de Molibdeno

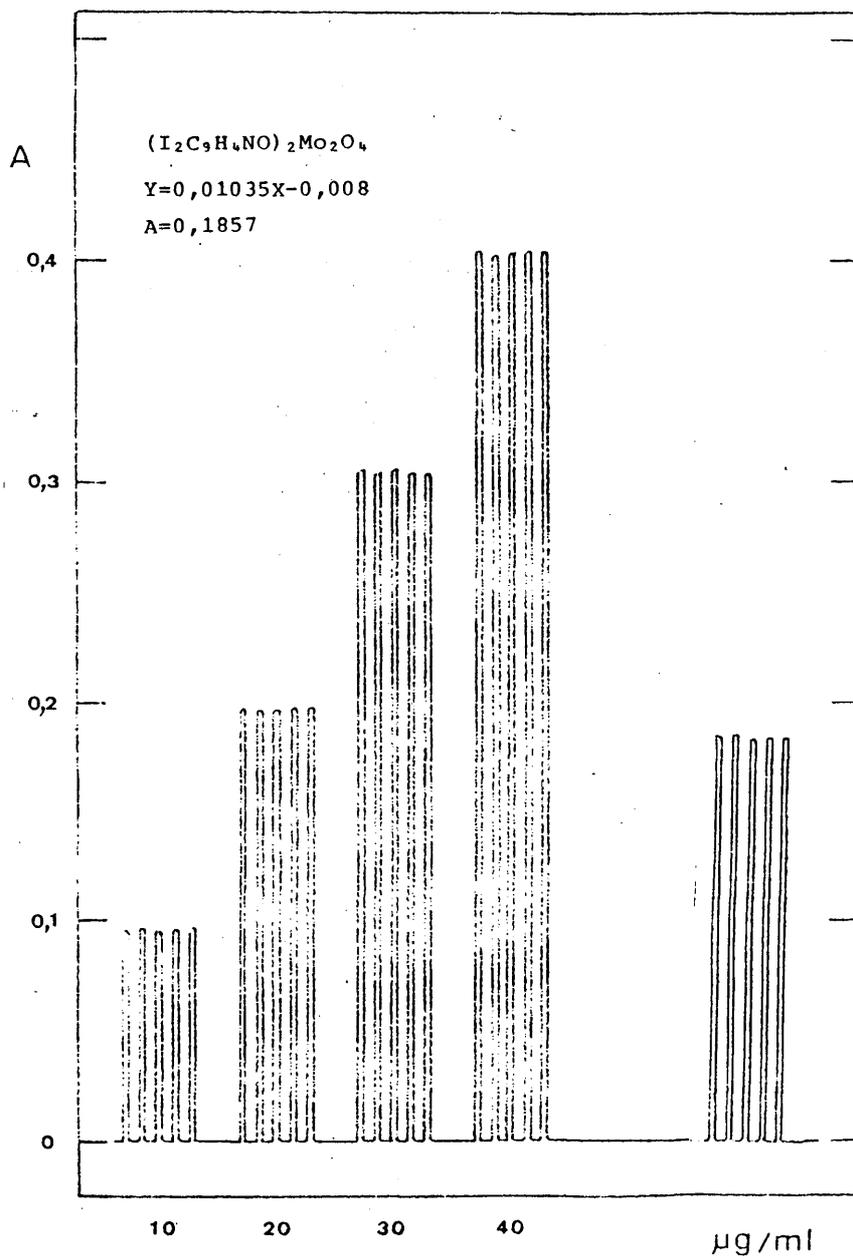


Fig. VII.4.- Análisis de Molibdeno

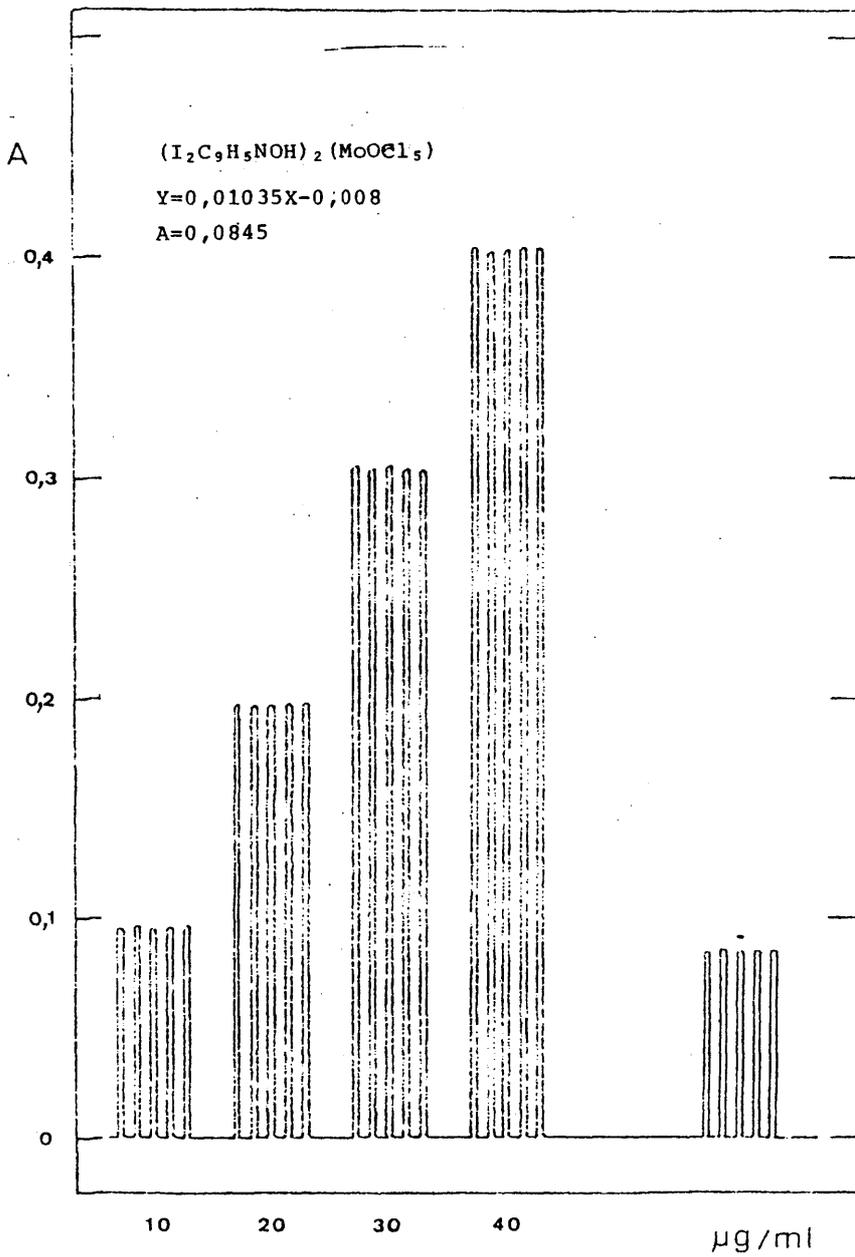
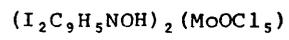


Fig. VII.5.- Análisis de Molibdeno



Muestra= 36,5 mg

Volumen= 1,80 ml

NO_3Ag 0,1 N $f=0,9709$

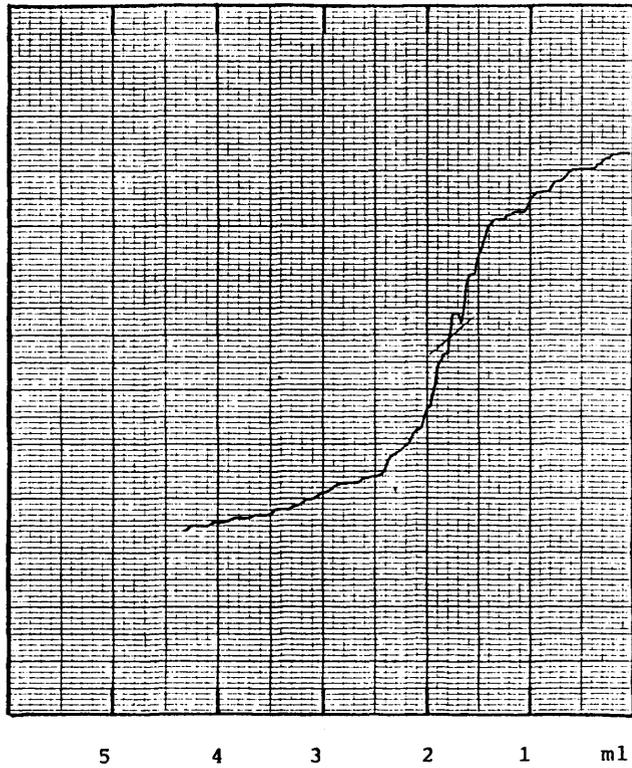


Fig. VII.6.- Análisis de Cloro

TABLA VII-2

	T (°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi' \cdot 10^6$ (cgs)	μ^* (MB)
$(I_2C_9H_3NO)_4Mo_2O_3$	21,5	2,0	-0,218397	- 398	203	0,49
	21,5	2,2	-0,296643	- 541	60	0,27
	21,5	2,4	-0,322410	- 588	13	0,12
$(I_2C_9H_3NO)_2MoO(OH)$	23	2,0	0,999558	921	1.226	1,71
	23	2,2	0,968648	892	1.197	1,69
	23	2,4	0,959446	884	1.187	1,69
$(I_2C_9H_3NO)_2Mo_2O_4$	22	2,0	-0,255382	- 268	37	0,21
	22	2,2	-0,271042	- 284	21	0,16
	22	2,4	-0,292939	- 307	- 2	Diamagnético
$(I_2C_9H_6NOH)_2(MoOCl_3)$	23	2,0	0,727735	790	1.200	1,69
	23	2,4	0,672327	730	1.140	1,65
	23	2,4	0,653334	709	1.119	1,64

* El valor del momento magnético μ calculado por átomo de Molibdeno.

TABLA VII-3

	(I ₂ C ₉ H ₅ NO) ₄ Mo ₂ O ₃	(I ₂ C ₉ H ₅ NO) ₂ MoO(OH)	(I ₂ C ₉ H ₅ NO) ₂ Mo ₂ O ₄	(I ₂ C ₉ H ₆ NOH) ₂ (MoOCl ₅)
ν_s Mo=O (cm ⁻¹)	940	920-938	945-955	980
ν_a Mo-O _p (cm ⁻¹)	765	—	760	—
ν_s Mo-O _p (cm ⁻¹)	400	—	385	—
ν_s Mo-OH (cm ⁻¹)	—	310	—	—
ν Mo-N (cm ⁻¹)	350	360	345	—
ν Mo-Cl (cm ⁻¹)	—	—	—	330
ν N-H ⁺ (cm ⁻¹)	—	—	—	3.140
ν Quelato (cm ⁻¹)	1.120	1.110	1.115	—

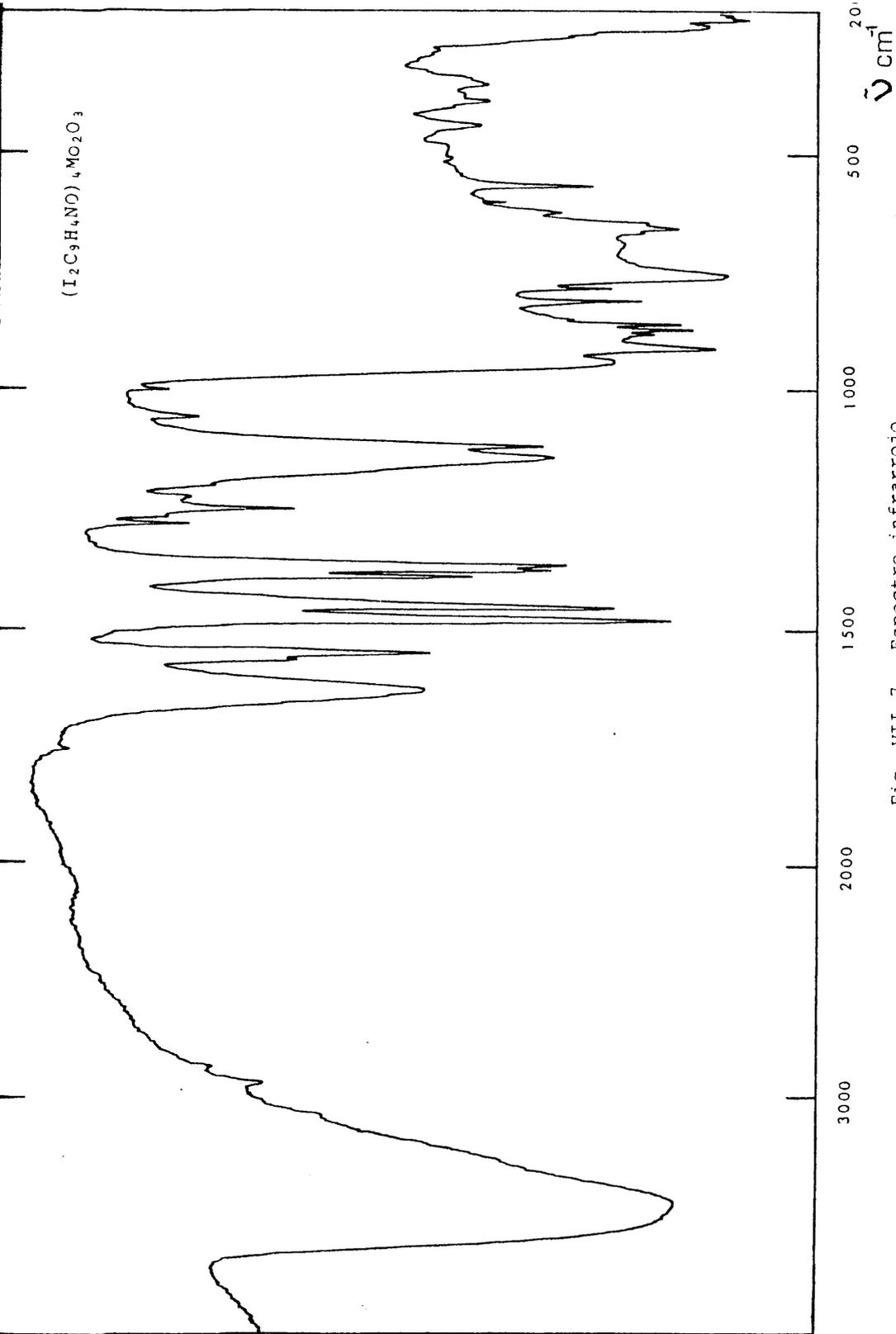


Fig. VII.7.- Espectro infrarrojo

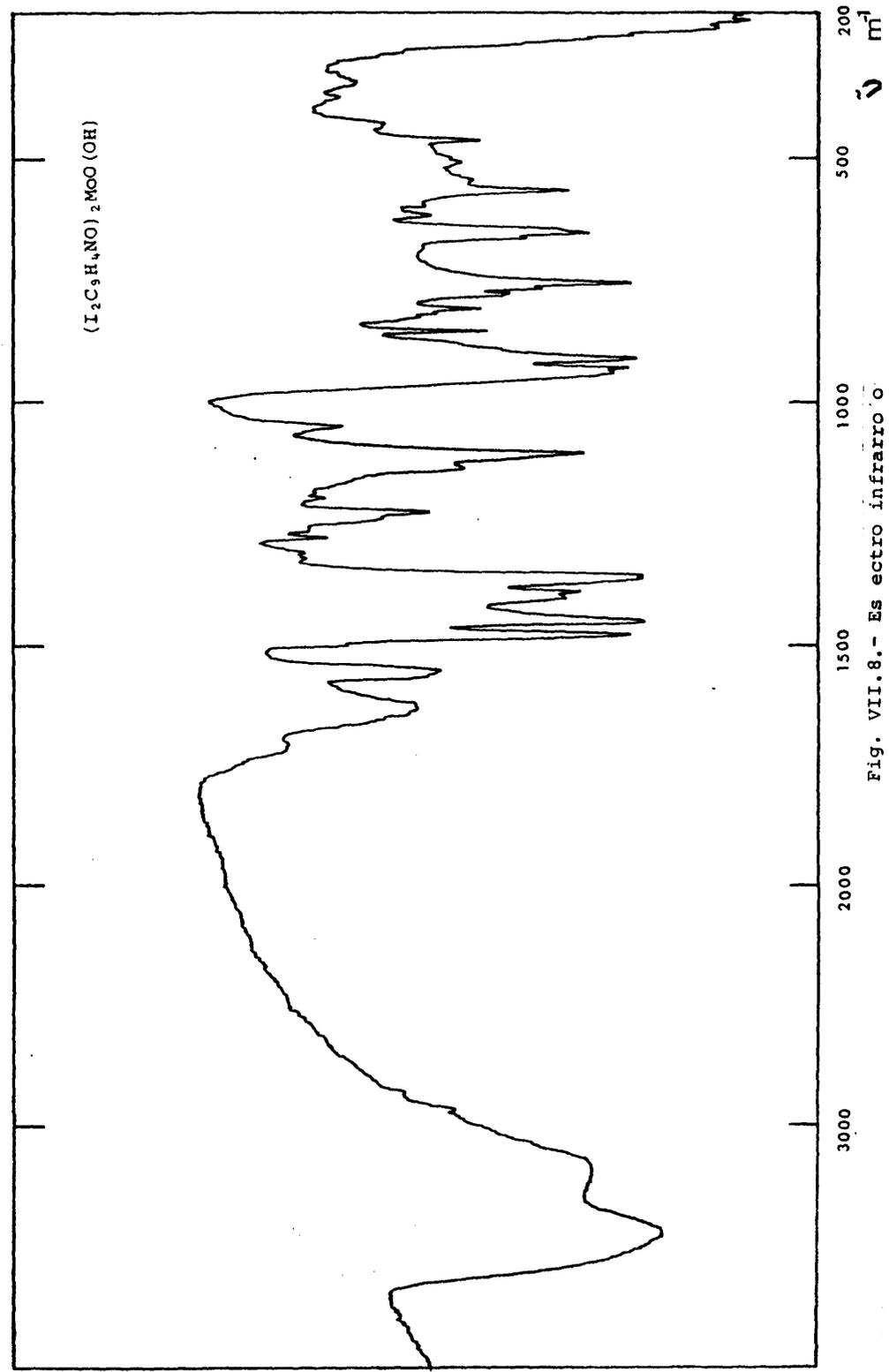


Fig. VII.8.- Es ectro infrarro o

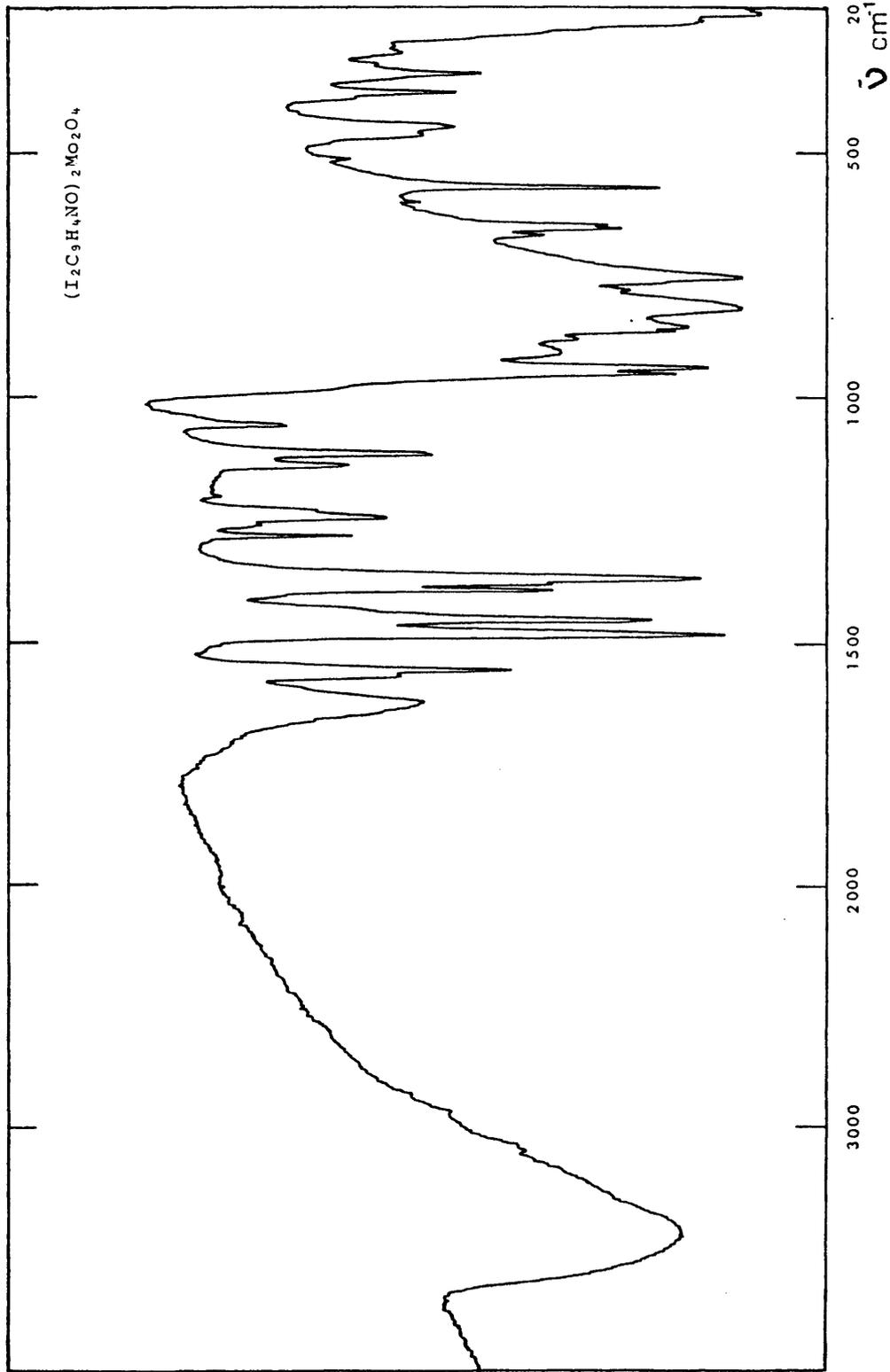


Fig. VII.9.- Espectro infrarrojo:

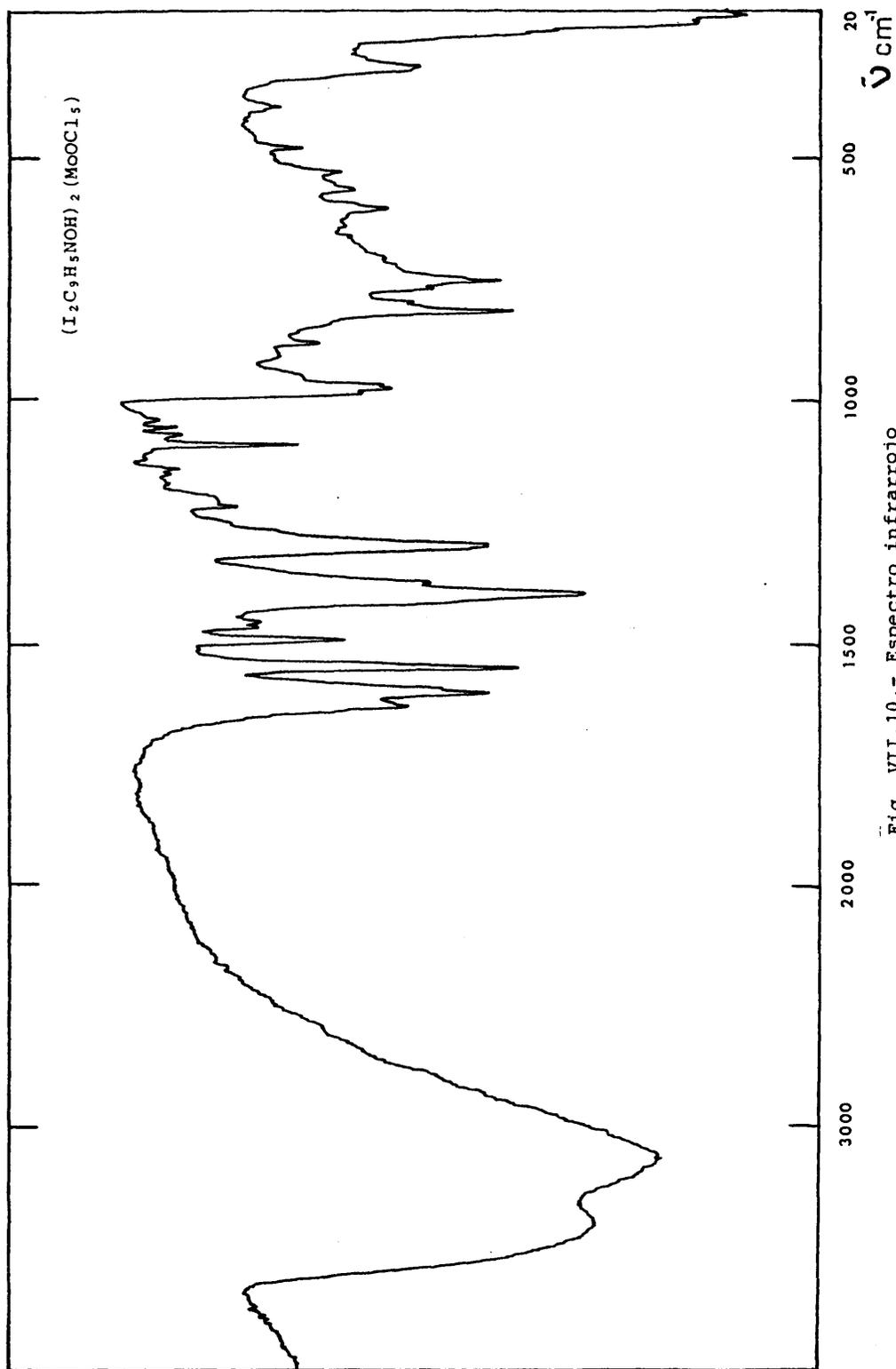


Fig. VII.10.- Espectro infrarrojo

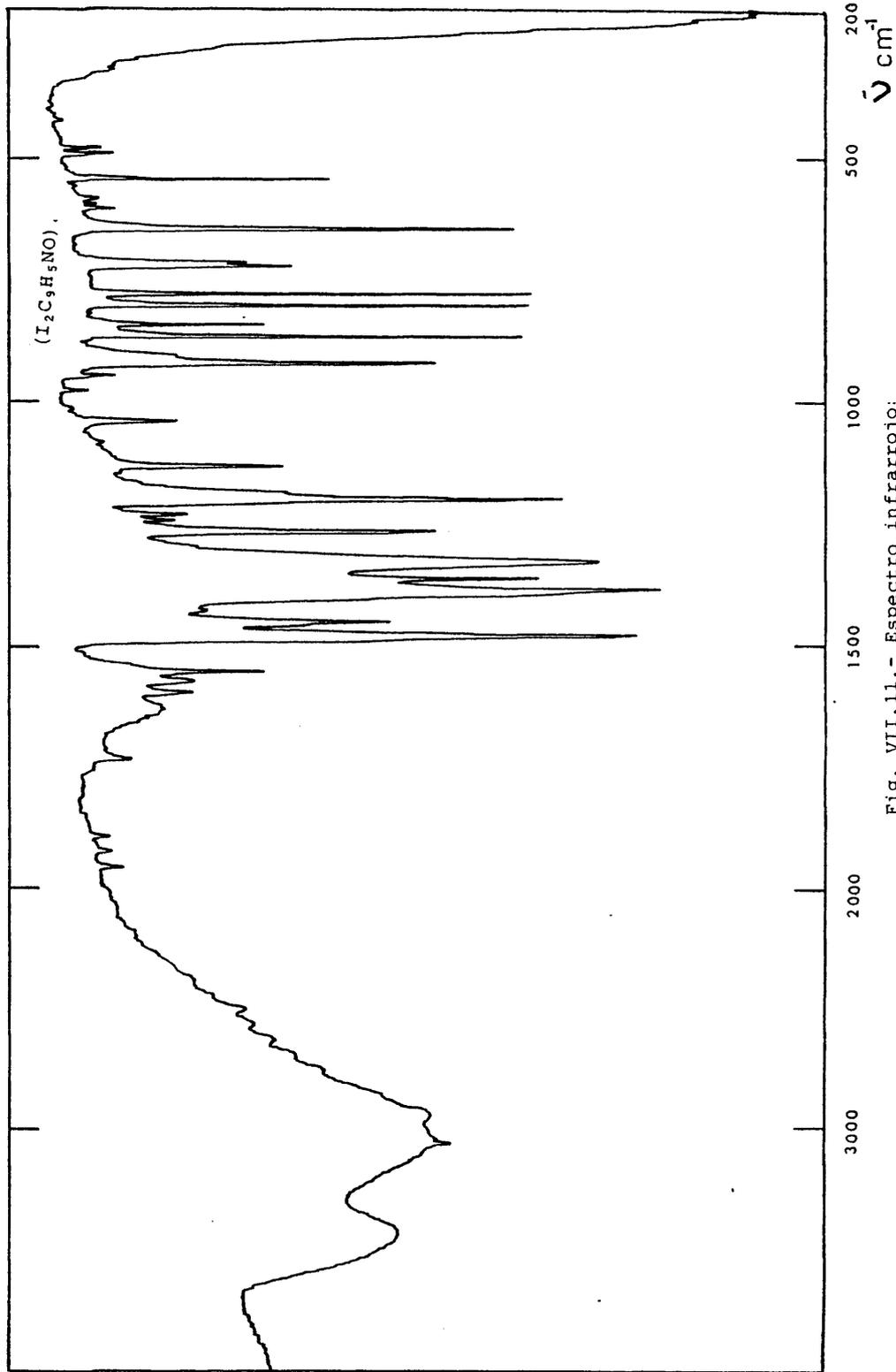


Fig. VII.11.- Espectro infrarrojo:

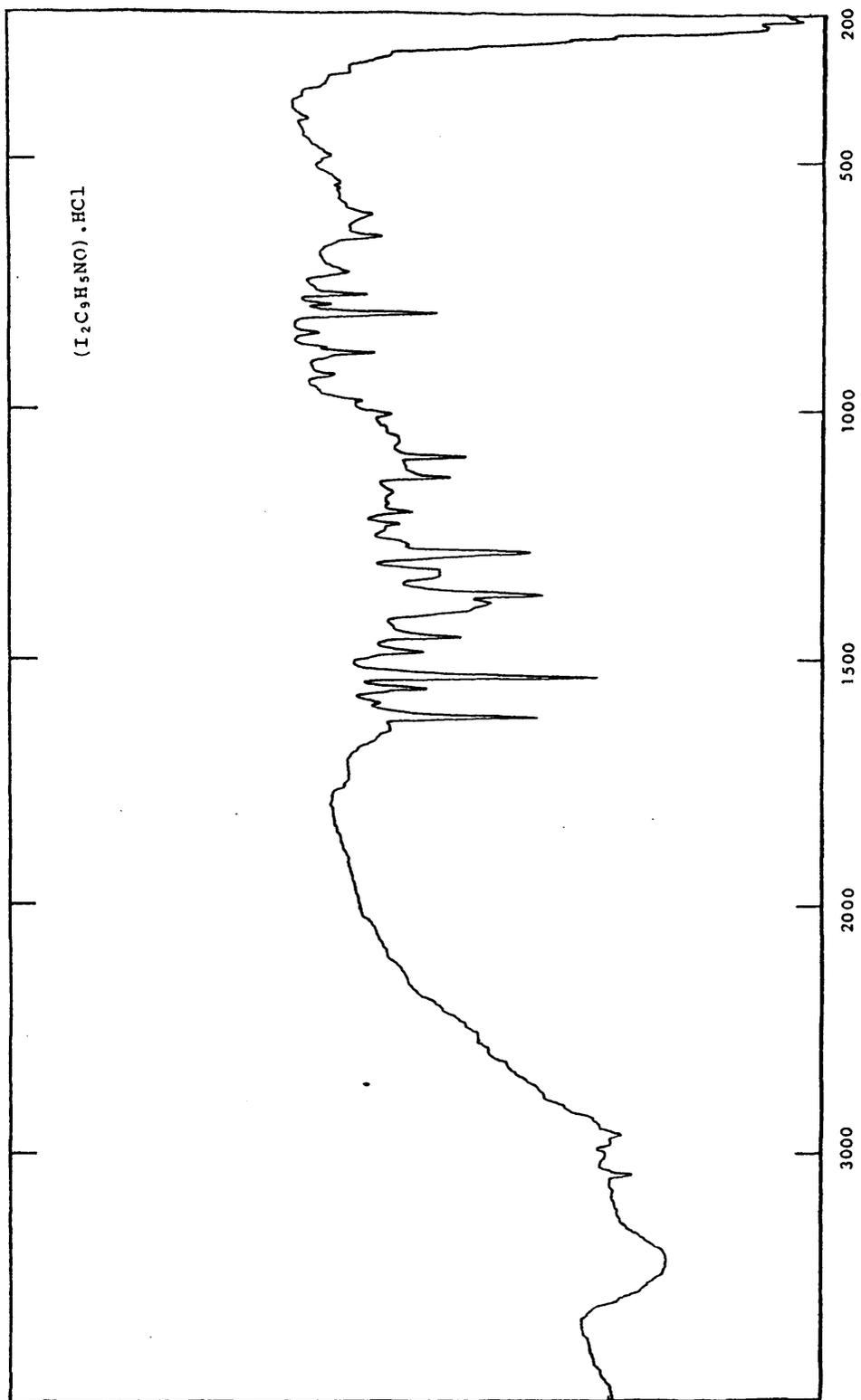


TABLA VII-4

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
$(I_2C_9H_5NO)_4Mo_2O_3$	DMSO	575	17.391	165	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
		370	27.027	20.793	Transferencia de carga
		344	29.070	14.592	Transferencia de carga
		277	36.101	72.960	Intralingando
$(I_2C_9H_5NO)_2MoO(OH)$	DMSO	750	13.333	74	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		575	17.391	193	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
		380	26.316	15.749	Transferencia de carga
		345	28.986	6.815	Transferencia de carga
		278	35.971	60.233	Intralingando
$(I_2C_9H_5NO)_2Mo_2O_4$	DMSO	712	14.045	99	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		378	26.455	15.930	Transferencia de carga
		347	28.818	6.917	Transferencia de carga
		278	35.971	63.928	Intralingando
$(I_2C_9H_6NOH)_2MoOCl_5$	HCl 10M	690	14.493	136	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
		367	27.248	6.730	Transferencia de carga
		310	32.258	19.539	Transferencia de carga
		253	39.526	136.773	Intralingando

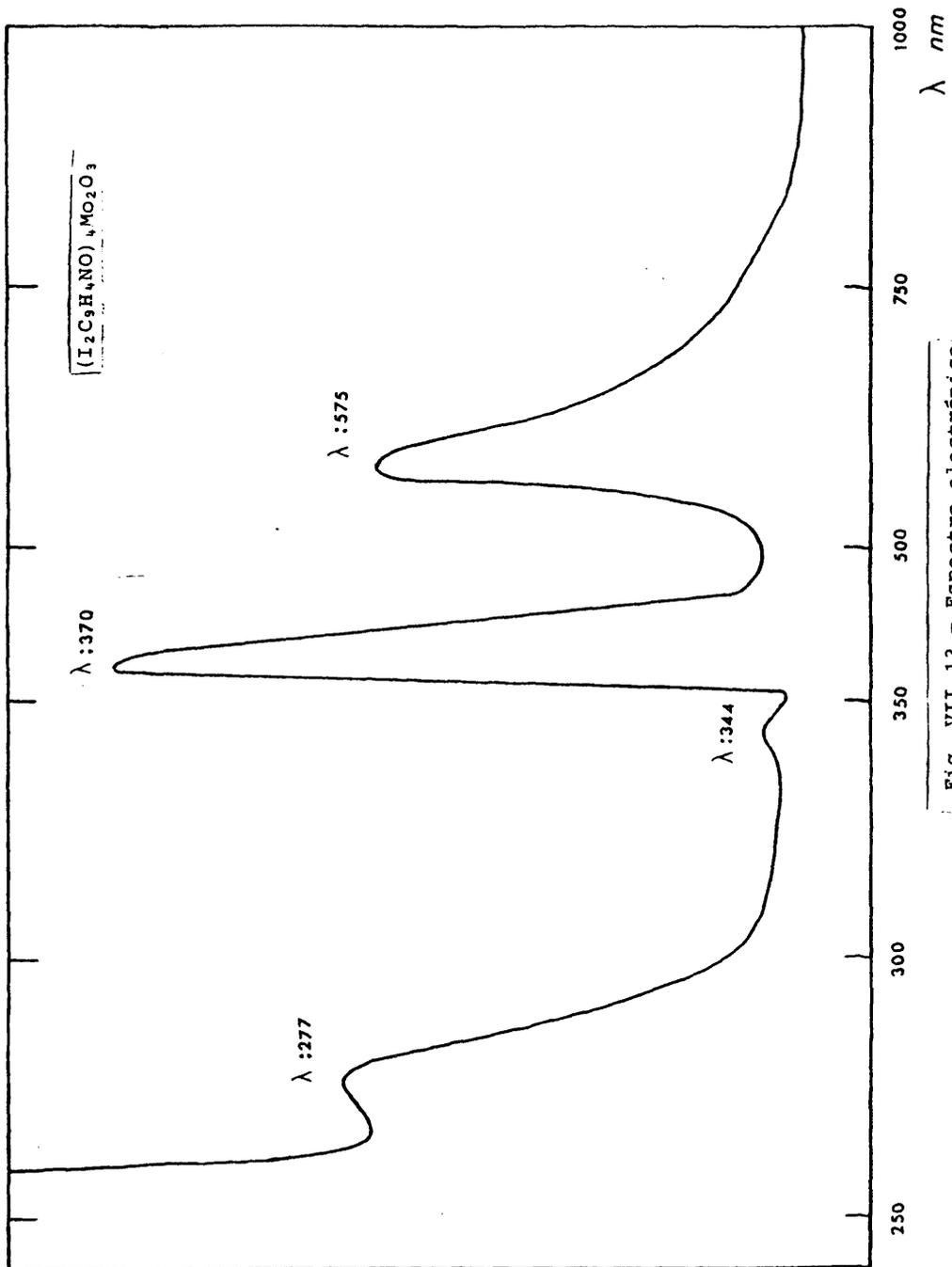


Fig. VII.13.- Espectro electrónico.

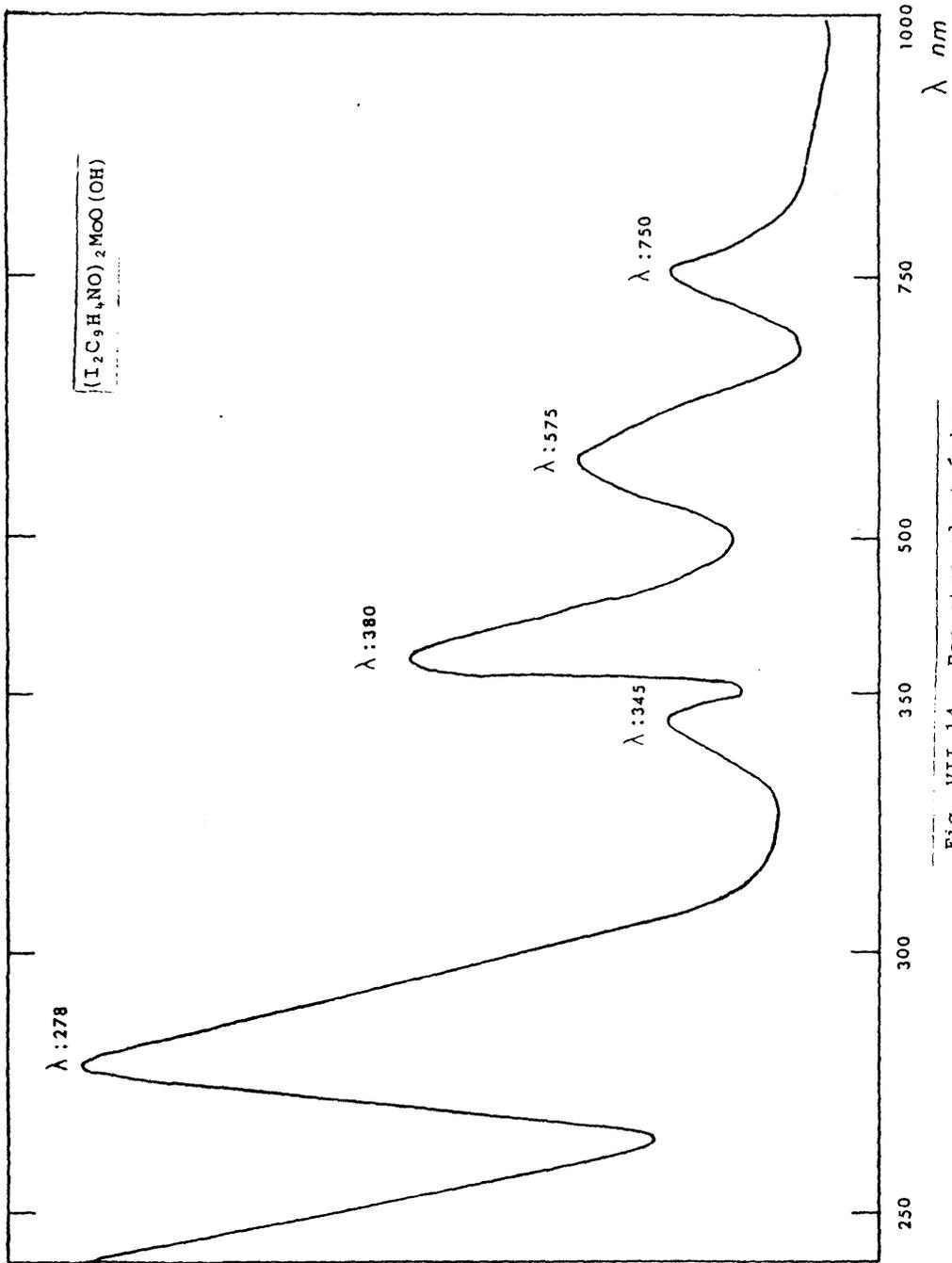


Fig. VII.14.- Espectro electrónico

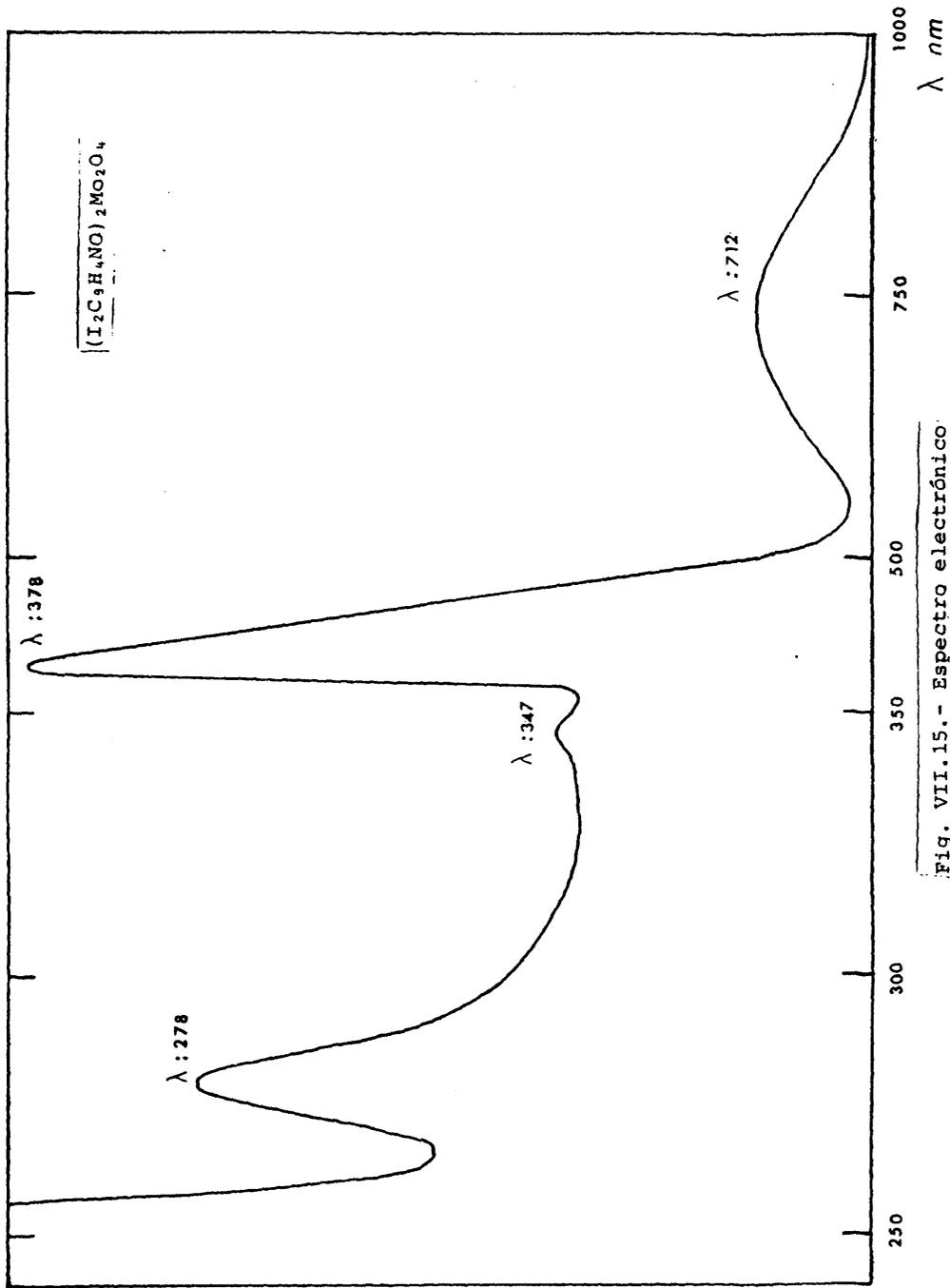


Fig. VII.15.- Espectro electrónico

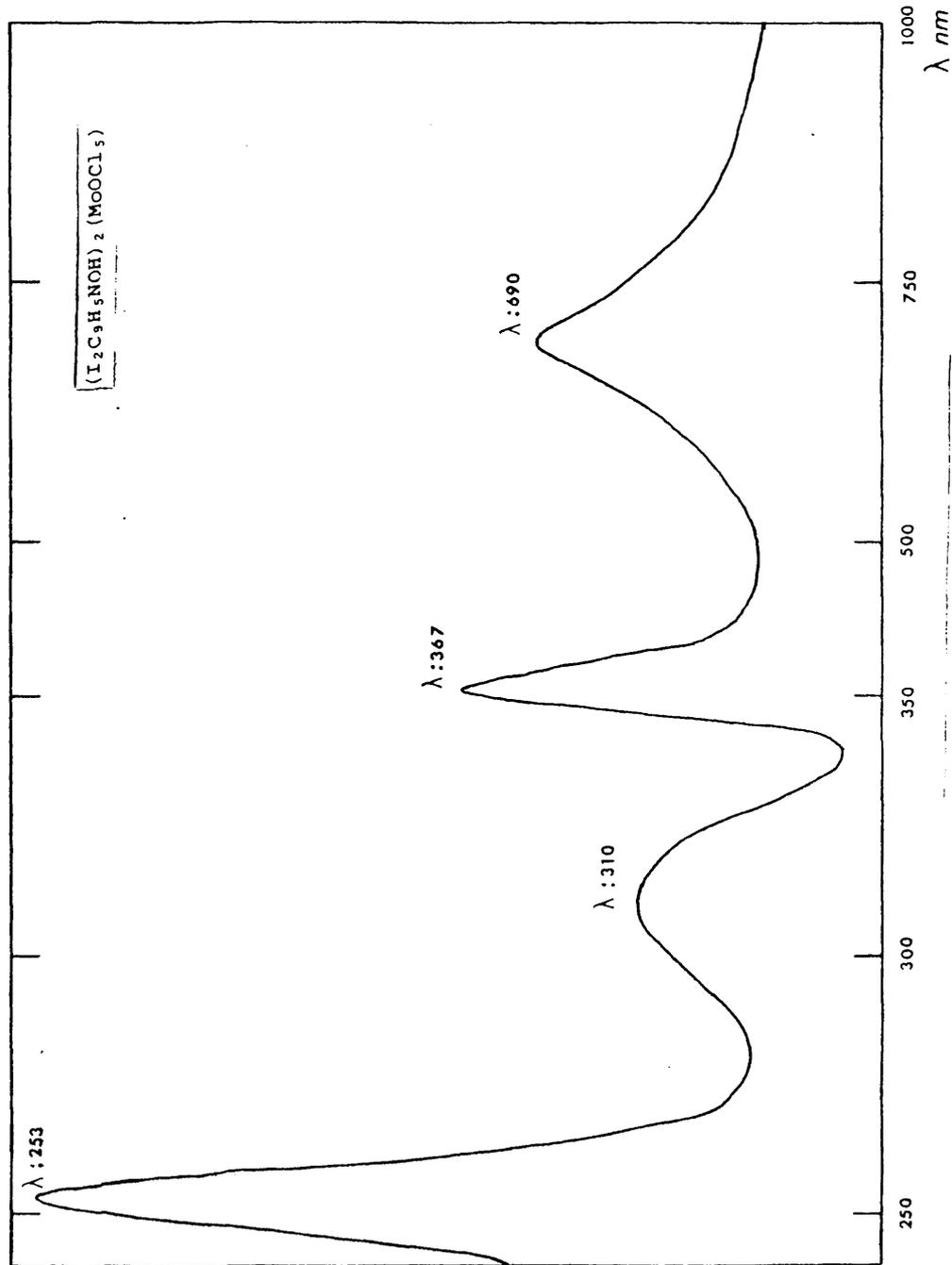


Fig. VII.16.- Espectro electrónico.

TABLA VII-5

Compuesto	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%cal)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$(I_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$	125-380°	Exotérmico	27,85	28,00	$(IC_9H_4NO)_4Mo_2O_3$
	385-450°	Exotérmico	38,60	38,89	$(C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$
	475-690°	Exotérmico	64,36	64,28	MoO_3
$(I_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$	130-350°	Exotérmico	27,58	27,50	$(IC_9H_4NO)_2MoO(OH)$
	355-490°	Exotérmico	38,08	37,93	$(C_9H_4NO)_2MoO(OH)$
	495-700°	Exotérmico	65,13	65,55	MoO_3
$(I_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$	120-338°	Exotérmico	24,24	24,00	$(IC_9H_4NO)_2Mo_2O_4$
	340-375°	Exotérmico	31,99	32,24	$(C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$
	380-600°	Exotérmico	46,67	46,60	MoO_3
$(I_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$	110-200°	Endotérmico	11,88	12,00	$(I_2C_9H_5NOH)(MoOCl_4)(IClC_9H_5NO)$
	205-250°	Endotérmico	13,49	13,64	$MoOCl_3 \cdot 2(IClC_9H_5NO)$
	340-380°	Exotérmico	30,94	30,92	$MoOCl_3 \cdot 2(ClC_9H_5NO)$
	390-800°	Exotérmico	74,80	74,76	MoO_3

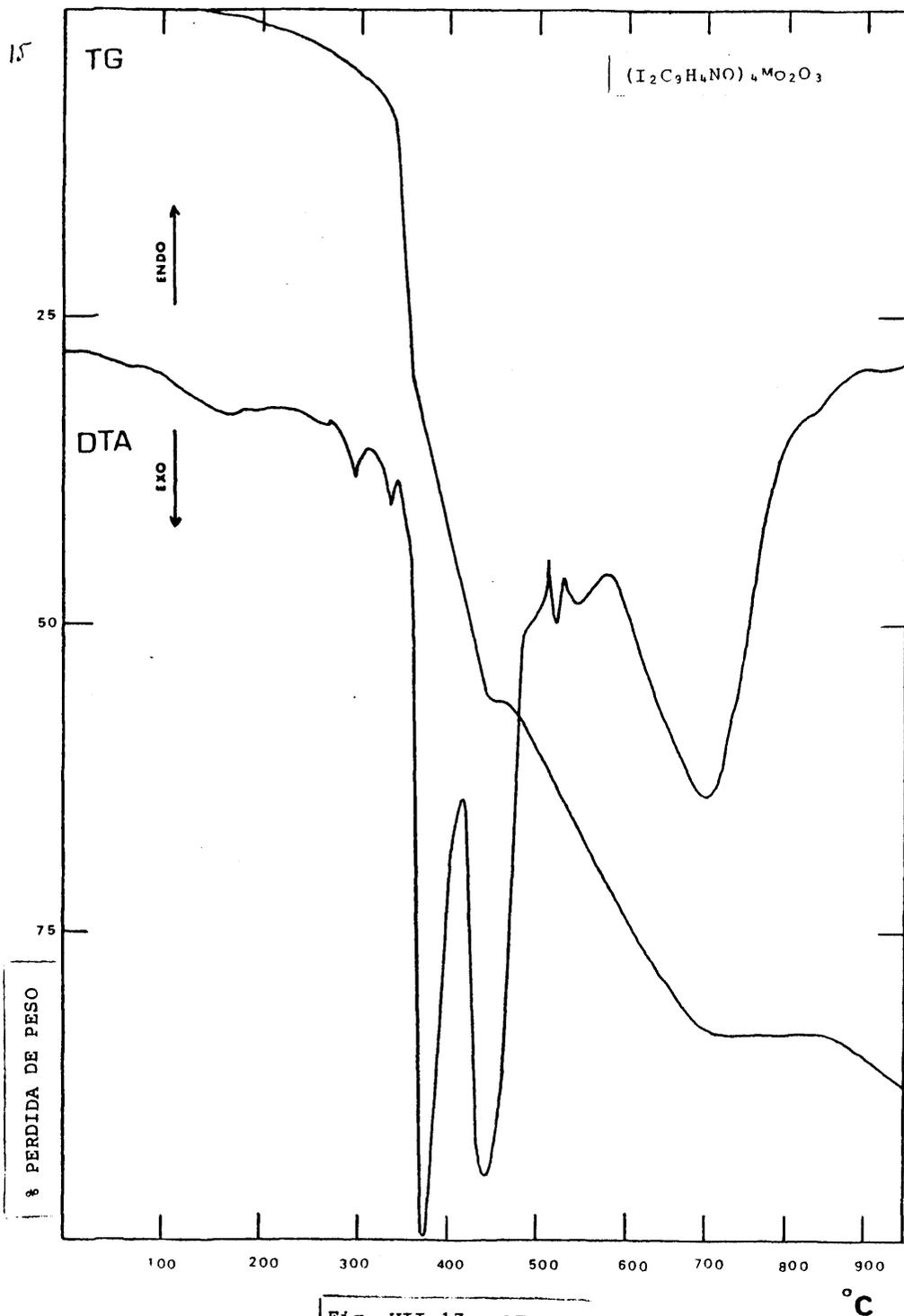


Fig. VII.17.- ATD y TG

212

TG

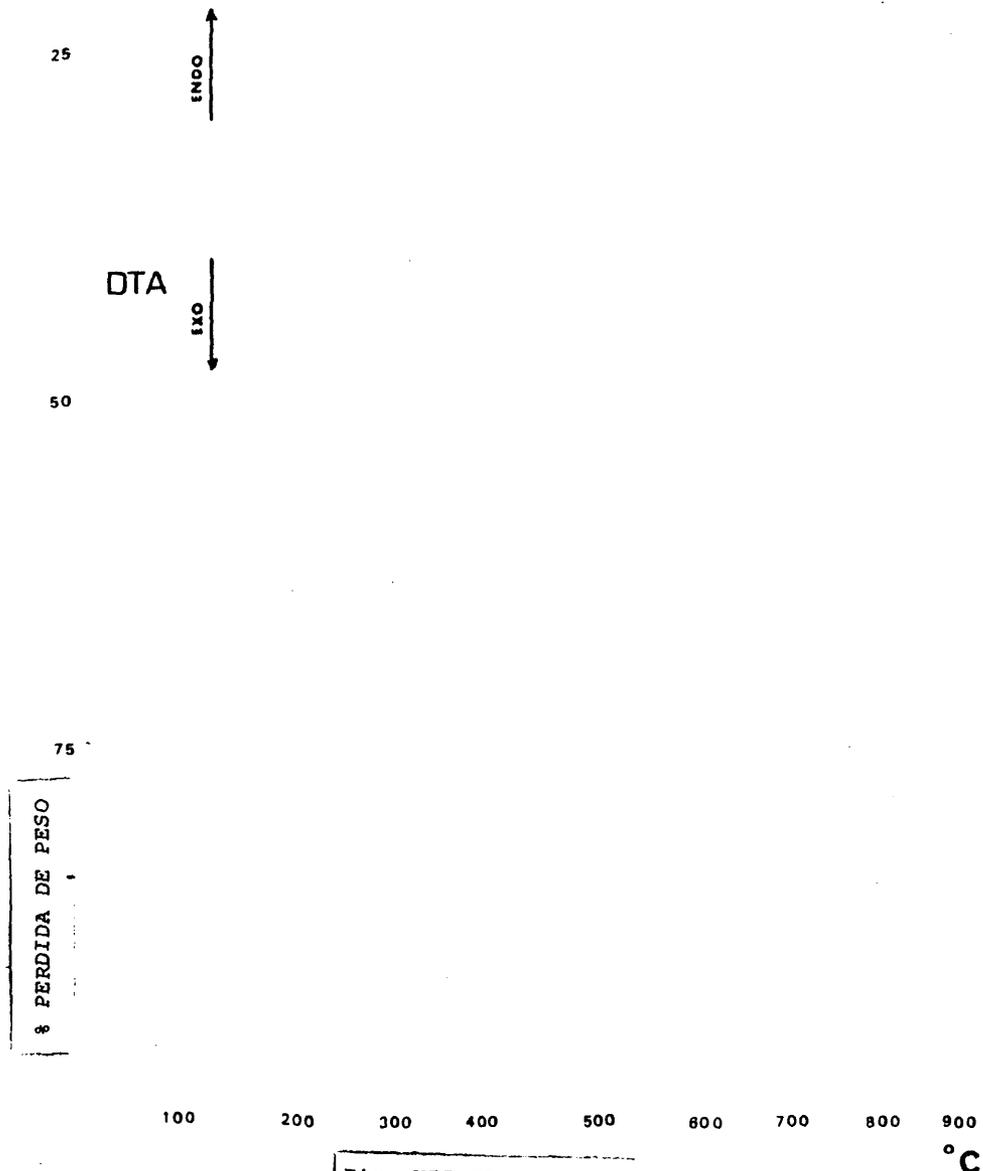
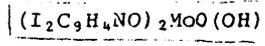


Fig. VII.18.- ATD y TG

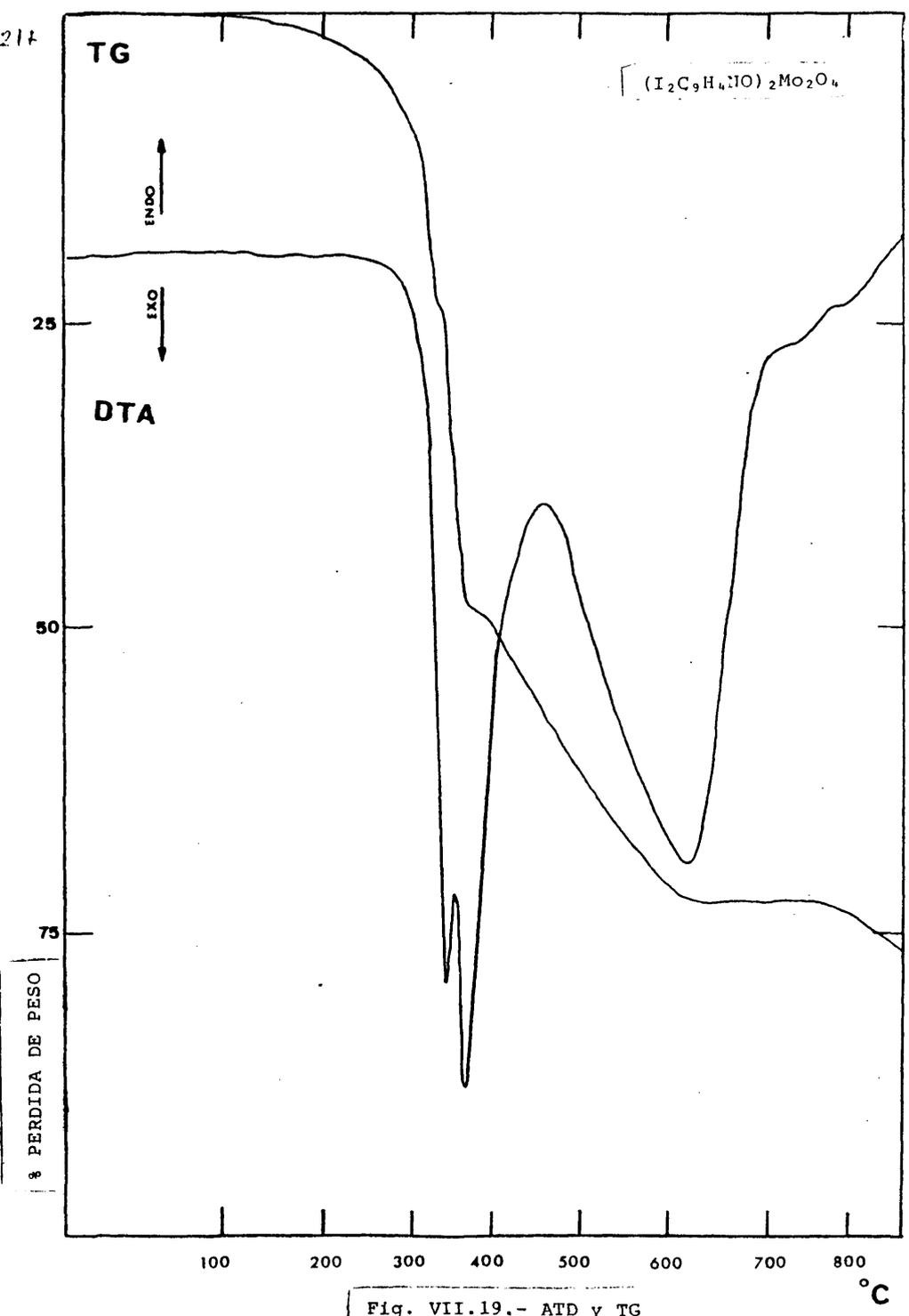


Fig. VII.19.- ATD y TG

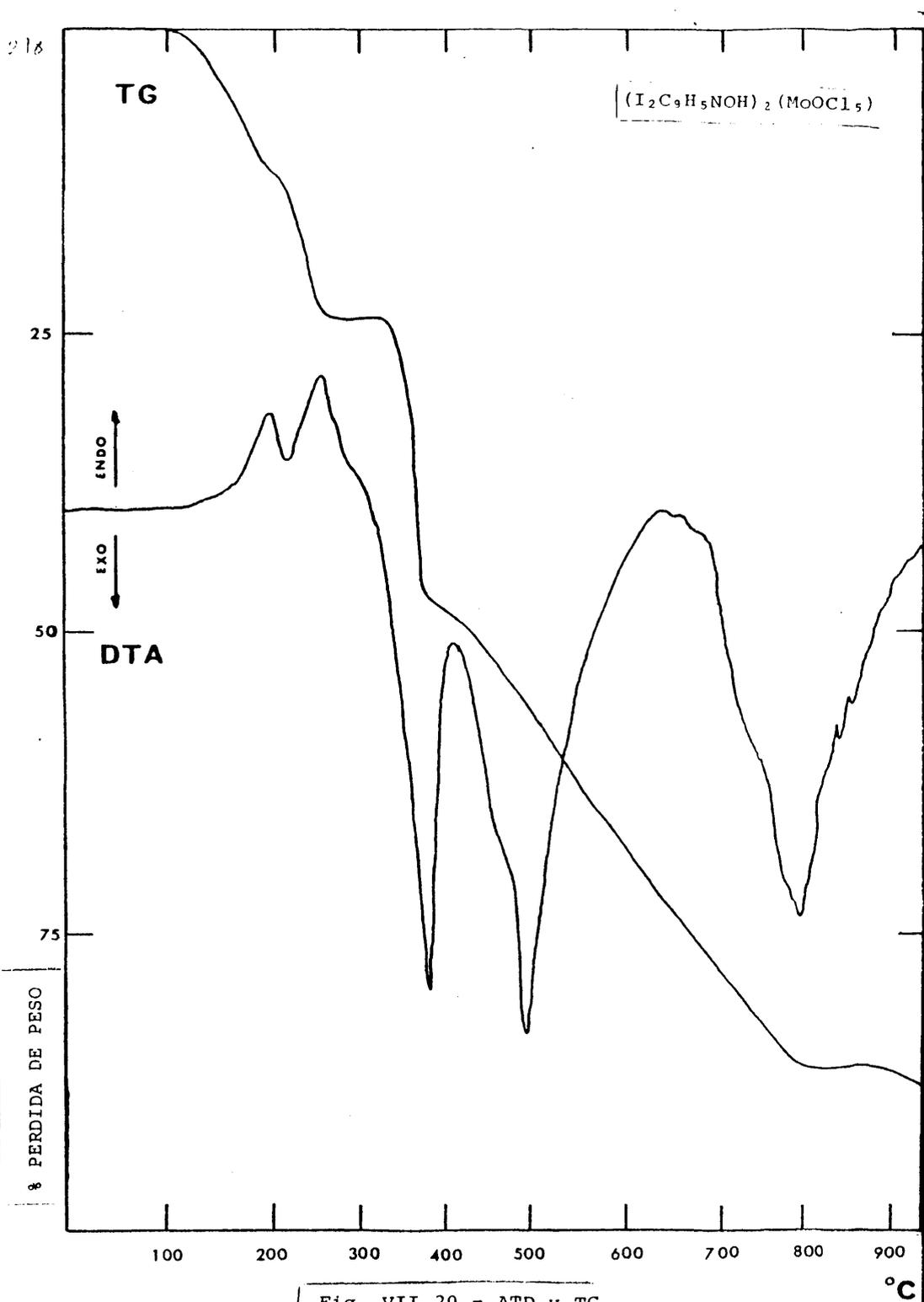


Fig. VII.20.- ATD y TG

DISCUSION DE RESULTADOS:

El complejo de fórmula $(I_2C_9H_4NO)_4Mo_2O_3$, asignada a partir de los análisis realizados, presenta un valor de su momento magnético de $\mu=0,49$ MB, por lo que le asignamos una estructura dímica con acoplamiento de spines entre dos átomos de Mo(V), que se efectúa a través de un átomo de oxígeno puente. El enlace Mo-O puente se detecta en el espectro infrarrojo de este compuesto, por dos bandas que se manifiestan a unas frecuencias de 765 y 400 cm^{-1} , y que corresponden a los modos de vibración antisimétrico y simétrico respectivamente.

Otras bandas que se producen en el espectro infrarrojo de este dímero, son a 940 y 350 cm^{-1} atribuibles la primera a la presencia de enlaces Mo=O y que corresponde a la ν_s y la segunda a un enlace Mo-N. La presencia del modo de vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O sugiere una disposición cis de los dos enlaces Mo=O presentes en la estructura del dímero, como en todos los casos de los compuestos de fórmula: $LL_4Mo_2O_7$ estudiados en la presente memoria.

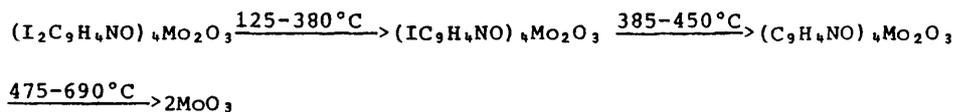
En este caso no se producen vibraciones debidas al ligando dióxido oxina en la región de 760 cm^{-1} como comprobamos en su espectro infrarrojo, lo que nos permite asignar sin lugar a dudas la frecuencia del modo de vibración antisimétrica ν_a del enlace Mo-O puente.

El espectro electrónico de este compuesto, muestra una banda a 575 nm en zona visible, asignada a una transición $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$ y tres bandas en zona ultravioleta a 370; 344 y 277 nm, atribuible la última a una transición intraligando y a transferencias de carga las dos primeras.

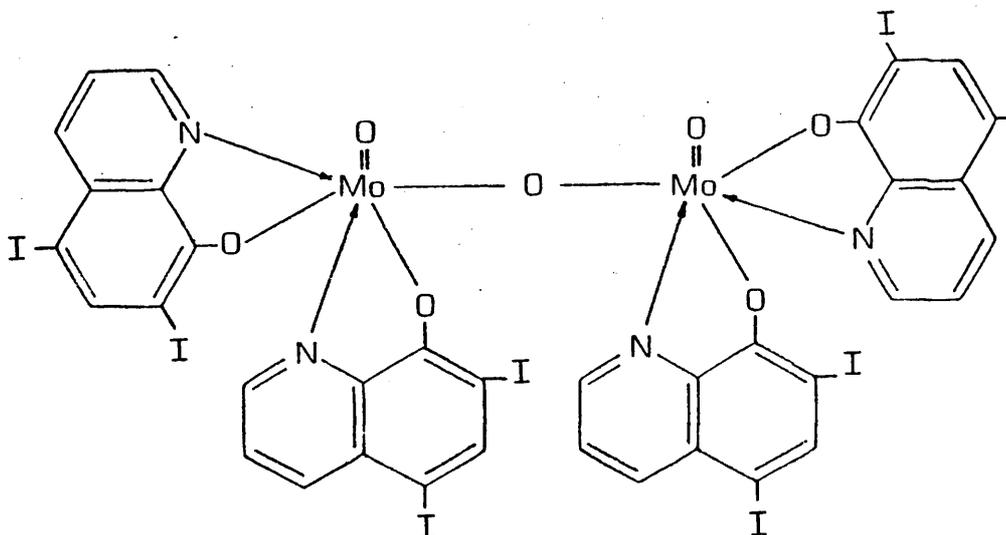
El ATD y TG de este compuesto, presenta un primer proceso exotérmico entre 125 y 380°C, en el cual se pierde un átomo de yodo -- por cada molécula del ligando. A continuación, se repite este proceso entre 385 y 450°C, también exotérmico, perdiéndose el otro átomo de yodo.

Por último, entre 475 y 690°C, se produce la combustión de toda la materia orgánica, formándose MoO₃.

La reacción total es la siguiente:



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



El complejo de fórmula $(I_2C_9H_4NO)_2MoO(OH)$, tiene un momento magnético de $\mu=1,71$ MB que corresponde a un electrón desapareado y que por tanto, nos hace suponer la presencia de una especie monómera de Mo(V).

En este caso, no se registran bandas en el espectro infrarrojo en las regiones de 760 y 400 cm^{-1} asignadas en el compuesto dímero (diyodo oxina) $_4Mo_2O_3$ anteriormente estudiado, al enlace Mo-O puente, manifestándose sin embargo, una banda a una frecuencia de 310 cm^{-1} , que asignamos a un enlace Mo-OH acorde con la fórmula asignada a partir de datos analíticos.

Así mismo, se producen dos bandas en el espectro infrarrojo del compuesto monómero (diyodo oxina) $_2MoO(OH)$, la primera desdoblada a $920-938\text{ cm}^{-1}$ y la segunda a 360 cm^{-1} , asignadas al modo de vibración simétrico de un enlace Mo=O y a enlaces Mo-N respectivamente.

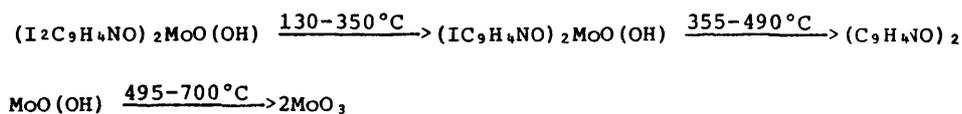
El espectro electrónico de este compuesto monómero, da dos bandas en zona visible, una a 750 nm atribuible a una transición $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$ y otra a 575 nm , correspondiente a una transición $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$, y tres bandas en zona ultravioleta a 380 ; 345 y 278 nm , asignadas a transferencias de carga las dos primeras y a una transición intraligando la correspondiente a $\lambda=278$.

El ATD y TG de este complejo, presenta un primer proceso exotérmico entre 130 y 350°C , que corresponde a la pérdida de un átomo de yodo por cada ligando.

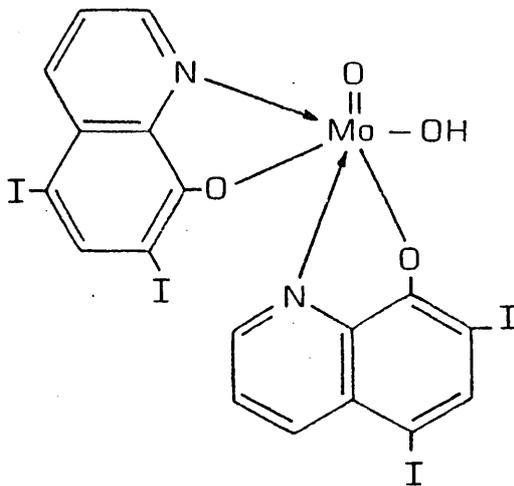
Entre 355 y 490°C , existe un proceso exotérmico, al perder los ligandos, el otro átomo de yodo.

Por último, entre 495 y 700°C se pierde toda la parte orgánica del complejo, formándose MoO_3 .

El proceso global es el siguiente:



Por todo ello, atribuimos una estructura monómera de estequiometría 2:1 e índice de coordinación 6 para este complejo:



El complejo de fórmula asignada $(I_2C_9H_4NO)_2Mo_2O_4$, presenta un valor del momento magnético $\mu=0,41$ MB, lo que nos hace suponer la presencia de especies dimeras de Mo(V), con apareamiento de spines entre los dos átomos de molibdeno, en este caso, a través de orbitales d_{z^2} de dos átomos de oxígeno presentes en un enlace puente del tipo $Mo \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} Mo$, consecuente con lo que ocurre en el complejo: (dibromoxina) $_2Mo_2O_4$, estudiado en la serie anterior.

Este derivado de diyodo oxina dímero, presenta en su espectro infrarrojo dos bandas a 760 y 385 cm^{-1} , atribuibles a los modos de vibración antisimétrico y simétrico respectivamente de un enlace Mo-O puente, y que se manifiestan a frecuencias muy parecidas, en el correspondiente espectro del complejo (diyodo oxina)₄Mo₂O₃ con enlace Mo-O-Mo, cuyo estudio acabamos de efectuar.

La realización del espectro de masas, como en el caso precedente del derivado (dibromo oxina)₂Mo₂O₄, nos da en el espectrograma un pico m/e=1.032, que se corresponde con el compuesto de fórmula -- asignada (diyodo oxina)₂Mo₂O₄ con puente $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Mo}$.

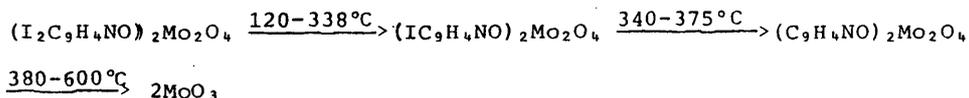
Otras bandas que se manifiestan en el espectro infrarrojo de este dímero, son a 945-955 cm^{-1} desdobladas que atribuimos al modo de vibración simétrico del enlace Mo=O, y que permite asignar la disposición cis de dos enlaces Mo=O en este caso, y a 345 cm^{-1} cuya frecuencia asignamos a la presencia de enlaces Mo-N.

El espectro electrónico de este complejo dímero, muestra una banda a 712 nm en zona visible, asignable a una transición del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$. En zona ultravioleta, se producen tres bandas a 378; 347 y 278 nm correspondientes a una transición intraligando la última y a transferencias de carga las correspondientes a 378 y 347 nm.

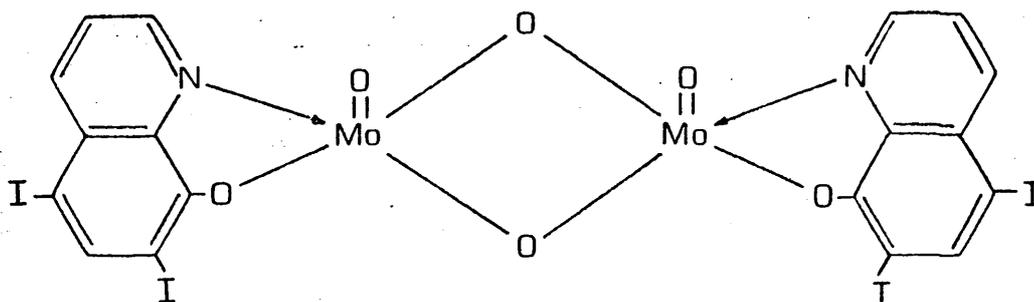
El ATD y TG, presenta dos procesos exotérmicos entre 120-338°C y 340-375°C, que corresponden a la pérdida de los átomos de yodo -- del ligando.

Por último, entre 380 y 600°C, se produce la combustión de la materia orgánica del complejo, para formar el óxido MoO₃.

El proceso total es el siguiente:



Con lo que asignamos una estructura dímica de estequiometría 1:1 e índice de coordinación 5 del tipo:



El compuesto de fórmula $(I_2C_9H_5NOH)_2(MoOCl_5)$ tiene propiedades salinas, y un momento magnético $\mu=1,69$ MB que corresponde a un electrón desapareado, y por tanto a una especie monómera de Mo(V).

En el espectro infrarrojo de éste compuesto, se manifiestan - bandas a 3.140 ; 980 y 330 cm^{-1} . La primera de ellas a 3.140 cm^{-1} , la atribuimos a un enlace del tipo $N-H^+$, y que se encuentra netamente desplazada mayores frecuencias que en el caso del ClH de dióxido oxina (2.980 cm^{-1}), lo que nos hace suponer la presencia de un enlace de Hidrógeno $N-H^+ \dots Cl^-$ en la sal.

En la figura VII-21 representamos comparativamente ambos espectros.

La banda que se produce a 980 cm^{-1} , la asignamos a un enlace $Mo=O$ y corresponde al modo de vibración simétrico. Finalmente, la banda registrada a 330 cm^{-1} la asignamos a la presencia de enlaces $Mo-Cl$.

El espectro electrónico de éste compuesto salino, presenta bandas en zona visible a 690 nm atribuible a una transición ${}^2B_2 + {}^2E(I)$ y tres transiciones en zona ultravioleta a 367 ; 310 y 153 nm, la última de las cuales corresponde a una transición intraligando, y a transferencia de carga las de 367 y 310 nm.

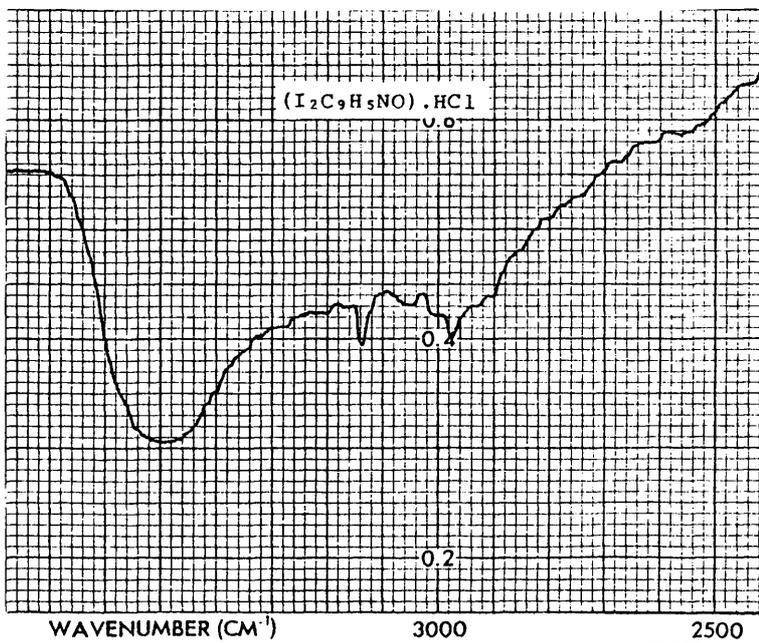
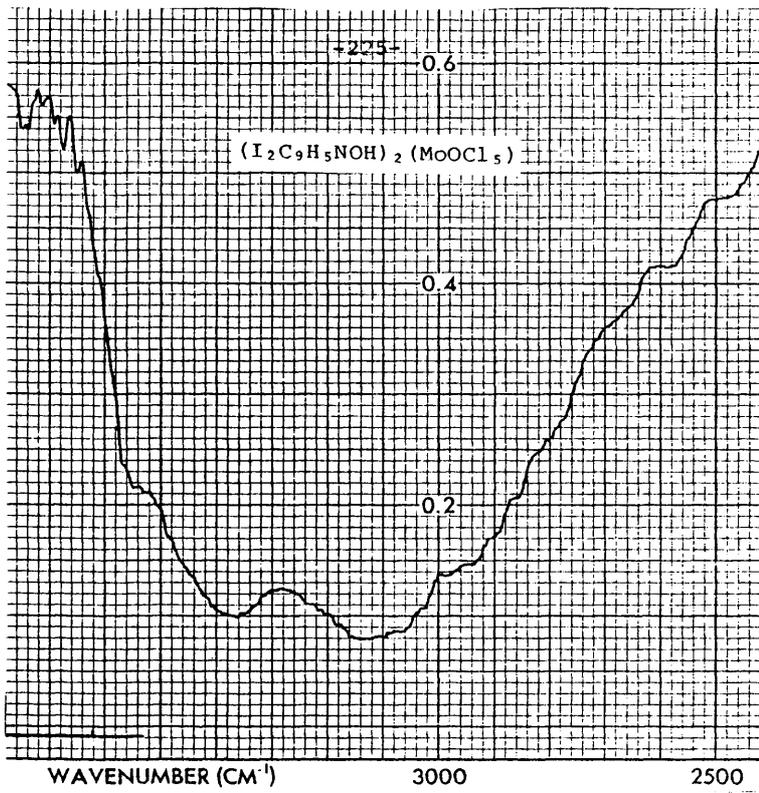
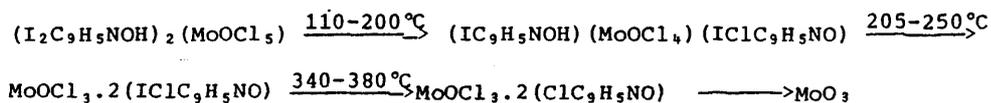


Fig. VII.21.- Espectros infrarrojos

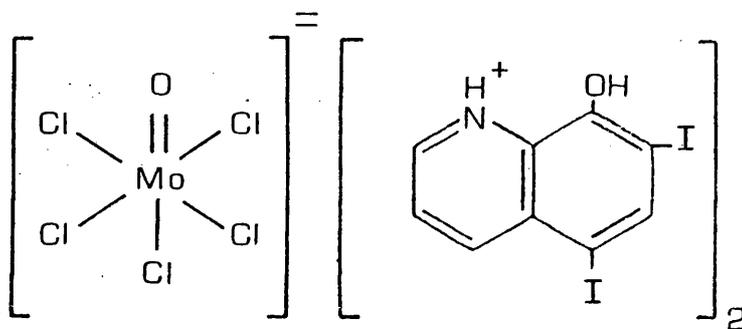
El ATD y TG de éste complejo, presenta un primer proceso endo térmico entre 110 y 200°C, que corresponde a la pérdida de un átomo de yodo del ligando formando IH. A continuación, entre 205 y 250°C se repite el proceso, formándose el complejo de coordinación --- MoOCl₃.2(IClC₉H₅NO). Al aumentar la temperatura, entre 340 y 380°C - se pierde el átomo de yodo restante del ligando, en forma de I₂, en un proceso exotérmico.

Por último, se produce la combustión de la materia orgánica - para formar MoO₃.

Las reacciones que ocurren son:



Asignamos pues, una estructura monómera para este compuesto salino, de estequiometría 2:1 y del tipo:



VIII.- COMPARACION DE RESULTADOS.

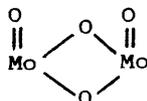
En este apartado, vamos a tratar comparativamente los distintos resultados obtenidos, para ver principalmente la influencia que ejercen los ligandos, en el comportamiento de los complejos con la misma fórmula estructural, y también diferenciar entre los compuestos con distinta estructura y estequiometría,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

VIII-1.- Momentos magnéticos:

Los complejos de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, dímeros con puente monoxo, y estequiometría 2:1, presentan momentos magnéticos comprendidos entre 0,53 y 0,24 MB. por lo cual el acoplamiento de spines a través del átomo de oxígeno puente no es total, lo que puede ser debido a que el puente Mo-O-Mo no sea lineal y presente un pequeño ángulo. El mayor momento magnético, corresponde a la 2-metil oxina (0,53 MB), lo que parece indicar que en este caso, el ángulo del puente sería menor y por el contrario el complejo de la dibromo oxina es el de menor momento magnético (0,24 MB), con lo que sería el de mayor ángulo.

Los complejos dímeros con puente dioxo, de estequiometría 1:1 y fórmula $LL_2Mo_2O_4$, presentan valores del momento magnético de 0,28 a 0,04 MB.

En este caso el acoplamiento, de spines se debe realizar en principio a través de dos átomos de oxígeno de un puente dioxo del tipo:



Los valores obtenidos, son en todos los casos muy inferiores a los de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, y puente monoxo, con lo que el acoplamiento de spines es mucho mas fuerte en el caso de los complejos - con puente dioxo $Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Mo$, que en los de puente monoxo $Mo-O-Mo$.

Sin embargo, parece lógico pensar que el ángulo del puente - dioxo $Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Mo$ sea menor que el de puente monoxo $Mo-O-Mo$, que in cluso puede ser lineal, ya que en otros complejos estudiados por difracción de rayos X, se puede confirmar este hecho, ($91,9^\circ$ para - un puente $Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Mo$ de un etil ditiocarbamato de Mo(V) (17) y -- $178,1^\circ$ para un puente $Mo-O-Mo$ del iso-propil ditiocarbamato de -- Mo(V) (13)), y como el acoplamiento de spines es muy sensible al án gulo formado en estos enlaces puente (58), el bajo valor del momento magnético en los enlaces $Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Mo$ pudiera atribuirse a un enlazamiento metal-metal, que hace bajar aún más ese valor por acoplamiento directo de los spines (3). Este enlazamiento metal-metal, está además más favorecido en los complejos con puente dioxo -- $Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Mo$, que en los que presentan puente monoxo $Mo-O-Mo$, por la menor distancia Mo-Mo (Mo-Mo= $3,70 \text{ \AA}$ para puente monoxo (13) y -- Mo-Mo= $2,58 \text{ \AA}$ para puente dioxo (17)).

Dentro de los complejos con puente dioxo de fórmula $LL_2Mo_2O_4$, el correspondiente al ligando dibromo oxina, es el que presenta el menor valor del momento magnético (0,09 MB), y así mismo, el de metil oxina es, como sucedía también en los complejos con puente monoxo de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, el que tiene el mayor valor (0,28 MB), lo que puede ser debido, a que además de un acoplamiento metal-metal también influyan los átomos de oxígeno del puente en el apareamiento de spines, por lo que el ángulo sería menor en el caso del complejo con ligando metil oxina, y mayor en el dibromo oxina.

En estas dos series de complejos estudiadas, de fórmula --- $LL_2Mo_2O_4$ y $LL_4Mo_2O_3$, los valores de los momentos magnéticos crecen en el orden siguiente, según los ligandos empleados:

Dibromo <Dicloro <Yodo=oxina <2-metil

Los complejos de fórmula $LL_2MoO(OH)$, y los compuestos que responden a la fórmula $(LLH^+)_2(MoOCl_5)$, presentan valores de momentos magnéticos típicos de un electrón desapareado, correspondiente a estructuras monómeras de $Mo(V)$, con valores de 1,81-1,47 MB.

VIII-2.- Espectros infrarrojos:

En los espectros I.R., de los complejos dimeros con puente monoxo de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, se registra una banda a $900-945\text{ cm}^{-1}$ que atribuimos al modo de vibración simétrico de un enlace $Mo=O$. El modo antisimétrico no ha sido detectado en ningún caso. Sin embargo, la aparición del modo simétrico es suficiente para asignar en los complejos dimeros, una disposición cis de dos enlaces $Mo=O$ (3). El compuesto con ligando metil oxina, presenta la banda de este enlace desplazada a mayores frecuencias (945 cm^{-1}) que en el caso de la oxina (925 cm^{-1}), lo que parece indicar, que en éste complejo la unión $Mo=O$ es mas fuerte, es decir, se une con mayor orden de enlace que en los restantes complejos y por tanto debe unirse con menor orden de enlace al átomo de oxígeno puente del enlace $Mo-O-Mo$, como efectivamente ocurre ya que en el complejo con éste ligando, se manifiesta la menor frecuencia (688 cm^{-1}) para el modo de vibración antisimétrico del enlace $Mo-O-Mo$, desplazándose 70 cm^{-1} respecto al compuesto (oxina) $_4Mo_2O_3$. En los ligandos, oxina, dibromo y diyodo, las diferencias de frecuencias para la $\nu_a(Mo-O-Mo)$ son mínimas (del orden de 5 cm^{-1}) y por tanto las ordenes de enlaces deben de ser parecidos. En el caso del ligando dicloro, no se resuelve esta banda y no ha sido posible asignarla. Es este complejo además, el que muestra el menor valor de frecuencia para el enlace $Mo=O$ (900 cm^{-1}) y por tanto, se une con menor orden de enlace el molibdeno al oxígeno terminal.

Con respecto a las frecuencias del enlace $Mo=O$, siguen el orden de mayor a menor:

5-7 Diyodo = 2-metil > 5-7 Dibromo > Oxina > 5-7 Dicloro
(945 cm^{-1}); (945 cm^{-1}); (940 cm^{-1}); (925 cm^{-1}); (900 cm^{-1})

Los enlaces Mo=O son muy sensibles a las variaciones que se producen en los enlaces metal-átomo dador, como es lo habitual en todos los complejos de oxocaciones con enlaces Me=O, pero en éste caso, al ser dímeros, intervienen también las variaciones en el enlace puente Mo-O-Mo. Las diferencias observadas en las frecuencias del enlace Mo=O, para todos los ligandos de la serie $LL_2Mo_2O_4$, se corresponden con la electronegatividad y tamaño del halógeno, y el posible impedimento estérico del grupo metilo.

Al aumentar la electronegatividad del halógeno, disminuye el poder donador del átomo de nitrógeno, favoreciéndose la unión Mo=O con aumento de la frecuencia de éste grupo.

Por otra parte, al aumentar el tamaño del halógeno y al introducir un grupo metilo, los impedimentos estéricos, dificultan la -- unión Mo-N y aumentan con ello la unión Mo=O. Por éste motivo, las frecuencias ν_s (Mo=O) se presentan a mayores frecuencias en la 5-7D*i*yodo oxina; 5-7 Dibromo oxina y en la 2-metil oxina, que en el caso de la oxina.

La actuación conjunta del efecto inductivo, junto al impedimento estérico, hace que la 5-7 Diclora oxina, sea la de menor orden de enlace Mo=O.

Una banda que se manifiesta a una frecuencia de $1.120-1.100\text{ cm}^{-1}$ que es típica de los complejos de metales con oxina, se supone debida a la tensión de un enlace C-O-Me (66).

Los espectros I.R., de los complejos dímeros con puente dioxo, de fórmula asignada $LL_2Mo_2O_4$, muestran para todos los ligandos estudiados una banda intensa, en algunos casos desdoblada, en la zona de $950-905\text{ cm}^{-1}$ y que asignamos a la ν_s de un enlace Mo=O, y que corresponde a dos enlaces Mo=O en disposición cis.

Para los ligandos de esta serie el orden de frecuencias de la tensión $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ sigue el orden:

5-7 Diyodo > 5-7 Dibromo > 2-metil > oxina > 5-7 Dicloro

(955 cm^{-1}) ; (954 cm^{-1}); (945 cm^{-1}); (925 cm^{-1}); (905 cm^{-1})

Siendo pues, el derivado con ligando dicloro el de menor frecuencia (905 cm^{-1}) y por tanto el que se une con menor orden de enlace el molibdeno al átomo de oxígeno terminal, sucediendo al contrario en los derivados dibromo y diyodo. El orden de frecuencias para este enlace es semejante en estos complejos de fórmula $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$, al que presenta los complejos anteriores de fórmula $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$.

Para intentar explicar las diferencias que se acusan en las frecuencias $\nu_s(\text{Mo}=\text{O})$ para los complejos $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$, tenemos que tener en cuenta, que en los derivados con ligandos oxina halogenados de fórmula $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ se producen dos efectos contrarios:

Por una parte, el efecto inductivo -I, que sigue el orden de peso atómico del halógeno ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$), y que crea un enlace C bencénico-átomo halógeno más corto, es decir de mayor orden de enlace, y -- que debe afectar al enlace N-Mo, y por tanto al enlace Mo=O, que es muy sensible a las variaciones del enlace átomo dador-metal, como anteriormente se ha indicado, resultando todos ellos mas cortos y de mayor orden de enlace.

Por otra parte, se produce un efecto contrario en la distancia Mo-Mo del puente $\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mo}$, ya que suponiendo la presencia de un enlace metal-metal, se acortan distancias entre los dos átomos de molibdeno, y por contra resultaría una mayor distancia, es decir menor orden de enlace para la unión N-Mo.

Estos dos efectos, van a estar en competencia y parece ser que -- por los resultados obtenidos por nosotros, por espectrofotometría I.R.,

el efecto inductivo es el que predomina en los halógenos de peso atómico alto (I y Br), pero en el caso del derivado de oxina con átomos de Cl en enlazamiento metal-metal es muy intenso, y supera el efecto inductivo del halógeno, produciéndose una frecuencia Mo=O anormalmente baja (905 cm^{-1}).

Por otra parte, en el derivado 2-metil oxina, el grupo metilo es un aceptor electrónico de primera clase y realiza el efecto contrario al del halógeno, creando un alargamiento en los enlaces y por tanto, un menor orden de enlace, por lo que la frecuencia de los enlaces Mo=O y Mo-N deberían ser las más bajas. Sin embargo, no ocurre así y las frecuencias para estos enlaces son muy elevadas ($930-945 \text{ cm}^{-1}$, para Mo=O y 350 cm^{-1} para Mo-N). Esto puede ser debido a una distensión en el enlace Mo-Mo del puente que repercutirá en los restantes enlaces.

La banda correspondiente al enlace C-O-Me, se manifiesta en los complejos de fórmula $LL_2Mo_2O_4$, a una frecuencia de $1.100-1.120 \text{ cm}^{-1}$, y no presentan desplazamientos apreciables respecto a los complejos de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, con los mismos ligandos.

En los compuestos de fórmula $LL_2MoO(OH)$ monómeros de estequiometría 2:1, la banda correspondiente a la ν_s del enlace Mo=O se encuentra desplazada a mayores frecuencias (945 cm^{-1}) en el derivado 2-metil que en los restantes ligandos.

El orden de frecuencias es:

2-metil > 5-7 Diyodo > Oxina > 5-7 Dibromo > 5-7 Dicloro
(945 cm^{-1}); (938 cm^{-1}); (925 cm^{-1}); (910 cm^{-1}); (895 cm^{-1})

Es de destacar, el bajo valor de frecuencia (895 cm^{-1}) para el enlace Mo=O en el derivado dicloro, lo que implica un orden de enlace muy corto para esa unión.

Otra banda, que se manifiesta a una frecuencia de $310-290\text{cm}^{-1}$ en todos los complejos de fórmula LL_2MoOOH estudiados, la atribuimos a la vibración de un enlace Mo-OH , como ocurre en otros compuestos similares con enlace metal-OH(66). Las variaciones de frecuencias en este caso no son significativas.

Por último, una banda a $1.120-1.100\text{cm}^{-1}$ la asignamos a un enlace C-O-Me , y cuyos desplazamientos de frecuencia son poco acusados, presentando el mayor valor al complejo con ligando dibromo (1.120cm^{-1}) y el menor el complejo de oxina (1.100cm^{-1}). Esta última banda, apenas presenta desplazamiento con respecto a los correspondientes espectros I.R. de los compuestos dímeros de Mo(V) - anteriormente estudiados, de fórmula $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$ y $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$, si comparamos ligandos idénticos.

En los compuestos salinos de fórmula $(\text{LLH}^+)_2(\text{MoOCl}_5)$, el enlace Mo=O se manifiesta por una banda intensa a $980-952\text{cm}^{-1}$ que corresponde a la ν_s . Es de destacar, el alto valor de frecuencias para éste enlace, comparativamente con los mismos ligandos para las tres series de complejos anteriormente estudiados, ya que en este caso, el molibdeno, no se une directamente formando quelato con los ligandos bidentados, y por lo tanto se puede unir con más intensidad al átomo de oxígeno terminal.

Aunque las diferencias no son muy importantes, (máxima 25cm^{-1}) las frecuencias de las bandas de la tensión $\nu_s(\text{Mo=O})$ para este tipo de complejos sigue el orden:

2-metil > 5-7 Diyodo > 5-7 Dibromo > Oxina > 5-7 Dicloro
(985cm^{-1}); (980cm^{-1}); (978cm^{-1}); (975cm^{-1}); (960cm^{-1})

que es prácticamente el mismo al indicado para los complejos monómeros de fórmula LL_2MoOOH , aunque en el caso de las sales de fórmula $(\text{MoOCl}_5)(\text{LLH}^+)_2$, no existe unión directa del molibdeno con el ligando bidentado como en los monómeros.

Si consideramos las frecuencias a que se manifiestan las bandas de los enlaces Mo=O y Mo-O puente en los cuatro tipos de estructuras estudiadas $LL_4Mo_2O_3$; $LL_2Mo_2O_4$; $LL_2MoO(OH)$ y $(MoOCl_5)(LLH^+)_2$; para los cinco ligandos empleados: oxina; 2-metil oxina; 5-7 dicloro oxina; 5-7 dibromo oxina y 5-7 diyodo oxina, se pueden apreciar diferencias interesantes.

Para los distintos ligandos empleados, las frecuencias del enlace $\nu_g Mo=O$ para las cuatro estructuras, siguen el orden de mayor a menor:

	oxina	2-metil	5-7 dicloro	5-7dibromo	5-7diyodo
$(MoOCl_5)(LLH^+)_2$...	975 cm^{-1}	985 cm^{-1}	960 cm^{-1}	978 cm^{-1}	980 cm^{-1}
$LL_2Mo_2O_4$	925 cm^{-1}	945 cm^{-1}	905 cm^{-1}	954 cm^{-1}	955 cm^{-1}
$LL_4Mo_2O_3$	925 cm^{-1}	945 cm^{-1}	980 cm^{-1}	940 cm^{-1}	945 cm^{-1}
$LL_2MoO(OH)$	925 cm^{-1}	945 cm^{-1}	895 cm^{-1}	910 cm^{-1}	938 cm^{-1}

Se observa, que comparando los complejos formados con la oxina y la 2-metil, para todas las estructuras, siempre aparece la banda - debida a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O, a mayor frecuencia para los complejos de la 2-metil oxina. Este aumento de - frecuencia, se debe al impedimento estérico que produce el grupo metilo, por lo que, se une con mayor fuerza el molibdeno al oxígeno. Este hecho se aprecia en el caso de complejos de Vanadio, para el enlace $V=O$ (67).

Comparando los complejos halogenados entre sí, y con la propia oxina, predomina el efecto del impedimento estérico en las oxinas halogenadas más voluminosas (I, Br), mientras que es el efecto inductivo, el que ejerce su mayor efecto en la 5-7 Dicloro oxina, por la mayor - electronegatividad del halógeno.

Con todos los ligandos empleados, la frecuencia del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ se encuentra desplazada a mayores frecuencias para la estructura $(\text{MoOCl}_5)(\text{LLH}^+)_2$, como es lógico, ya que en este caso no hay unión directa del ligando al metal y por tanto el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ puede ser mas intenso. Las tres estructuras restantes: $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$; $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ (dímeros) y $\text{LL}_2\text{MoO}(\text{OH})$ (monómeros) presentan las mismas frecuencias para el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ con oxina y con 2-metil oxina, y en los casos de los ligandos 5-7 Dicloro ; 5-7 Dibromo y 5-7 Diyodo hay una pequeña diferencia entre las estructuras dimeras y la monómera $\text{LL}_2\text{MoO}(\text{OH})$, siendo ésta última, en las que la frecuencia $\nu_{\text{s}}\text{Mo}=\text{O}$ se encuentra desplazada a menores frecuencias. El orden en estos casos es:

Ligando 5-7 Dicloro:

$\nu_{\text{s}}\text{Mo}=\text{O}$ $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4 > \text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3 > \text{LL}_2\text{MoO}(\text{OH})$
(905 cm^{-1}); (900 cm^{-1}); (895 cm^{-1})

Ligando 5-7 Dibromo:

$\nu_{\text{s}}\text{Mo}=\text{O}$ $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4 > \text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3 > \text{LL}_2\text{MoOOH}$
(954 cm^{-1}); (940 cm^{-1}); (910 cm^{-1})

Ligando 5-7 Diyodo:

$\nu_{\text{s}}\text{Mo}=\text{O}$ $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4 > \text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3 > \text{LL}_2\text{MoOOH}$
(955 cm^{-1}); (945 cm^{-1}); (938 cm^{-1})

Estas diferencias, observadas para estas tres estructuras, puede ser debidas, a que el ligando se una más fuertemente en el caso de los monómeros $\text{LL}_2\text{MoO}(\text{OH})$, que en los dímeros con puente oxígeno $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ y $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$, ya que en este caso, los átomos de molibdeno deben acercarse más, favoreciendo el acoplamiento de spines, lo cual, -

es además mas favorable en el caso del dímero $LL_2Mo_2O_4$ con puente $Mo \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} Mo$ que en el $LL_4Mo_2O_3$ con puente Mo-O-Mo.

Al ser por tanto mas intenso el enlace Mo=O en el dímero con puente $Mo \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} Mo$ ($LL_2Mo_2O_4$), que para el puente Mo-O-Mo ($LL_4Mo_2O_3$), las frecuencias para estos enlaces Mo-O puente deben estar desplazadas a menores frecuencias en el caso del dímero $LL_2Mo_2O_4$, como así ocurre:

	$LL_4Mo_2O_3$		$LL_2Mo_2O_4$	
	$\nu_a Mo-O-Mo$	$\nu_g Mo-O-Mo$	$\nu_a Mo-O_2-Mo$	$\nu_g Mo-O_2-Mo$
Dicloro	—	420	—	415
Diyodo	765	410	760	400
Oxina	762	405	758	400
Dibromo	760	400	755	390
2-Metil	690	400	688	385

Como se aprecia de los resultados de la tabla anterior, en todos los ligandos estudiados, resulta siempre desplazada a mayores frecuencias, la correspondiente a la $\nu_g Mo-O$ puente para los complejos de estructura $LL_4Mo_2O_3$.

VIII-3.- Espectros electrónicos.

En los espectros electrónicos de los complejos de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, se registran dos bandas en zona visible, a 750-720 y 515-540 nm para el compuesto con ligando oxina y para los derivados 2-metil y 5-7 Dicloro, que atribuimos a transiciones del tipo ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E_1(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, respectivamente, según el esquema de Balhausen y Gray para estructura octaédrica (43). En el caso de los derivados 5-Dibromo y 5-7 Diyodo, solo se registra una transición a 610 y 575 nm para cada caso, que atribuimos a una transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, y que se en

cuentra desplaza a mayor longitud de onda, que en los tres compuestos anteriormente citados. La desaparición de la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y el desplazamiento a mayores longitudes de onda de la ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, puede ser debido a una distorsión de estructura octaédrica en el caso de los derivados 5-7 Dibromo y 5-7 Diyodo.

En zona Ultravioleta, los complejos de fórmula $LL_4Mo_2O_3$ dan tres transiciones a 375-350; 348-310 y 268-256 nm, atribuibles las dos primeras a transferencia de carga y la tercera a una transición intraligando.

Los complejos de fórmula LL_2MoOOH , monómeros, presentan dos bandas en zona visible a 760-720 y 600-545 nm que atribuimos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ y ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ como en el caso de los compuestos anteriores de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, según el esquema de Balhausen-Gray para estructura octaédrica. Las variaciones de frecuencias en los complejos LL_2MoOOH no son significativas.

En zona Ultravioleta presentan tres bandas a 385-354; 340-310 y 267-254 nm, atribuibles las dos primeras, a transferencias de carga, y la última a una transición intraligando.

Las frecuencias de bandas tanto en zona visible como Ultravioleta son muy parecidas en los dos tipos de complejos: dímeros $LL_4Mo_2O_3$ y monómeros LL_2MoOOH , como era de esperar, dado que ambos son de coordinación 6 y octaédricos.

Los compuestos de fórmula $LL_2Mo_2O_4$, dímeros, muestran una sola banda en zona visible a 730-690 nm que atribuimos a una transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ de acuerdo con el diagrama de Gray y Hare para una posible estructura de pirámide cuadrada (44).

Si comparamos éstos complejos dímeros, con puente dioxo y fórmula $LL_2Mo_2O_4$, con los complejos dímeros con puente monoxo y con los monómeros, anteriormente estudiados, se observa el cambio que se produ-

ce en las transiciones d-d, al variar la coordinación, pues se pasa de una estructura octaédrica a una estructura de pirámide cuadrada para una coordinación 5.

En zona Ultravioleta, dan lugar a tres transiciones a 385-350; 347-312 y 278-255 nm, las dos primeras atribuidas a transferencias de cargas y la última a una transición intraligando, como sucede en los dos tipos de complejos anteriores de fórmulas $LL_4Mo_2O_3$ y LL_2MoOOH .

Por último, los complejos de fórmula $(MoOCl_5)(LLH^+)_2$ presentan dos bandas en zona visible a 790-690 y 450-440 nm en HCl (10 M) que asignamos a transiciones ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ respectivamente para una estructura octaédrica distorsionada, como en otros compuestos estudiados (43).

En zona Ultravioleta, a diferencia de los tres grupos de complejos anteriormente estudiados presentan cuatro transiciones a 365-326 321-310; 304-310 y 267-253 nm, que atribuimos las tres primeras a transferencias de carga y la última a una transición intraligando.

En el complejo $(I_2C_9H_6NOH)_2(MoOCl_5)$, desaparece la banda debida a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ en zona visible, y la de transferencia de carga a 320 nm, quizás debido a una distorsión aún mayor en la simetría octaédrica.

VIII-4.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico:

El análisis térmico diferencial de los compuestos de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, muestra para todos los ligandos empleados, un proceso exotérmico final, a temperaturas de 700-800°C, que lleva a la formación del óxido de Molibdeno MoO_3 .

En el caso de oxinas sustituidas, se aprecia la pérdida de los radicales, a temperaturas inferiores.

En el complejo obtenido con el ligando 2-metil oxina, la pérdida del radical metilo, se produce en el intervalo de temperaturas de 160 a 280°C, transformándose en CO₂ y H₂O, dando un pico endotérmico y otro exotérmico. Este compuesto, pierde inicialmente una molécula de agua de cristalización, entre 50-110°C, por un proceso endotérmico.

En los complejos obtenidos con oxinas halogenadas, 5-7 Dicloro 5-7 Dibromo y 5-7 Diyodo, pierden los átomos del halógeno, entre temperaturas de 150 a 450 °C .

Los compuestos del derivado dicloro y del derivado dibromo, pierden en un sólo proceso exotérmico, todos los átomos de Cloro o de Bromo respectivamente . Sin embargo, el complejo de 5-7 Diyodo oxina, -- pierde los átomos de yodo en dos procesos exotérmicos consecutivos. En una primera etapa, entre 125 y 380°C, pierde cuatro átomos de yodo, que corresponden a uno de los sustituyentes de los cuatro ligandos, y en otra segunda etapa, entre 385 y 450°C, se pierden los restantes -- átomos de yodo.

El ATD y ATG de los complejos monómeros de fórmula LL₂MoO(OH), dá como producto final, al igual que para todos los compuestos de -- Mo(V) el óxido de Molibdeno MoO₃, a temperaturas finales entre 600 y - 800°C dependiendo del ligando.

Los complejos obtenidos con la oxina y con la 2-metil oxina, se deshidratan intermolecularmente para formar el complejo dímero de fórmula LL₄Mo₂O₃, identificado por I.R., según la reacción siguiente:



Este proceso endotérmico, se produce entre 125-170°C para la oxina y entre 90-180°C para la 2-metil oxina.

A continuación, estos complejos dímeros obtenidos por deshidratación de los monómeros, tienen las mismas pérdidas y procesos que los complejos anteriormente estudiados, de fórmula $LL_4Mo_2O_3$.

Los complejos monómeros, obtenidos con 5-7 Dicloro ; 5-7 Dibromo y 5-7 Diyodo, no forman el complejo dímérico, quizás debido a que al perder los átomos del halógeno, la molécula se rompe a temperaturas inferiores que la necesaria, para la pérdida de agua entre los monómeros para dar el dímérico.

Al igual que para los complejos dímeros de fórmula $LL_4Mo_2O_3$, los complejos monómeros de formulación $LL_2MoO(OH)$ obtenidos con 5-7 Dicloro y con 5-7 Dibromo oxina, pierden todos los átomos del halógeno en un solo proceso exotérmico entre 157 y 425°C para 5-7 Dicloro oxina y entre 100 y 400°C para 5-7 Dibromo oxina. Sin embargo, el complejo de 5-7 Diyodo oxina pierde inicialmente, entre 130 y 350°C, dos átomos de yodo y a continuación entre 355 y 491°C los dos átomos restantes, siendo ambos procesos exotérmicos.

La termólisis de los complejos dímeros con puente dioxo y formulación $LL_2Mo_2O_4$ da, en todos los casos, como producto final el óxido de Molibdeno MoO_3 .

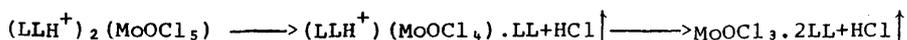
Igual que para los complejos anteriormente estudiados, dímeros de fórmula $LL_4Mo_2O_3$ y monómeros de formulación $LL_2MoO(OH)$, los complejos obtenidos con las oxinas sustituidas, pierden en uno o en dos procesos, (5-7 Diyodo), el radical para formar CO_2+H_2O para la 2-metil oxina y Cloro, Bromo y Yodo las oxinas halogenadas.

Todos los procesos son exotérmicos, excepto la formación del H_2O que se manifiesta como un proceso endotérmico.

El calentamiento hasta 800°C de los compuestos salinos de formulación $(LLH^+)_2 (MoOCl_3)$, produce la formación del óxido de Molibdeno MoO_3 .

Si se realiza el calentamiento a temperaturas inferiores, de 800°C, los derivados de la oxina, de la 2-metil oxina y de la 5-7 Dicloro oxina pierden dos moléculas de HCl dando el complejo de -- coordinación MoOCl₃.2LL

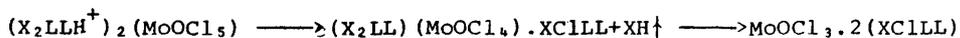
Sin embargo, existen diferencias entre estos tres derivados, pues para la oxina y para la 2-metil oxina, es posible detectar la pérdida, en un primer paso de una molécula de HCl, a temperaturas entre 60-100°C, y a continuación la pérdida de la otra molécula de HCl a temperaturas de 160°C, según el proceso siguiente:



En el caso del derivado Dicloro oxina no se detectan las dos pérdidas por separado, sino en conjunto, pero además se observa la pérdida de los radicales cloro del ligando.

La termolisis de los compuestos obtenidos con los derivados - 5-7 Dibromo y 5-7 Diyodo, dan un primer proceso endotérmico entre - 50-95°C para el complejo bromado y entre 110 y 200°C para el complejo de la 5-7 Diyodo oxina, en los cuales se desprende una molécula de HBr ó HI, por sustitución de un átomo de halógeno del ligando, - por el cloro del anión molecular (MoOCl₅)²⁻. Este proceso vuelve a repetirse entre 100-160°C para la 5-7 Dicloro oxina y entre 205-250°C para la 5-7 Diyodo oxina, , obteniéndose como producto final el complejo de coordinación de fórmula MoOCl₃.2LL, el cual se ha sustituido uno de los átomos de bromo o de yodo del ligando por Cloro.

El proceso es el siguiente:



{X=Br ó I}

A continuación, estos complejos pierden en un proceso exotérmico los átomos del halógeno y finalmente dan el MoO_3 .

Las reacciones que se producen son las siguientes:



IX.- OXINATOS DE Mo(V) CON PUENTE DISULFURO.

IX-1.- Obtenciones:

La obtención de oxinatos de Mo(V) con puente disulfuro, ha sido efectuada por reacción directa del ligando con molibdato sódico, previa reducción con ditionito sódico, y tratamiento con SH_2 .

Esta síntesis, tiene la ventaja de obtener productos más puros, sobre la empleada por otros autores (40), para compuestos similares con otros ligandos, consistente en la preparación previa del complejo de molibdeno (V) con puente de oxígeno y sustitución posterior de los átomos de oxígeno por azufre, pasando corriente de SH_2 en medio orgánico.

IX-1.1.- $((\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})\text{MoO})_2\text{S}_2$:

Se disuelven 1,45 g (0,01 moles) de oxina en 60 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Por otro lado, se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 moles) de $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 40 ml de agua. Se mezclan ambas soluciones y se añaden 50 mg de ditionito sódico disueltos en 20 ml de agua. Se agita y se enfría en baño de hielo, mientras se pasa corriente de SH_2 durante 30 minutos. La disolución de color verde inicial, toma color marrón transcurrido el tiempo de reacción.

Se añade gota a gota y agitando ácido acético 2N hasta $\text{pH} \approx 5$ y precipitación total.

Se obtiene un precipitado marrón pastoso, el cual se deja en reposo durante 24 horas.

El producto formado se filtra a vacío, se lava con mezcla -- etanol-agua al 50% a ebullición y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 4,5 g.

IX-1.2.- $((C_{10}H_8NO)MoO)_2S_2$:

Se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 moles) de molibdato sódico en 50 ml de agua.

Por otro lado, se disuelven 1,58 g (0,01 moles) de 2-metil oxina en 40 ml de etanol absoluto Merck en caliente. Se juntan ambas di soluciones, y la solución final toma una coloración anaranjada, a la cual se le añade una disolución de 0,3 g de ditonito sódico en 25ml de agua. La solución cambia a color verde.

Se agita, y se pasa corriente de SH_2 durante 30 min. , al cabo de los cuales el líquido originalmente de coloración verdosa, pasa a color marrón. La solución se mantiene en baño de hielo de 0-4°C durante toda la reacción.

A continuación, se añade gota a gota ácido acético 2N hasta -- pH=4-5 precipitando un sólido marrón, el cual se deja reposar en nevera durante 24 horas. Se filtra a vacío y se lava con mezcla etanol -agua (1:1) a ebullición y se deseca sobre P_2O_5 .

Rendimiento: 5 g.

IX-1.3.- $(Cl_2C_9H_4NO)MoO)_2S_2$:

Se disuelven 2,5 g (0,02 moles) de Molibdato sódico en 50 ml de agua y se añade sobre una disolución de 2,15 g (0,01 moles) de 5-7 Di cloro oxina en 60 ml de etanol absoluto Merck en caliente.

Se deja enfriar, y se añade a la mezcla una solución de 0,5g de ditionito sódico en 50 ml de agua. La solución resultante toma color verde. Se agita, y se pasa corriente de SH₂ durante 1 hora. El líquido originalmente verdoso toma coloración marrón. La solución se mantiene en baño de hielo.

Se añade ácido acético 2N gota a gota y con agitación. Se guarda la solución, en nevera durante 48 horas, obteniéndose un producto de color marrón, que se separa por filtración a vacío, y se lava con mezcla etanol-agua (1:1) a ebullición, y se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 6 g.

IX-1.4.- ((Br₂C₉H₄NO)MoO)S₂:

Se prepara una disolución 2,05 g (0,01 moles) de Molibdato sódico en 40 ml de agua. Por otro lado, se disuelven 3,03 g (0,01 moles) de 5-7 Dibromo oxina en 60 ml de etanol absoluto Merck caliente. Una vez fría ésta disolución, se mezcla con la anterior, y se le añade 0,5 g de ditionito sódico disueltos en 50 ml de agua.

A la disolución de color verdoso, se le pasa corriente de SH₂ durante 1 hora, enfriando exteriormente con baño de hielo.

Se añade gota a gota ácido acético 2N hasta pH=4-5, con agitación continua, obteniéndose una solución de color marrón que se guarda en nevera 48 horas, al cabo de las cuales precipita un sólido de color marrón. Se filtra a vacío, y se lava con mezcla etanol-agua (50%), a ebullición y se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 8 g.

IX-1.5.- ((I₂C₉H₄NO)MoO)S₂:

Se prepara una disolución de 2,05 g (0,01 moles) de Molibdato sódico en 50 ml de agua, que se añade sobre una solución de 4,00g -

(0,01 moles) de 5-7 Diyodo oxina en 500 ml de etanol absoluto Merck en caliente.

Se deja enfriar, y se añade una disolución de 0,5 g de ditionito sódico en 50 ml de agua. La solución cambia a color verde.

Se enfria en baño de hielo, y se pasa corriente SH₂ durante 1 hora, obteniéndose una disolución de color marrón sobre la que se añade gota a gota y con agitación, ácido acético 2N hasta pH=4-5. Se calienta suavemente y se guarda en nevera 72 horas, al cabo de las cuales, se obtiene un sólido de color marrón.

Se filtra en vacío, se lava con mezcla etanol-agua (1:1) a ebullición y se deseca sobre P₂O₅.

Rendimiento: 9,5 g.

IX-2.- Análisis:

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

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

$$Y=0,01002X+0,004$$

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

Las gráficas obtenidas en el espectro de Absorción Atómica, para los distintos valores de concentraciones del metal en estos complejos, se muestran en las figuras IX-2 a IX-6.

IX-3.- Momentos magnéticos:

Las medidas de susceptibilidades magnéticas halladas, y los valores de los momentos magnéticos calculados, a diferentes intensidades

TABLA IX-1

Fórmula	% Calculados				% Encontrados					
	C	H	N	Mo	C	H	N	Mo		
$\{(C_9H_6NO)MoO\}_2S_2$	37,50	2,08	4,86	11,11	33,33	38,90	2,32	4,92	11,08	33,54 (1) 34,83 (2)
$\{(C_{10}H_6NO)MoO\}_2S_2$	39,74	2,65	4,64	10,60	31,79	39,03	2,47	4,71	10,93	30,95 (1) 33,46 (2)
$\{(Cl_2C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$	30,25	1,12	3,93	8,96	26,89	31,74	1,09	3,78	8,75	27,04 (1) 27,42 (2)
$\{(Br_2C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$	24,22	0,90	3,14	7,17	21,52	24,23	1,14	3,19	7,21	20,97 (1) 22,85 (2)
$\{(I_2C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$	20,00	0,74	2,59	5,93	17,78	18,97	0,63	2,47	5,89	17,81 (1) 19,48 (2)

(1) Método espectrofotometría Absorción Atómica

(2) Método gravimétrico.

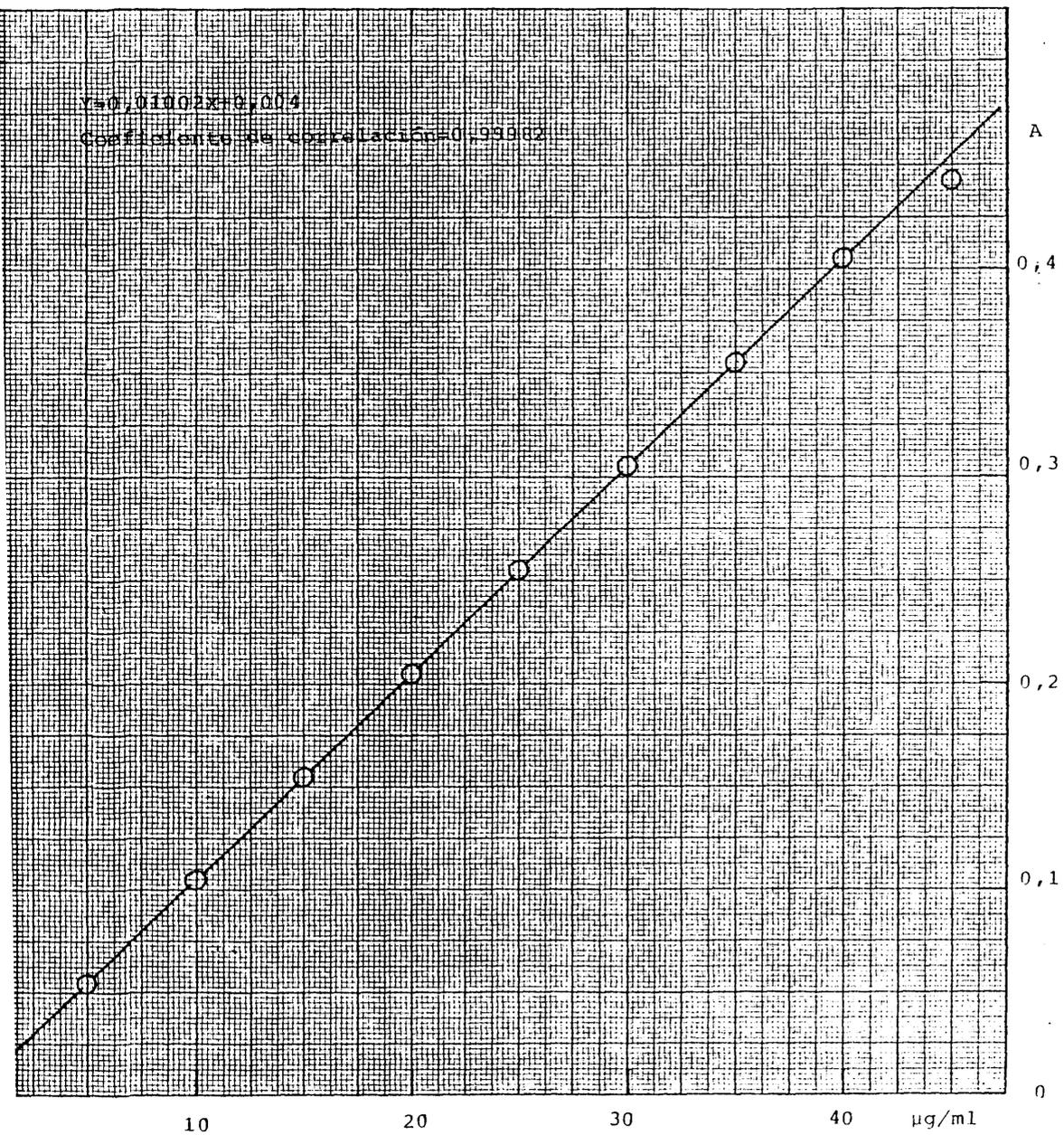


Fig. IX.1.- Recta de calibrado

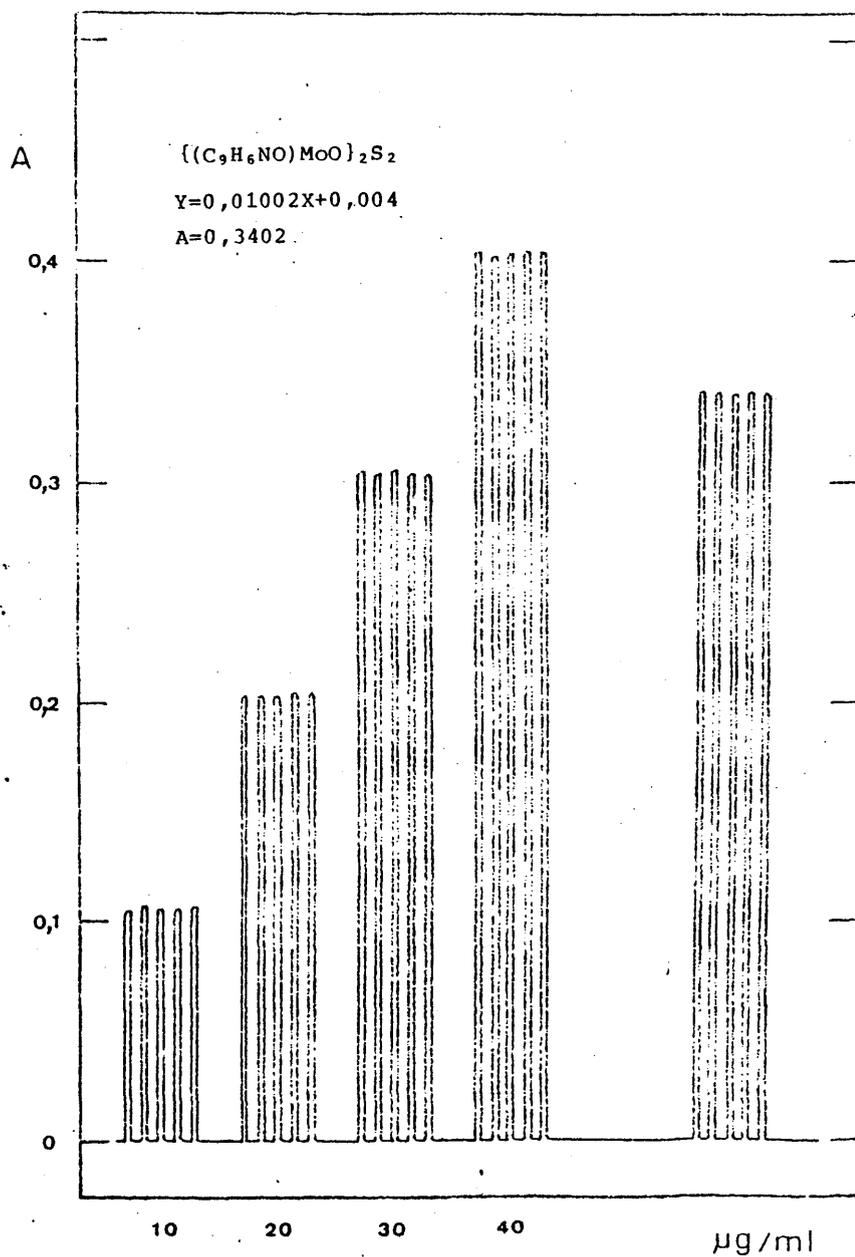


Fig. IX.2.- Análisis de Molibdeno

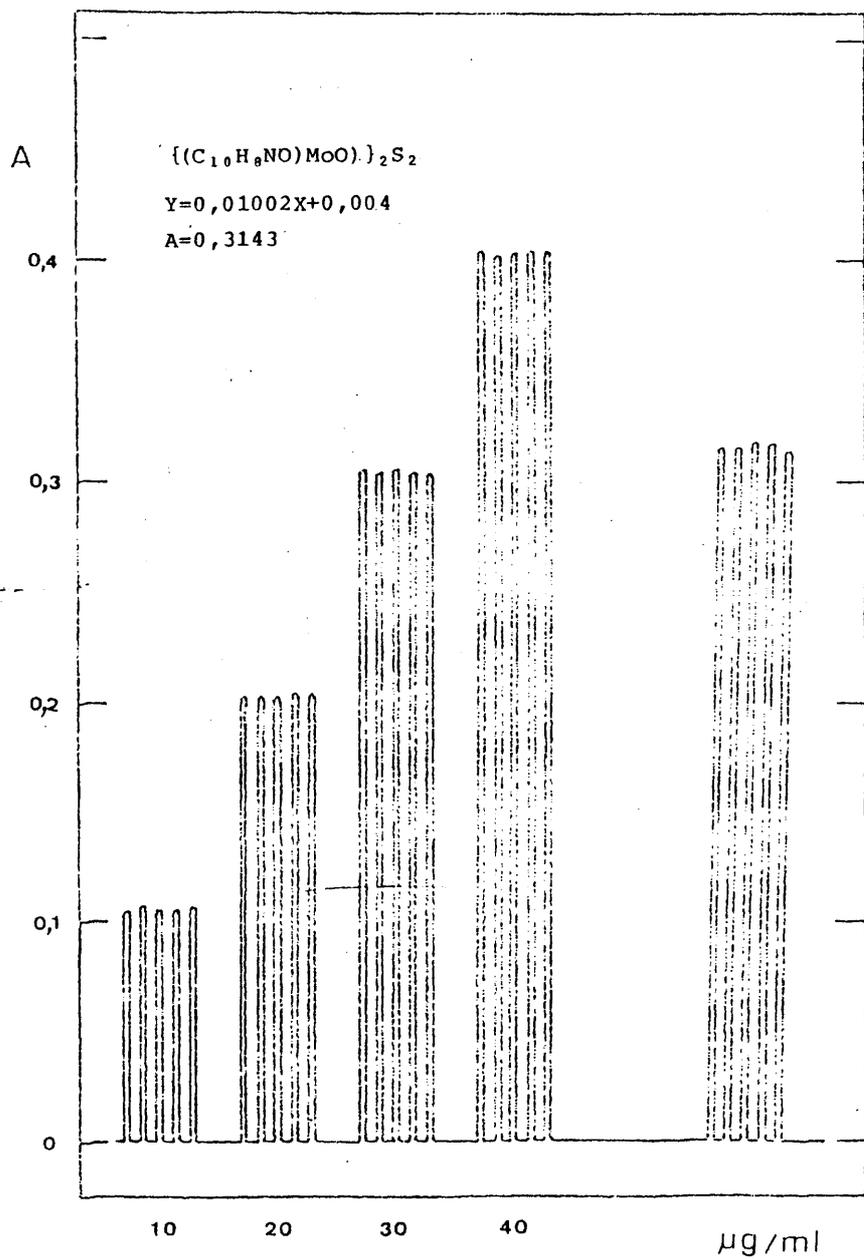


Fig. IX.3.- Análisis de Molibdeno

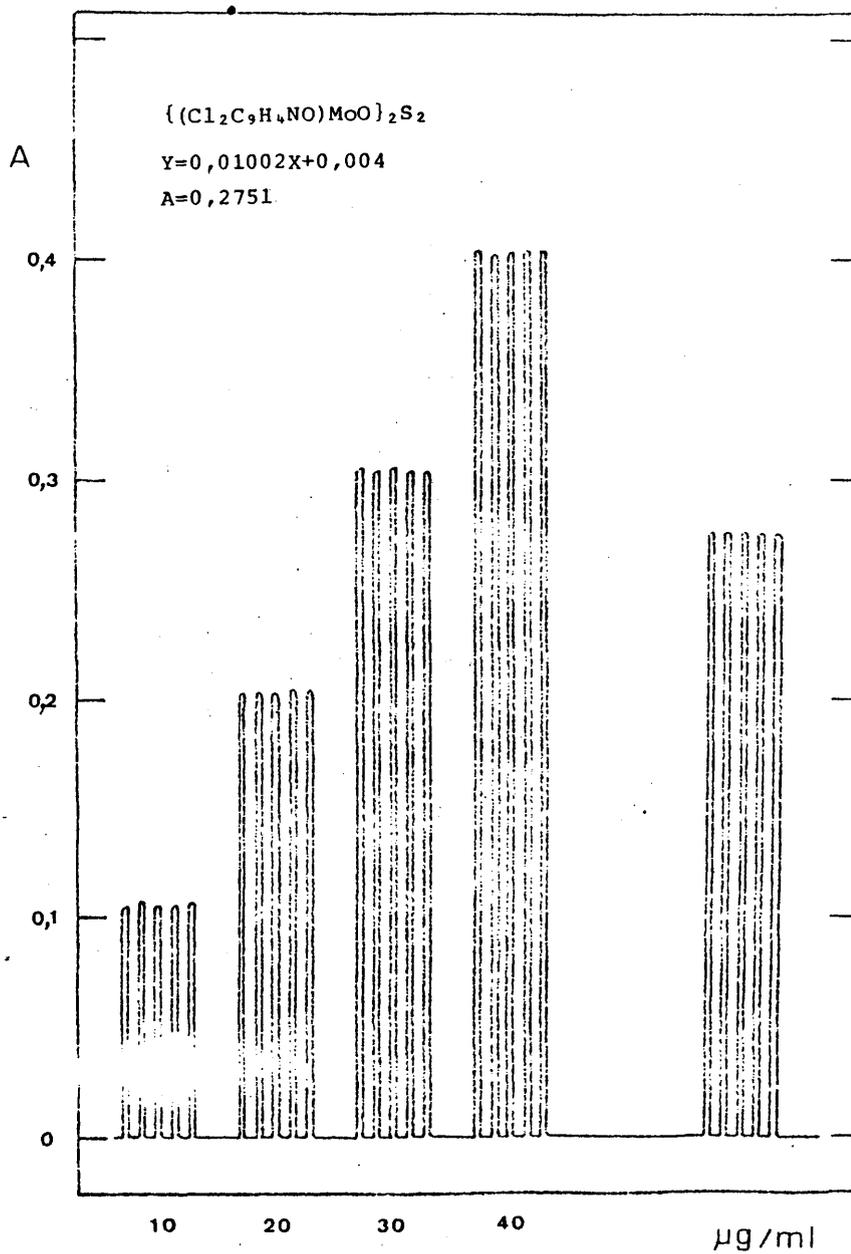


Fig. IX.4.- Análisis de Molibdeno

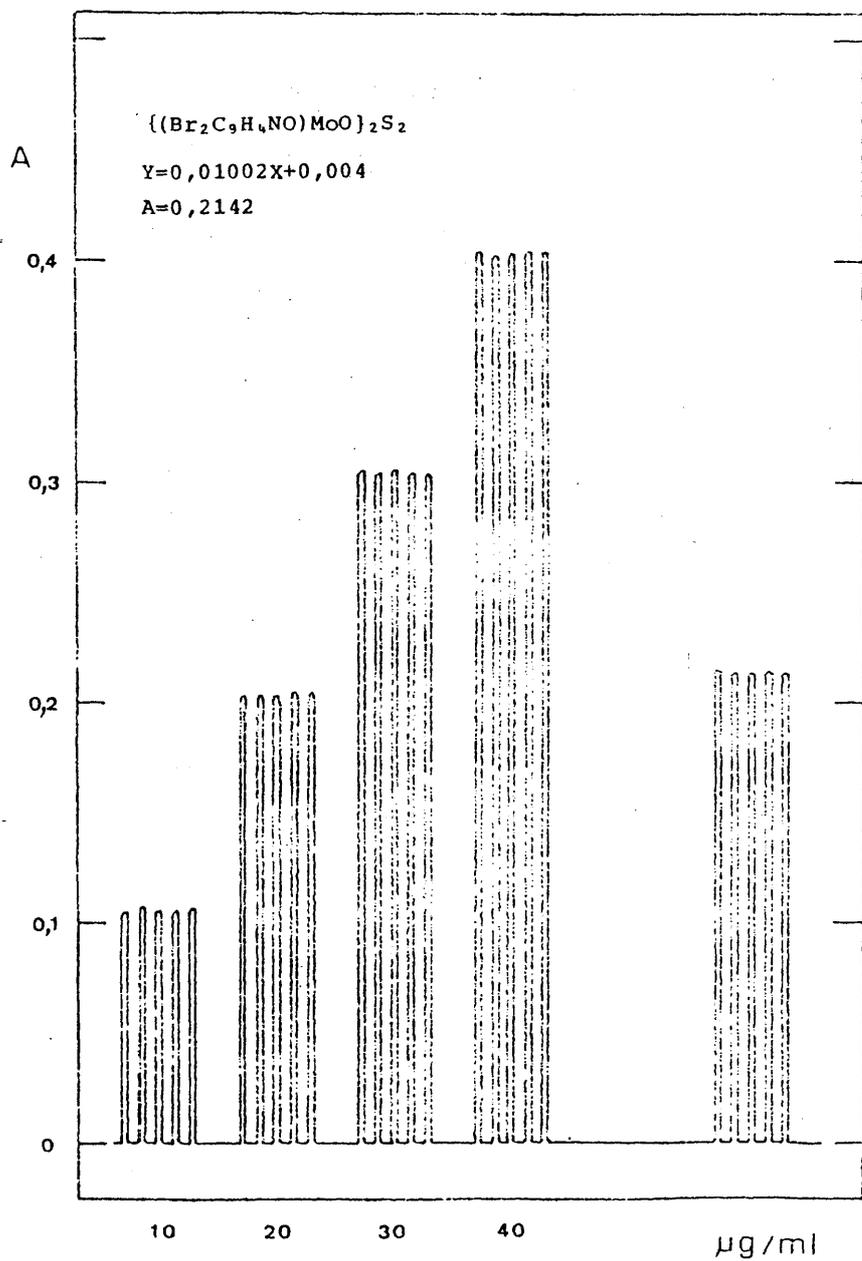


Fig. IX.5.- Análisis de Molibdeno

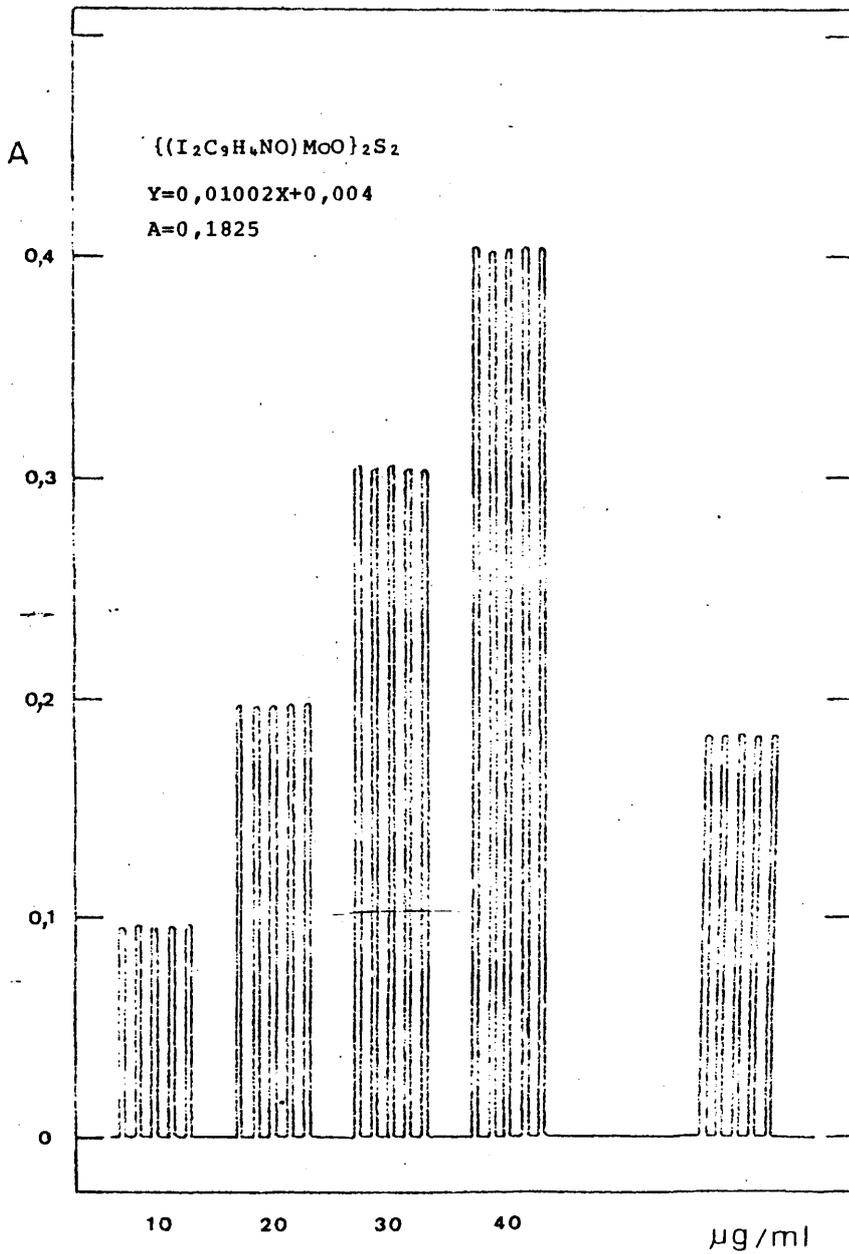


Fig. IX.6.- Análisis de Molibdeno

del campo , se indican en la Tabla IX-2.

IX-4.- Espectros infrarrojos:

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

En la Tabla IX-3 se indican las principales bandas.

Los correspondientes espectros infrarrojos, se muestran en las figuras IX-7 a IX-11.

IX-5.- Espectros electrónicos:

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

En la Tabla IX-4, se indican las bandas que aparecen en la zona visible y en la ultravioleta.

Los correspondientes espectros electrónicos, se representan en las figuras IX-12 a IX-16.

IX-6.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico:

Se han realizado en atmósfera estática de oxígeno.

Los resultados obtenidos, se dan en la Tabla IX-5. Los correspondientes termogramas, se muestran en las figuras IX-17 a IX-21.

DISCUSION DE RESULTADOS.

El casi nulo valor del momento magnético, que presentan los oxinatos de Mo(V) con puente disulfuro, (0-0,09MB), permite predecir la presencia de una estructura dímera para estos complejos.

TABLA IX-2

	T (°C)	I (A)	X · 10 ⁶ (CGS)	X _M · 10 ⁶ (CGS)	X' · 10 ⁶ (CGS)	μ*
{(C ₉ H ₆ NO)MOO} ₂ S ₂	24	2,0	-0,302993	- 165	2	0,05
	24	2,2	-0,324561	- 177	10	Diamagnético
	24	2,4	-0,346705	- 189	22	Diamagnético
{(C ₁₀ H ₈ NO)MOO} ₂ S ₂	23,5	2,0	-0,324083	- 185	7	0,09
	23,5	2,2	-0,339789	- 194	2	Diamagnético
	23,5	2,4	-0,340155	- 195	3	Diamagnético
{(C ₁₂ C ₉ H ₅ NO)MOO} ₂ S ₂	24	2,0	-0,328446	- 224	0,1	0,01
	24	2,2	-0,347681	- 237	13	Diamagnético
	24	2,4	-0,350079	- 239	15	Diamagnético
{(Br ₂ C ₉ H ₅ NO)MOO} ₂ S ₂	25	2,0	-0,297674	- 256	7	Diamagnético
	25	2,2	-0,314351	- 270	21	Diamagnético
	25	2,4	-0,330729	- 284	35	Diamagnético
{(I ₂ C ₉ H ₅ NO)MOO} ₂ S ₂	24,5	2,0	-0,290076	- 304	1	0,04
	24,5	2,2	-0,299618	- 314	9	Diamagnético
	24,5	2,4	-0,307252	- 322	17	Diamagnético

* EL Valor del momento magnético μ calculado por átomo de Molibdeno.

TABLA IX-3

	ν_s Mo=O (cm^{-1})	ν_a Mo-SP (cm^{-1})	ν_s Mo-SP (cm^{-1})	ν Mo-N (cm^{-1})	ν Quelato (cm^{-1})
$\{(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})\text{MOO}\}_2\text{S}_2$	923	512	393	325	1.110
$\{(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})\text{MOO}\}_2\text{S}_2$	952	523	402	330	1.105
$\{(\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})\text{MOO}\}_2\text{S}_2$	958	488	400	318	1.112
$\{(\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})\text{MOO}\}_2\text{S}_2$	937	495	406	322	1.108
$\{(\text{I}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})\text{MOO}\}_2\text{S}_2$	926	492	414	328	1.121

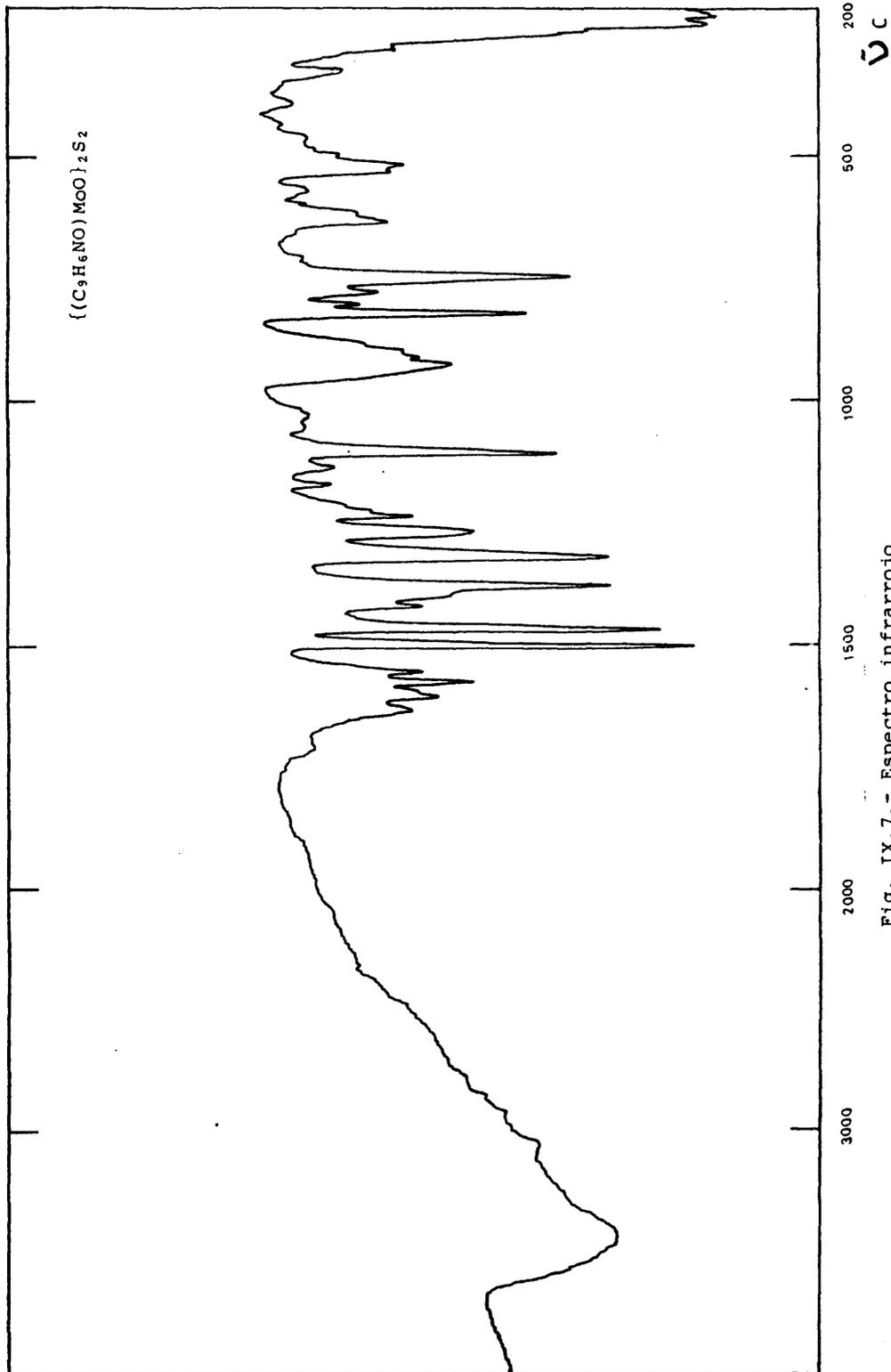


Fig. IX.7.- Espectro infrarrojo

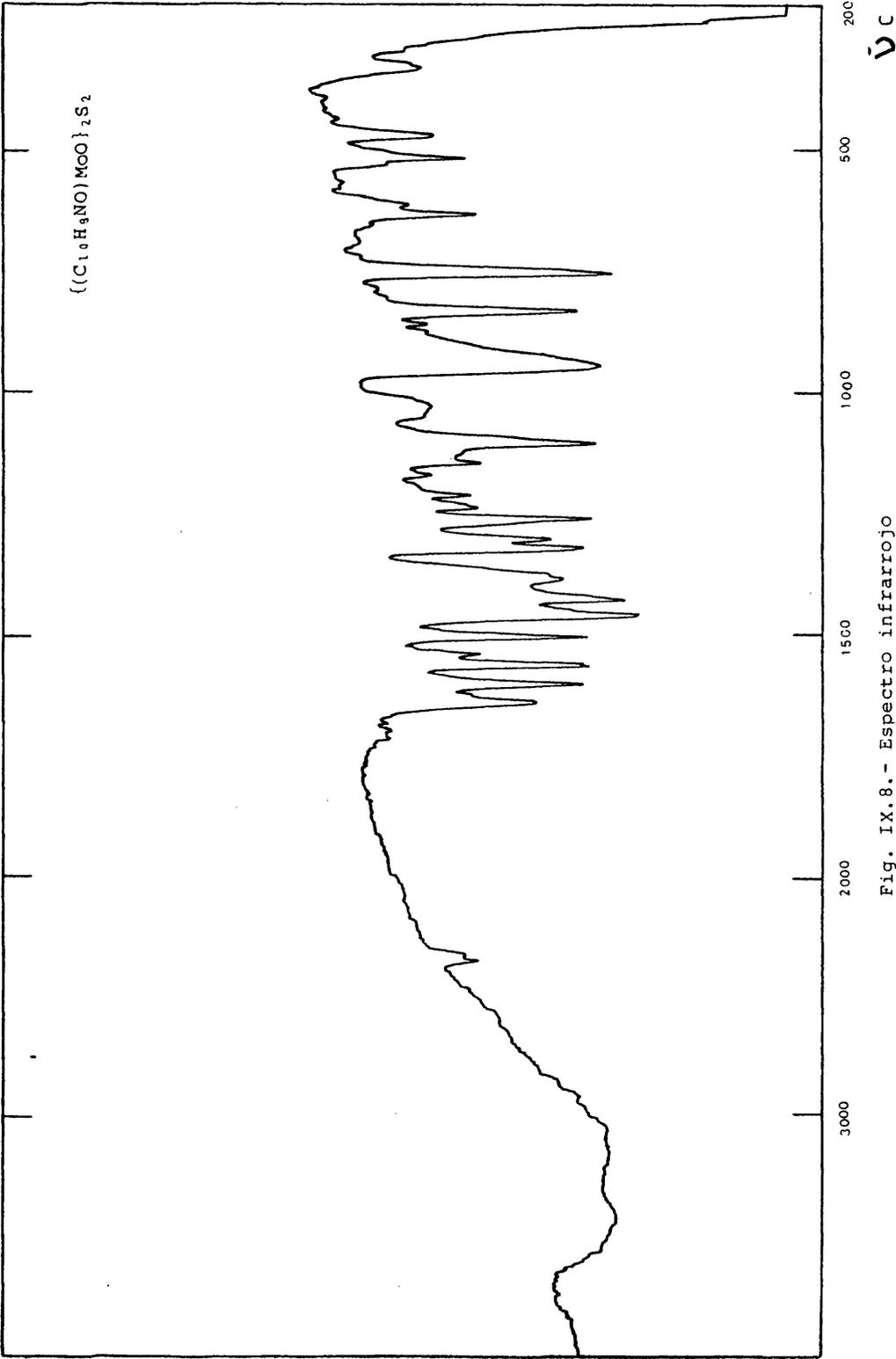


Fig. IX.8.- Espectro infrarrojo

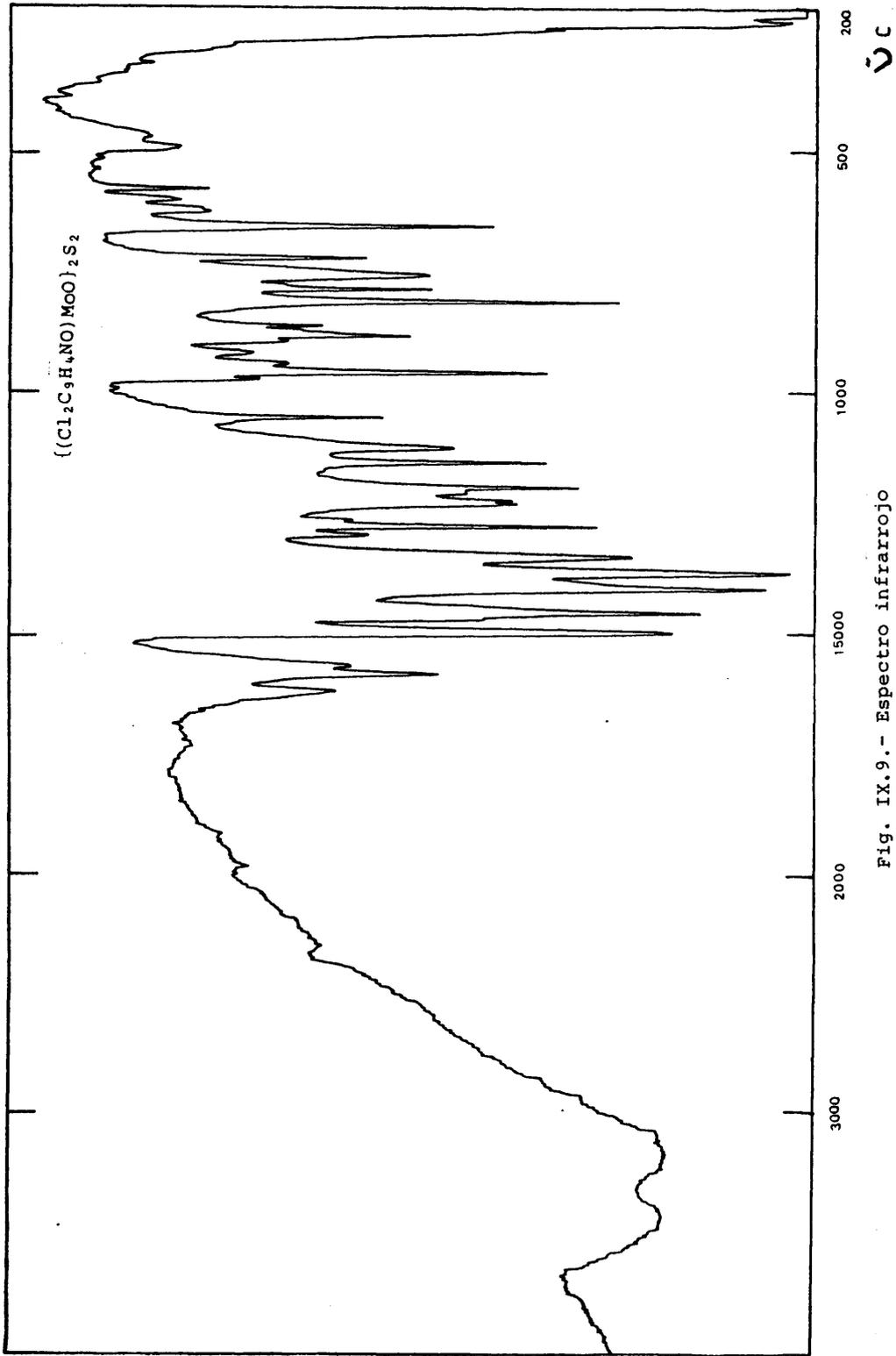


Fig. IX.9.- Espectro infrarrojo

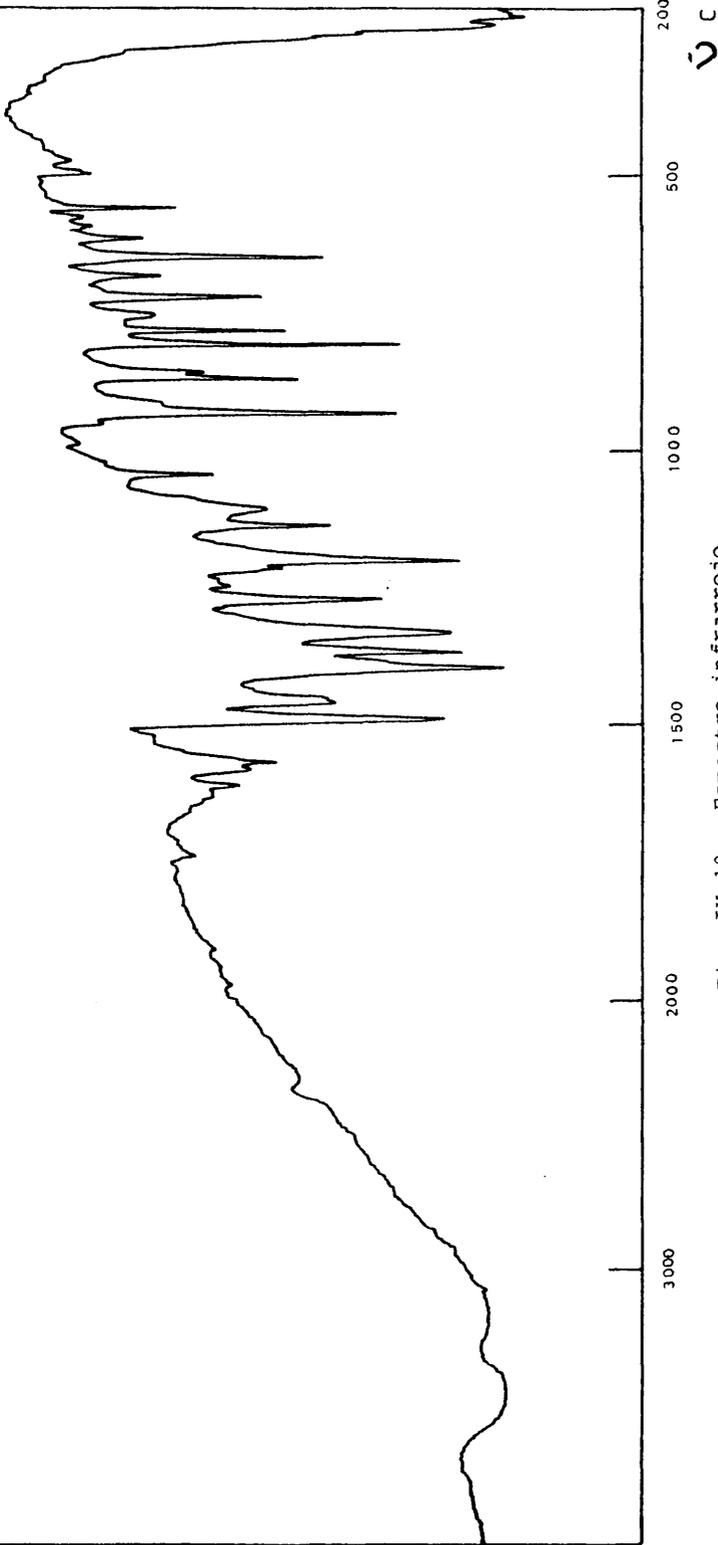


Fig. IX.10.- Espectro infrarrojo

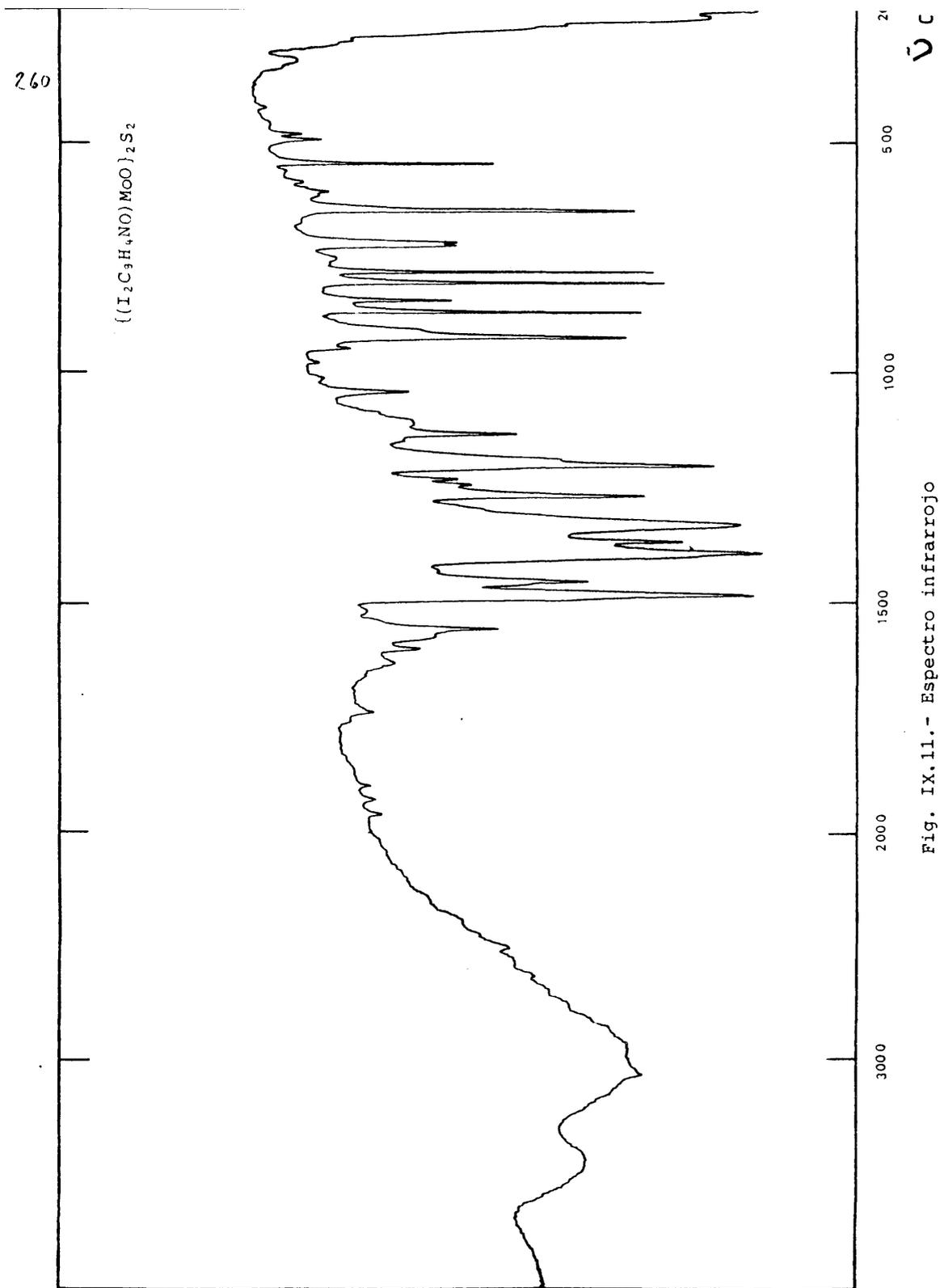
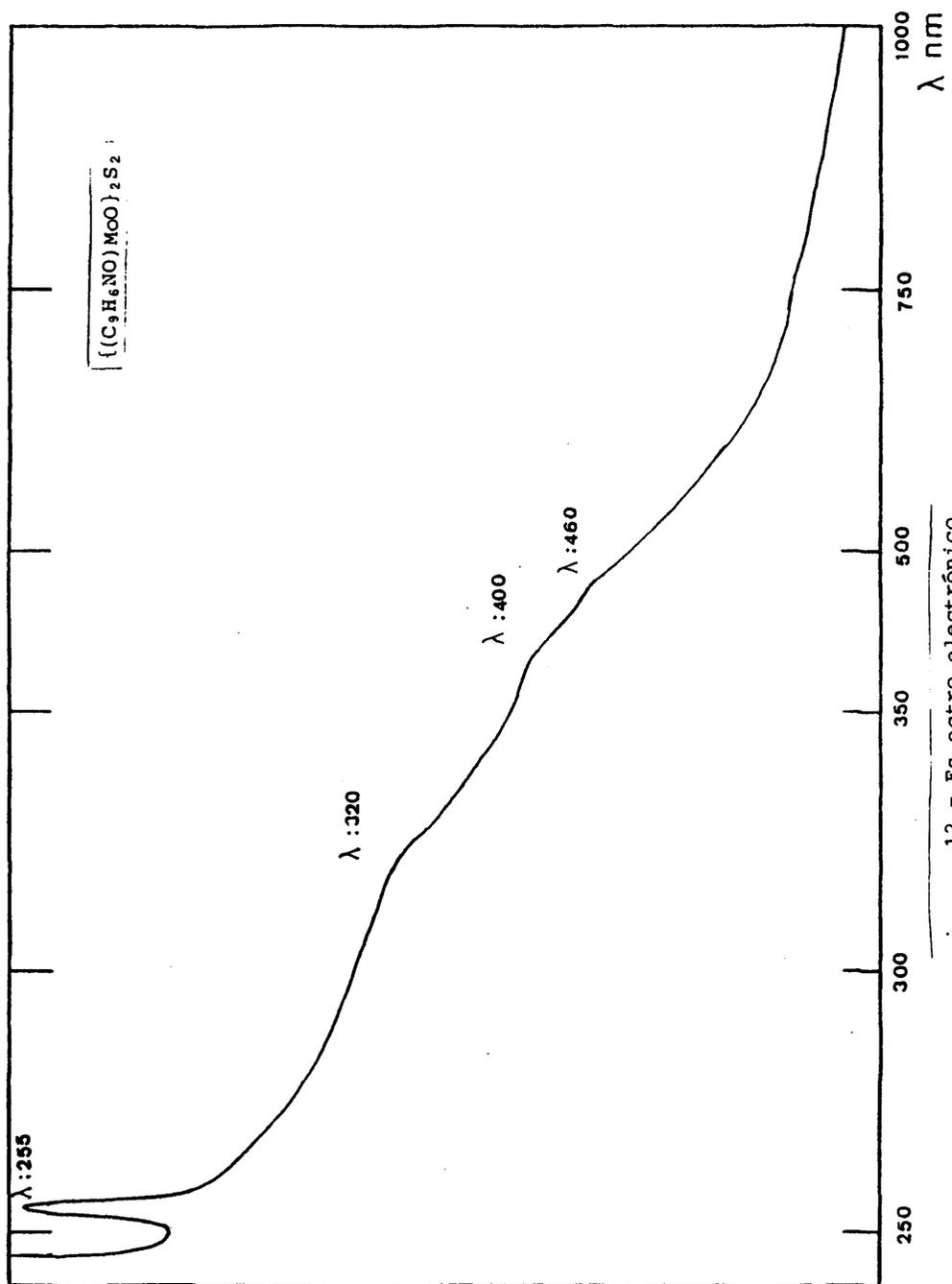


Fig. IX.11.- Espectro infrarrojo.

TABLA IX-4

Fórmula	Disolvente	λ_{nm}	$\nu_{cm^{-1}}$	ϵ	Asignación
((C ₉ H ₈ NO)MoO) ₂ S ₂	DMSO	460 (h)	21.739	4.384	Transferencia de carga
		400 (h)	25.000	8.940	Transferencia de carga
		320 (h)	31.250	6.048	Transferencia de carga
		255	39.216	39.600	Intraligando
((C ₁₀ H ₈ NO)MoO) ₂ S ₂	DMSO	455 (h)	21.978	5.665	Transferencia de carga
		395 (h)	25.316	10.068	Transferencia de carga
		329	30.395	9.650	Transferencia de carga
		258	38.760	120.840	Intraligando
((C ₁₂ C ₉ H ₄ NO)MoO) ₂ S ₂	DMSO	457 (h)	21.881	3.821	Transferencia de carga
		410 (h)	24.390	7.748	Transferencia de carga
		345	28.986	5.531	Transferencia de carga
		265	37.736	59.817	Intraligando
((Br ₂ C ₉ H ₄ NO)MoO) ₂ S ₂	DMSO	465 (h)	21.505	3.419	Transferencia de carga
		415 (h)	24.096	6.825	Transferencia de carga
		350	28.571	4.670	Transferencia de carga
		270	37.037	54.385	Intraligando
((I ₂ C ₉ H ₄ NO)MoO) ₂ S ₂	DMSO	470 (h)	21.276	6.971	Transferencia de carga
		425 (h)	23.529	14.150	Transferencia de carga
		340	29.412	6.875	Transferencia de carga
		275	36.364	64.392	Intraligando



12 - Es ectro electrónico

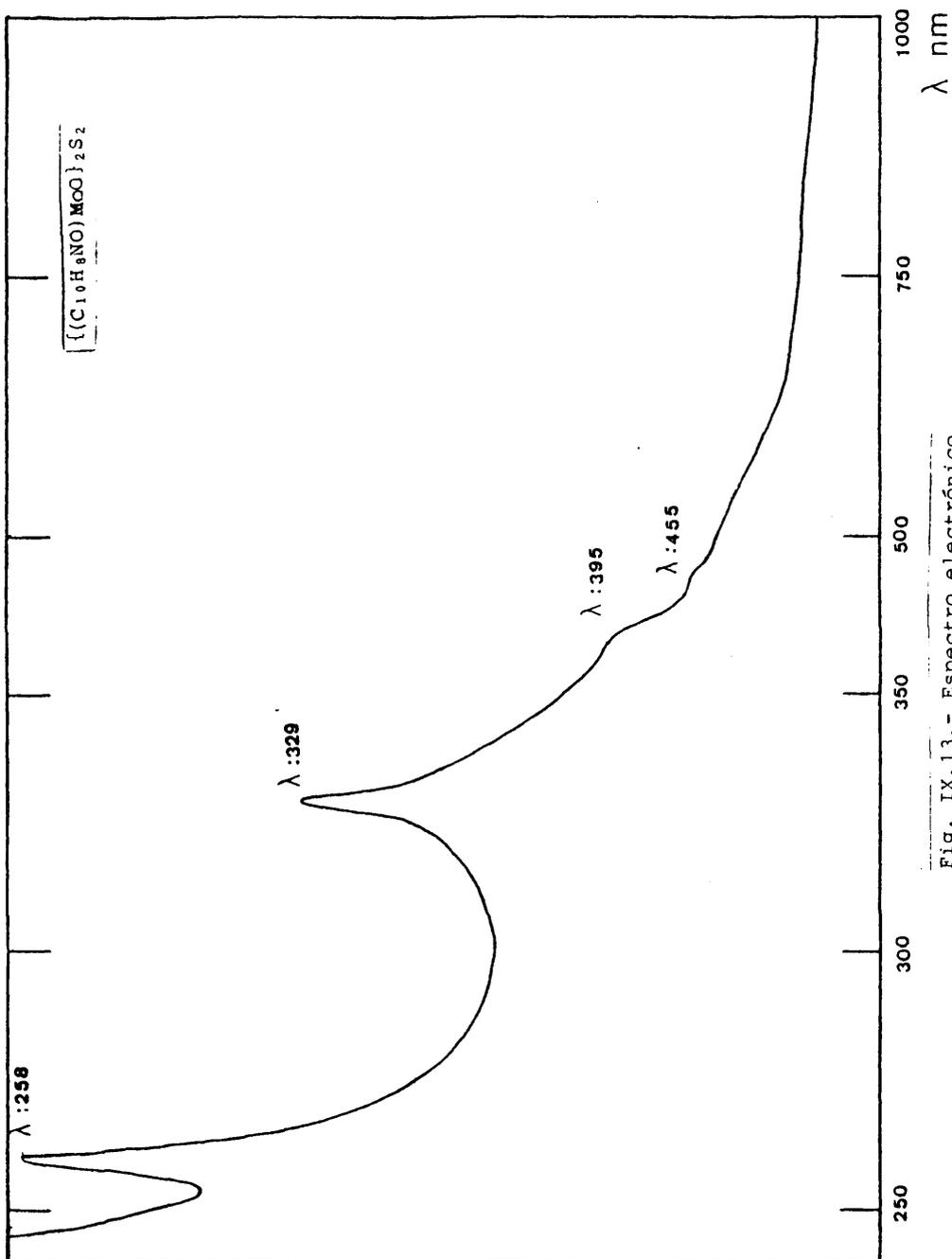
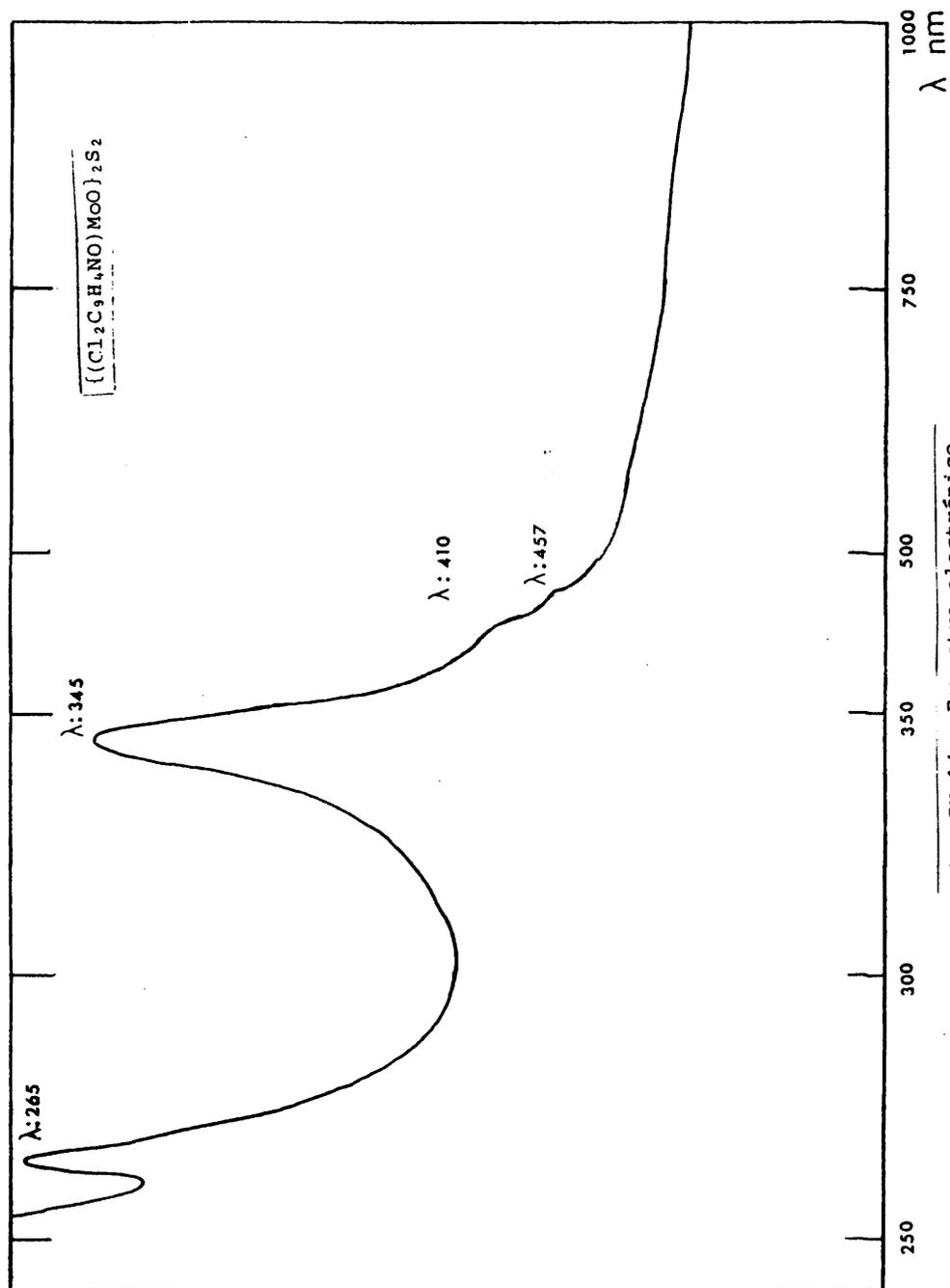


Fig. IX.13.- Espectro electrónico



Fi. IX.14.- Espectro electrónico

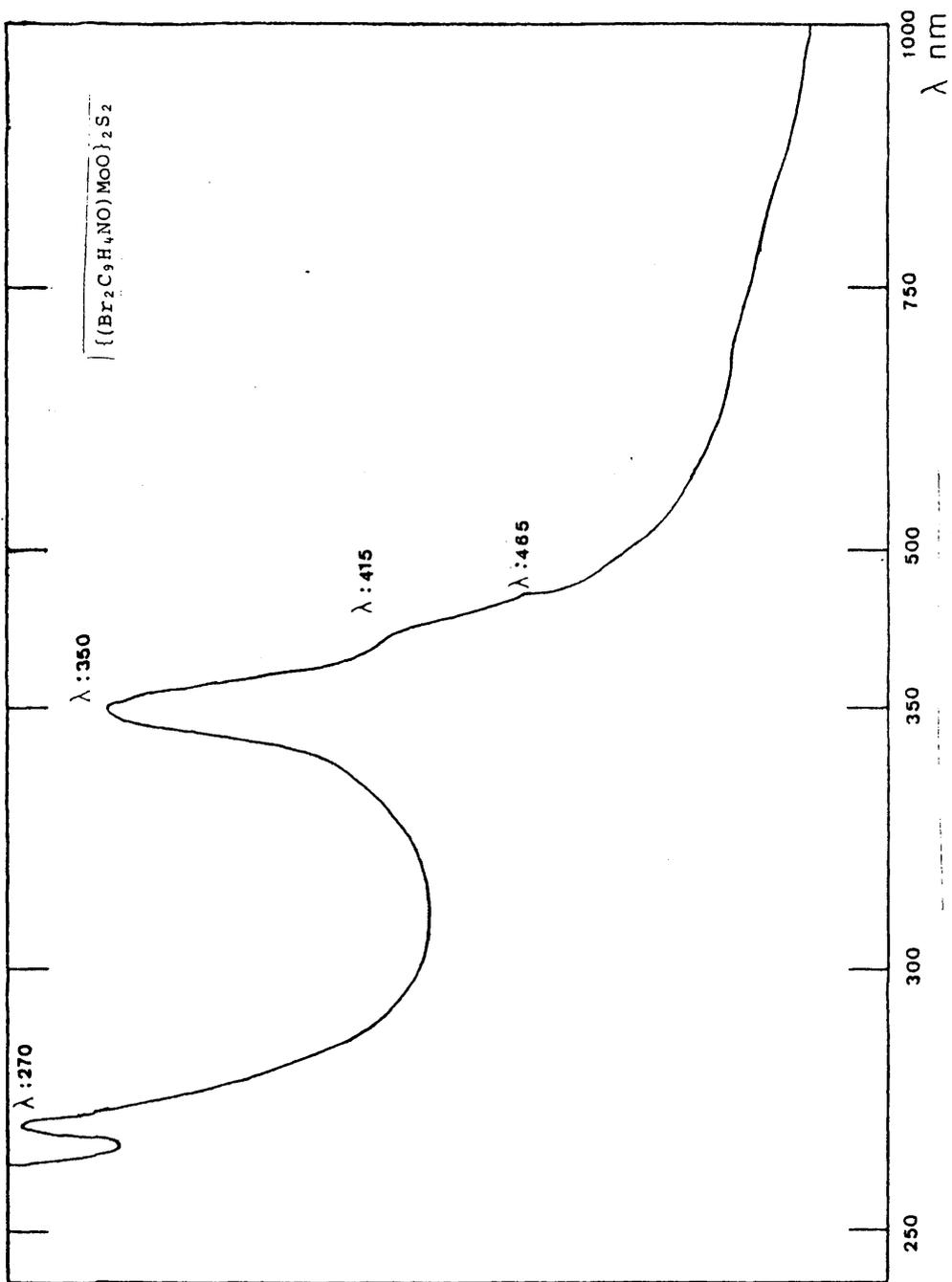


Fig. IX.15.- Espectro electrónico

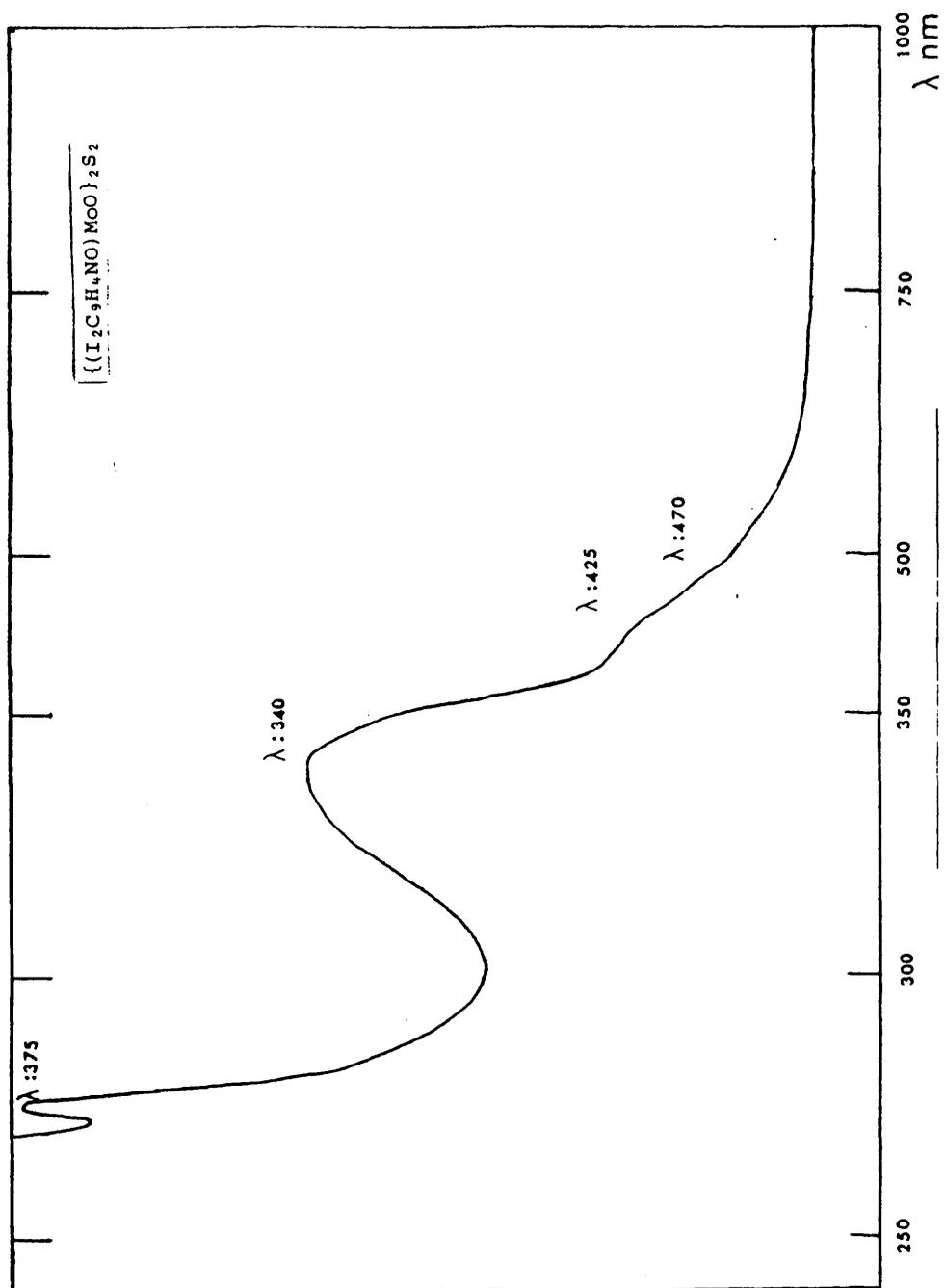


TABLA IX-5

Compuesto	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ (%calc)	$\Delta P/P$ (%exp)	Fase identificada
$\{(C_9H_6NO)MoO\}_2S_2$	100-450°	Exotérmico	50,00	50,07	$Mo_2O_2S_2$
	460-500°	Exotérmico	11,11	11,10	MoO_3
$\{(C_{10}H_8NO)MoO\}_2S_2$	120-200°	Endo y exo.	4,97	5,00	$\{(C_9H_6NO)MoO\}_2S_2$
	210-560°	Exotérmico	50,00	49,89	$Mo_2O_2S_2$
	560-600°	Exotérmico	11,11	11,08	MoO_3
$\{(Cl_2C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$	340-360°	Exotérmico	9,81	9,80	$\{(ClC_9H_4NO)MoO\}_2S_2$
	360-425°	Exotérmico	10,87	10,90	$\{(C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$
	430-570°	Exotérmico	50,00	50,00	$Mo_2O_2S_2$
	575-640°	Exotérmico	11,11	11,25	MoO_3
					$\{(C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$
$\{(Br_2C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$	300-370°	Exotérmico	35,87	36,00	$Mo_2O_2S_2$
	375-510°	Exotérmico	50,00	49,95	MoO_3
	515-580°	Exotérmico	11,11	10,95	MoO_3
$\{(I_2C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$	320-390°	Exotérmico	23,29	23,25	$\{(IC_9H_4NO)MoO\}_2S_2$
	395-490°	Exotérmico	30,36	30,19	$\{(C_9H_4NO)MoO\}_2S_2$
	495-550°	Exotérmico	50,00	50,02	$Mo_2O_2S_2$
	550-600°	Exotérmico	11,11	11,32	MoO_3

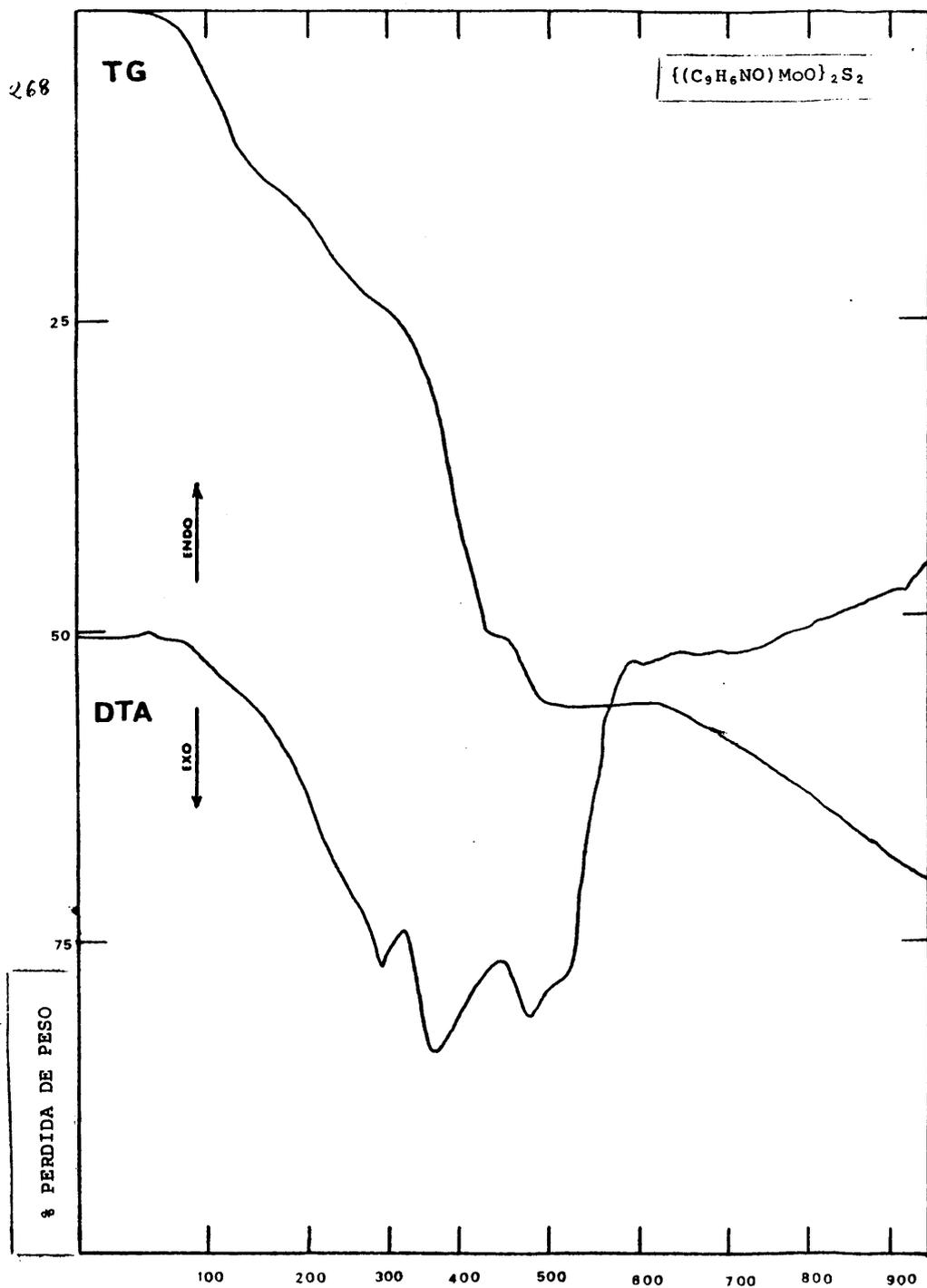


Fig. IX.17.- ATD y TG

°C

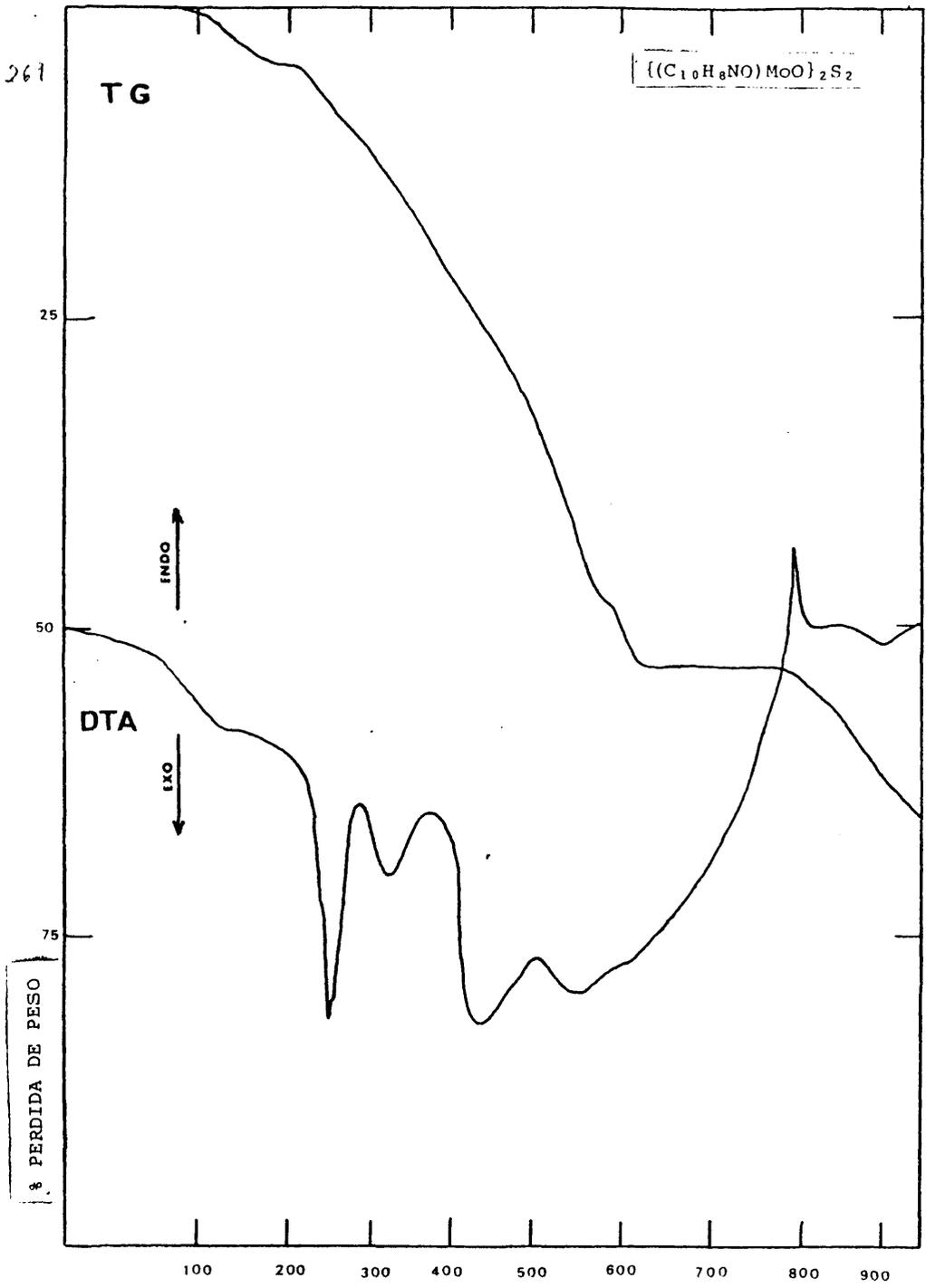


Fig. IX.18.- ATD y TG

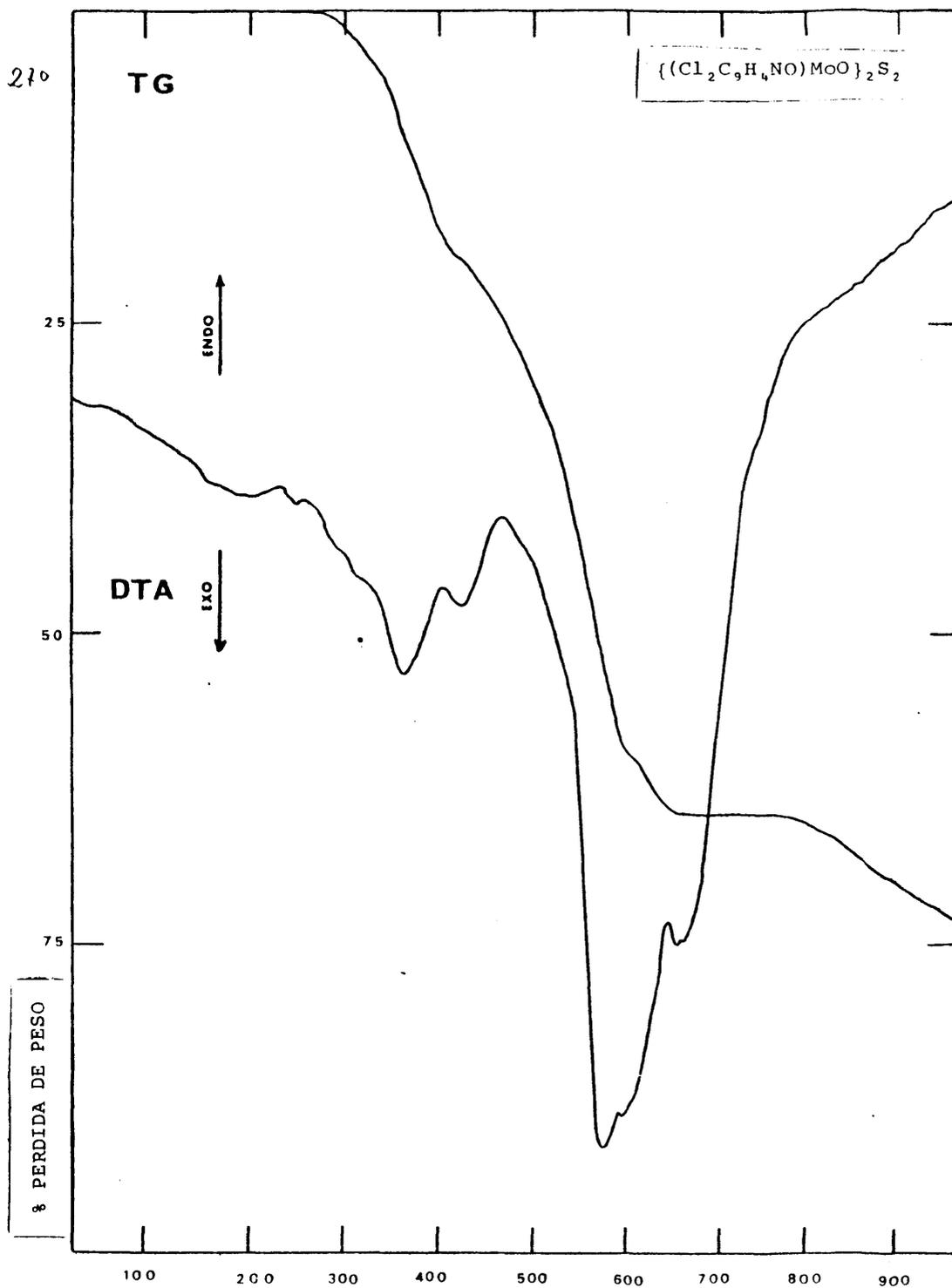


Fig. IX.19.- ATD y TG

271

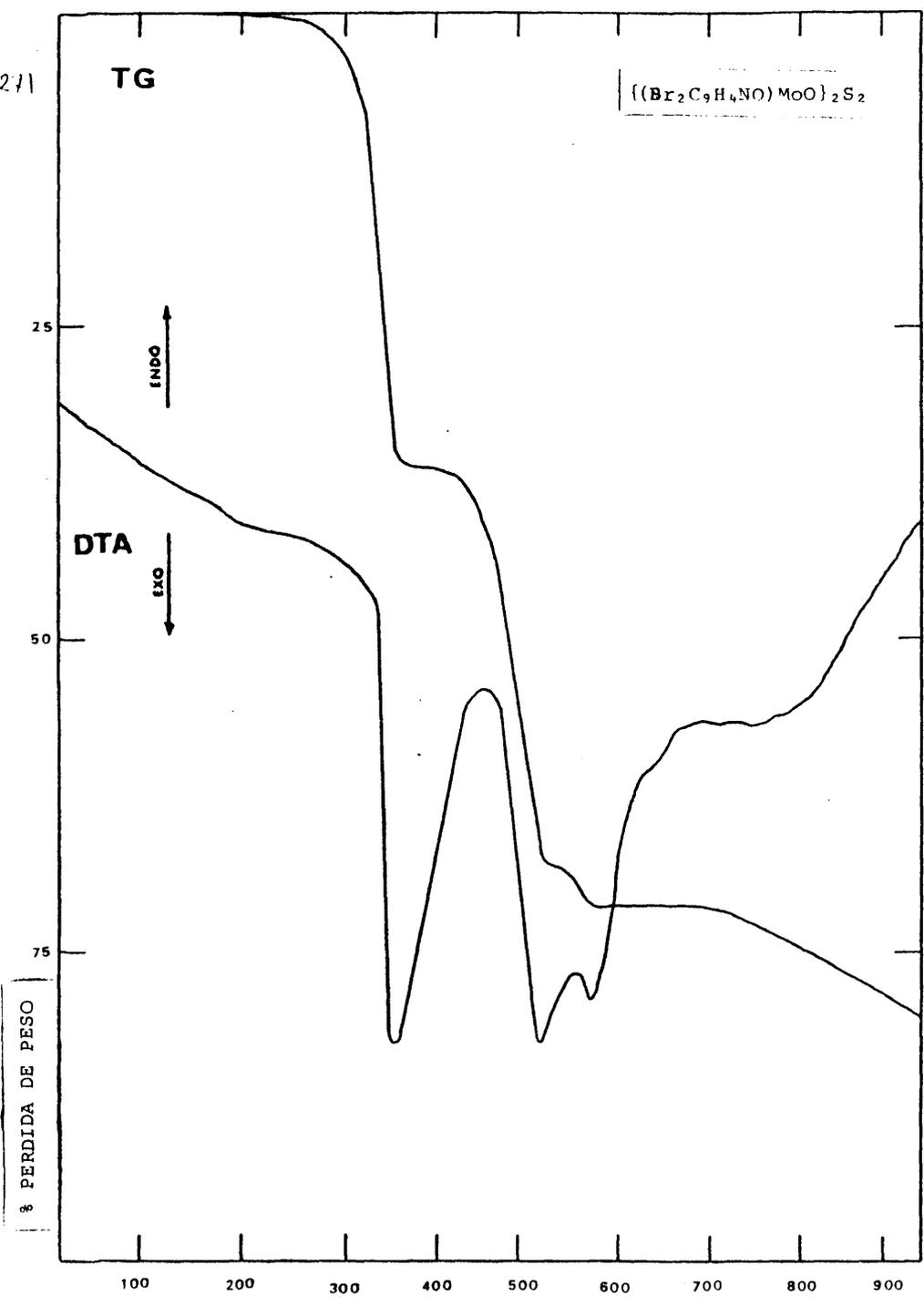


Fig. IX.20.- ATD y TG

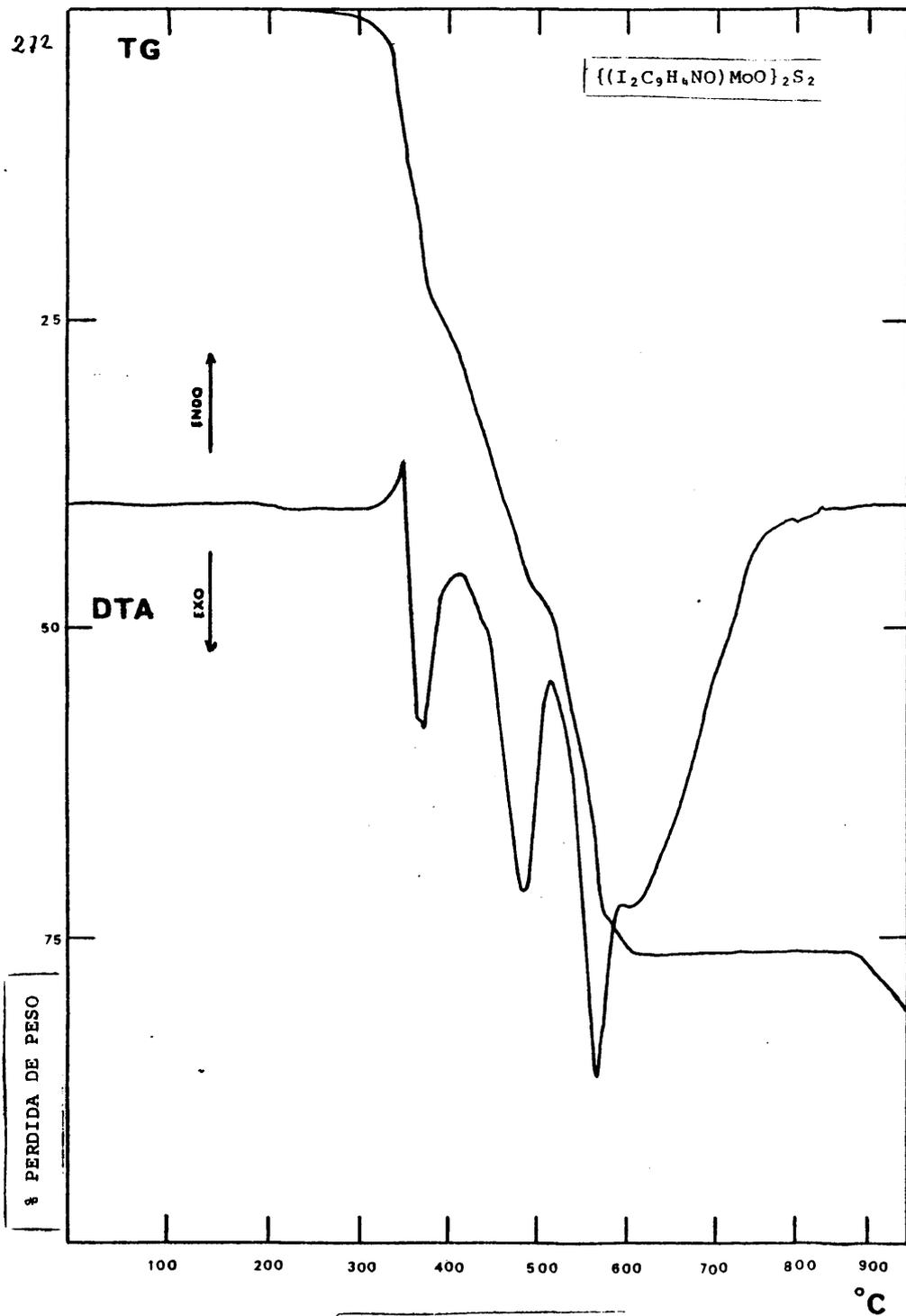


Fig. IX.21.- ATD y TG

El acoplamiento de spines se puede realizar a través de los átomos de azufre puente, o bien, como ocurre en el caso de los complejos dimeros de fórmula $LL_2Mo_2O_4$, con puente dioxo $Mo \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} Mo$, por formación de un enlace metal-metal, que favorecería el acoplamiento de spines.

Parece lógico pensar, que al sustituir los átomos de oxígeno puente $Mo \begin{matrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} Mo$ por átomos de azufre para formar el puente disulfuro $Mo \begin{matrix} S \\ \diagdown \diagup \\ S \end{matrix} Mo$, al ser mayor el átomo de azufre que el de oxígeno, el ángulo del puente S-Mo-S será menor que el ángulo O-Mo-O, y la distancia Mo-Mo disminuirá, con lo cual se favorece el acoplamiento, y se explicaría el hecho de que los complejos de Mo(V) con puente disulfuro y fórmula $(LLMoO)_2S_2$ presentan menores valores del momento magnético, (0-0,09 MB) que los complejos con puente dioxo y fórmula $LL_2Mo_2O_4$ con valores entre 0,09 y 0,28 MB.

Sin embargo, los valores obtenidos por difracción de rayos X, para el ángulo formado por el puente $Mo_1 \begin{matrix} S^1 \\ \diagdown \diagup \\ S^2 \end{matrix} Mo_2$ en ditiocarbamatos de Mo(V) (38) es de $101,8^\circ$ y la distancia Mo_1-Mo_2 2,80 Å, y para el puente $Mo_1 \begin{matrix} O_1 \\ \diagdown \diagup \\ O_2 \end{matrix} Mo_2$, también en ditiocarbamatos de Mo(V) (17) el ángulo O_1Mo_2 es de $91,98^\circ$ y la distancia Mo_1-Mo_2 de 2,58 Å.

Es decir, que en el caso de los ditiocarbamatos con puente dioxo, el ángulo O-Mo-O es menor, y la distancia metal-metal Mo-Mo, también es menor, que para los complejos de puente disulfuro. Suponiendo que para oxina y sus derivados sucede lo mismo, los bajos valores de los momentos magnéticos obtenidos por nosotros, para los complejos con puente disulfuro, se pueden atribuir a un acoplamiento de spines más intenso a través de los orbitales vacíos del azufre y no a la formación de un enlace directo metal-metal.

En los espectros infrarrojos de los complejos de fórmula ---
(LLMoO)₂S₂, se detecta un enlace Mo=O en disposición cis con respec.
to a otro, por una banda que se manifiesta a 923-958 cm⁻¹, y que co
rresponde a la vibración simétrica.

Según los ligandos empleados el orden de frecuencias va de ma
yor a menor:

5-7-Dicloro ≈2-Metil> 5-7 Dibromo y >5-7 Diyodo ≈oxina

(958cm⁻¹) ; (952 cm⁻¹); (937 cm⁻¹); (926 cm⁻¹); (923 cm⁻¹)

Es decir, que los complejos con ligando 5-7 Dicloro y 2-metil
oxina, presentan desplazados a mayores frecuencias la vibración del
enlace Mo=O, lo que parece indicar un mayor orden de enlace para es
tos casos, mientras que sucede lo contrario con el ligando 5-7 Diy
do oxina y oxina.

Como las bandas debidas a la vibración Mo=O son muy sensibles
a las variaciones de los ligandos donadores, parece que el efecto -
estérico de los ligandos 5-7 Dicloro y 2-Metil es mayor que en los
restantes, ya que en estos casos el metal se une mas fuertemente al
átomo de oxígeno terminal, siendo menor el efecto estérico en la -
5-7 Diyodo y la oxina.

La banda del enlace Mo=O no sufre desplazamientos de frecuen
cias apreciables comparando los compuestos (LLMoO)₂S₂ y LL₂Mo₂O₄, pa
ra cada tipo de ligando.

Respecto a las vibraciones del enlace Mo-S puente, hemos detec
tado dos bandas, desplazadas a menores frecuencias que en el caso de
los compuestos LL₂Mo₂O₄ estudiados en esta memoria con puente ---
Mo<₀>Mo, como también lo aprecian Schultz y col (37) para comple
jos de Mo(V) con etil ditiocarbamatos con puente disulfuro y Mc.Do
nald y col (42) para sistemas Mo₂O₃S. Esto es normal, al tratarse de
átomos diferentes los formadores del puente.

Una banda que se manifiesta en la región de $512-488\text{ cm}^{-1}$, en los compuestos $(LLMoO)_2S_2$, la atribuimos al modo antisimétrico del enlace Mo-S puente y otra a $414-393\text{ cm}^{-1}$ al modo simétrico.

Mc. Donald y col (42) y Schultz y col (37) encuentran frecuencias menores para el modo antisimétrico (460 y 475 cm^{-1} respectivamente).

Dos bandas que se producen a $318-330\text{ cm}^{-1}$ y $1.121-1.105\text{ cm}^{-1}$ en el espectro I.R. de los complejos $(LLMoO)_2S_2$, las atribuimos a la vibración de los enlaces Mo-N y C-O-Mo respectivamente. Las variaciones de frecuencias que sufren estas bandas, con respecto a los compuestos de fórmula $LL_2Mo_2O_4$, son poco significativas.

Los espectros electrónicos de los oxinatos de Mo(V) con puente disulfuro, presentan un hombro en zona visible a $470-455\text{ nm}$, según el ligando, que atribuimos a una transferencia de carga del ligando a metal del tipo:



como es característico en los complejos de Mo(V) con grupos $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{Mo}$ (36).

En zona ultravioleta, éstos complejos presentan tres transiciones:

$((\text{oxina})\text{MoO})_2S_2$	400 nm (h);	320 nm (h)	y	255 nm
$((m\text{-oxina})\text{MoO})_2S_2$	395 nm (h);	329 nm	y	258 nm
$((5-7\text{ Dicloro oxina})\text{MoO})_2S_2$	410 nm (h);	345 nm	y	265 nm
$((5-7\text{ Dibromo oxina})\text{MoO})_2S_2$	415 nm (h);	350 nm	y	270 nm
$(5-7\text{ Diyodo oxina})\text{MoO})_2S_2$	425 nm (h);	340 nm	y	275 nm

Las dos primeras transiciones, las atribuimos a transferencias de carga, y experimentan pequeñas variaciones con respecto a las bandas que presentan los compuestos obtenidos con puente dioxo y formulación $LL_2Mo_2O_4$, que aparecen a 385-360 nm la primera, y a 347-312 - la segunda. Estas variaciones son debidas al cambio del átomo de oxigeno del puente por azufre, para obtener el puente disulfuro.

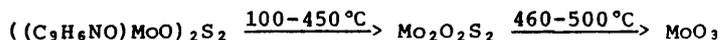
La última banda, 255-275nm, la atribuimos a una transición intraligando, y no experimenta variación apreciable, con respecto a la que presentan los complejos con puente dioxo.

Es de destacar el hecho, de que a diferencia de los compuestos con puente dioxo, los complejos de puente disulfuro, no presenten -- ninguna banda en la zona visible 690-730 nm, que atribuimos a una -- transición $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$, a pesar de tener ambos tipos de complejos la - estructura de pifamida cuadrada, comprobada por rayos X, (38). Esta desaparición de la banda, puede ser debida al mayor acoplamiento de spines a través de los átomos de azufre puente y a la transferencia de carga del ligando al metal, que aparece como un hombro en la zona de 470-455 nm, y que no la dan los complejos con puente dioxo ---- ($LL_2Mo_2O_4$).

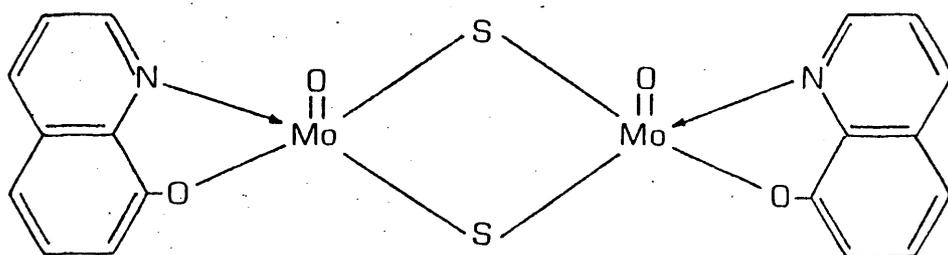
El análisis térmico diferencial y termogravimétrico, de los complejos de Mo(V) con puente disulfuro, da como producto final en todos los casos el óxido de molibdeno (VI) MoO_3 , a temperaturas finales de 500-640°C, manifestándose en el ATD como un proceso exotérmico.

El complejo obtenido con el ligando oxina, experimenta un primer proceso exotérmico entre 100-450°C, en el cual pierde toda la materia orgánica, dando como producto final $Mo_2O_2S_2$.

El proceso total es el siguiente:



La fórmula que asignamos a éste compuesto, y que se corresponde con los datos analíticos es:

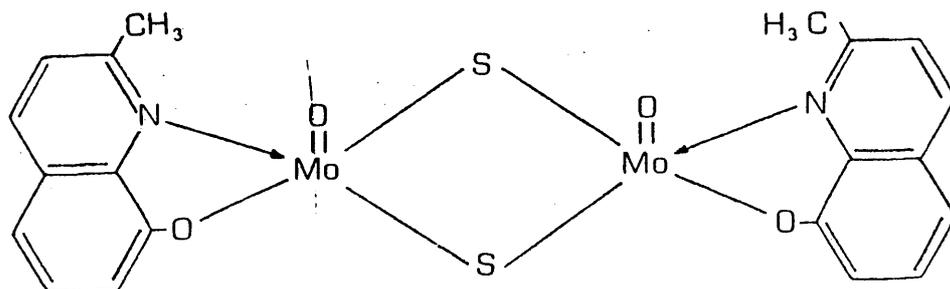


La termolisis del compuesto derivado de la 2-metil oxina, refleja un proceso exo y endotérmico entre 120 y 200°C, en el cual se pierde el radical metilo para formar CO₂ y H₂O. A continuación entre 210-560°C se produce la combustión de la materia orgánica, obteniéndose Mo₂O₂S₂, que finalmente se transforma en MoO₃.



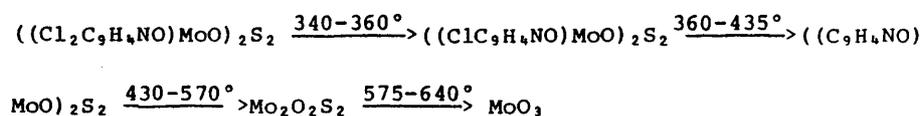
MoO₃

La estructura asignada a éste compuesto es:

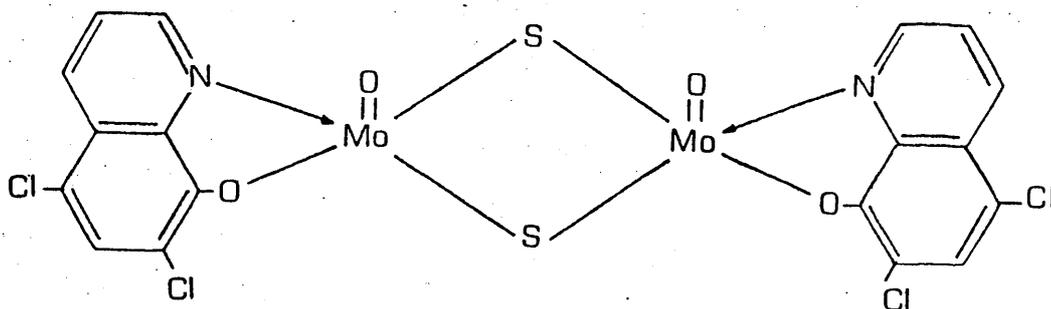


El análisis térmico diferencial y termogravimétrico del complejo con ligando 5-7 Dicloro oxina, presenta inicialmente dos procesos exotérmicos consecutivos, entre 340-360 y 360-425°C, en los cuales se producen las pérdidas de los radicales Cloro. A temperaturas superiores de 425°C se forma $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ y posteriormente MoO_3 .

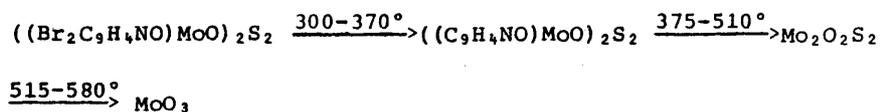
Las reacciones totales son las siguientes:



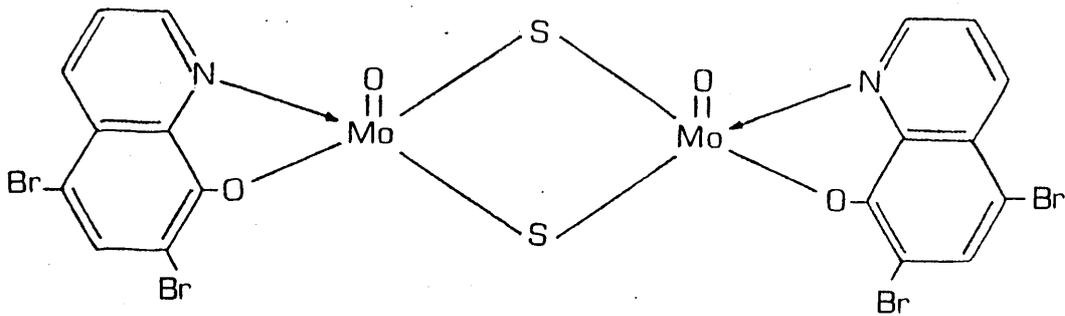
La fórmula molecular de éste complejo es la siguiente:



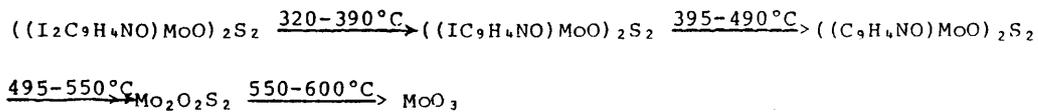
El complejo $((\text{Br}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NO})\text{MoO})_2\text{S}_2$, a diferencia del anterior, presenta un solo proceso exotérmico, entre 300-370°C, en el cual se pierden los radicales del halógeno conjuntamente. Posteriormente se forma $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ a 510°C, y finalmente a 580°C se produce el óxido de molibdeno MoO_3 .



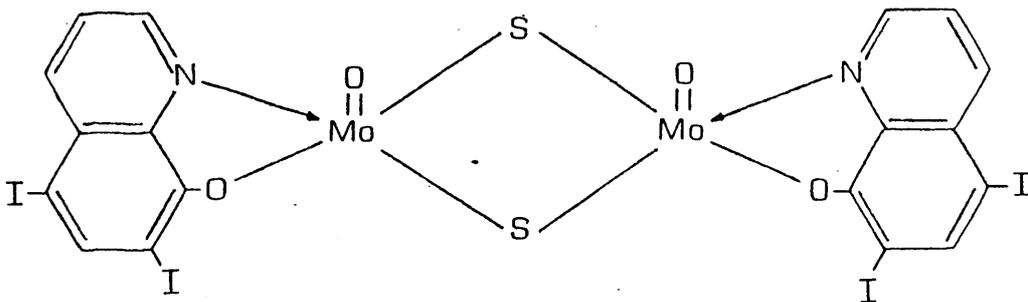
La fórmula que asignamos a éste complejo es :



La termolisis del derivado yodado $((I_2C_9H_4NO)MoO)_2S_2$, produce dos procesos exotérmicos consecutivos, entre $320-390^\circ C$ y $395-490^\circ C$, en los que se pierden los radicales yodo por separado. Si se eleva la temperatura hasta $550^\circ C$, se forma $Mo_2O_2S_2$ que por combustión da MoO_3 a $600^\circ C$.

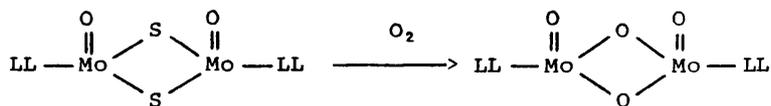


La fórmula asignada para éste compuesto, es la siguiente:



El análisis térmico diferencial y termogravimétrico de estos complejos, no presentan grandes variaciones con respecto a los compuestos con puente dioxo y formulación $LL_2Mo_2O_4$, excepto la formación del producto intermedio $Mo_2O_2S_2$ a temperaturas de 500-570°C.

Es de destacar, la oxidación que se produce en los compuestos de Mo(V) con puente disulfuro, al tenerlos expuestos al aire, pues en todos ellos, al cabo de dos semanas como máximo, se produce la sustitución de los átomos de azufre del puente por oxígeno, formándose los complejos con puente dioxo.



-281-

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

1^a) Se han puesto a punto, técnicas originales para la obtención de complejos dimeros y monómeros de molibdeno (V) con los ligandos siguientes: Oxina; 2-metil oxina; 5-7 Dicloro.oxina; 5-7 Dibromo oxina y 5-7 Diyodo oxina. Las variaciones en los sustituyentes de la oxina, tienen por objeto apreciar los efectos de impedimento estérico o de efectos inductivos en los átomos dadores del ligando, con la variación de la electronegatividad del halógeno.

Los resultados analíticos, hacen ver que los complejos obtenidos, responden a las siguientes fórmulas: $LL_4Mo_2O_3$; $LL_2MoO(OH)$; $LL_2Mo_2O_4$; $(LLH^+)_2(MoOCl_5)$ y $(LLMoO)_2S_2$, correspondiendo los dimeros a dos tipos, con puente de oxígeno o de azufre.

2^a) Los compuestos dimeros con puente monoxo, de estequiometría 2:1, índice de coordinación 6, y fórmula $LL_4Mo_2O_3$, se han sintetizado por reacción directa entre el molibdato sódico y el ligando, en medio acuoso, por reducción con ditionito sódico y precipitación con ácido acético a pH=5.

Los complejos monómeros hexacoordinados, de estequiometría 2:1 y fórmula $LL_2MoO(OH)$, se obtienen a partir del $MoO(OH)_3$, y el ligando, disueltos en ácido acético glacial y posterior concentración de volumen.

Los complejos dimeros con puente dioxo, de estequiometría 1:1, pentacoordinados y fórmula $LL_2Mo_2O_4$, se sintetizan por reacción entre molibdato sódico y el ligando, por reducción con ditionito sódico y precipitación a pH=2 con HCl 2N.

Los compuestos monómeros de estequiometría 2:1, derivados del anión molecular $(MoOCl_5)^{2-}$, de índice de coordinación 6 y a los que corresponde una formulación $(LLH^+)_2(MoOCl_5)$, se obtienen a

partir de MoCl_5 y el clorhidrato del ligando, disueltos en HCl 11M, y saturación a 0°C con HCl gas.

Los complejos dimeros de estequiometría 1:1, con puente disulfuro, en los que el molibdeno se presenta pentacoordinado y de fórmula $\{(\text{LL})\text{MoO}\}_2\text{S}_2$, se sintetizan por reacción del SH_2 sobre una disolución acuosa de molibdato sódico y del ligando, previamente reducida con ditionito sódico, y posterior precipitación con ácido acético.

Hemos encontrado, que los complejos con puente disulfuro obtenidos, se descomponen en contacto con el aire, sustituyéndose los átomos de azufre del puente, por oxígeno.

3^a) Hemos realizado estudios de la estructura molecular de los compuestos obtenidos, por medidas de susceptibilidades magnéticas, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico. Además, se ha realizado un estudio por espectrometría de masas, de los compuestos $\text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$, dimeros con puente dioxo. Se han observado los picos moleculares, y se han identificado los picos correspondientes a fragmentaciones sucesivas de éstos.

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

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

- 5^a) Los espectros infrarrojos de todos los complejos obtenidos, -- muestran una banda intensa en la zona de 900-980 cm^{-1} , que es debida a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O.

La aparición de ésta banda, en los espectros de los complejos dimeros, nos hace suponer que los dos enlaces Mo=O se encuentran en disposición cis.

Hemos observado, que la banda del enlace Mo=O se desplaza de mayor a menor frecuencia para todos los ligandos utilizados según las estructuras: $(\text{LLH}^+)_2(\text{MoOCl}_5) > \text{LL}_2\text{Mo}_2\text{O}_4 > \text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3 > \text{LL}_2\text{MoO}(\text{OH})$.

- 6^a) Los espectros infrarrojos de los complejos dimeros con puente monoxo y con puente dioxo, muestran bandas en las zonas de 700-750 cm^{-1} y 400-420 cm^{-1} , que corresponde a la ν_a y ν_s del enlace Mo-O puente, respectivamente. La presencia de estas bandas, es una confirmación más, de una estructura dimerica con átomos de oxígeno puente.

No encontramos diferencias apreciables entre las frecuencias del enlace por puente monoxo y la correspondiente al puente dioxo, como afirman otros autores, por lo que la espectroscopía I.R. no resulta útil para diferenciar ambas estructuras.

Los complejos con puente disulfuro, presentan las bandas del enlace Mo-S puente a 500 y a 400 cm^{-1} , correspondiendo la -- primera a la vibración de tensión antisimétrica y la segunda a la simétrica. La vibración $\nu_a \text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} \text{Mo}$, se manifiesta a valores mucho más inferiores que en el caso del puente $\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mo}$.

- 7^a) Hemos comparado los espectros infrarrojos de los compuestos -- $(\text{LLH}^+)(\text{MoOCl}_5)_2$ y de sus clorhidratos en la zona de 3.000-3.200 cm^{-1} , y observamos que existen diferencias de 10 a 230 cm^{-1} , para la banda atribuible al enlace N-H⁺.

Estas diferencias, parecen indicar la formación de un enlace de hidrógeno, del tipo $N-H^+ \dots Cl$, cuya fuerza de enlace es está relacionada con las diferencias apreciadas.

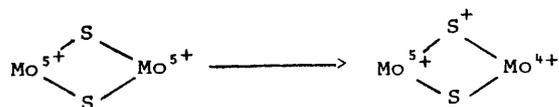
8^a) El estudio por espectroscopía electrónica en zona visible, ha - permitido diferenciar las distintas estructuras que corresponden a estos complejos, unos de ellos de coordinación 6, y otros, de coordinación 5.

Los complejos dimeros con puente monoxo ($LL_4Mo_2O_3$) y los complejos monómeros ($LL_2MoO(OH)$), ambos hexacoordinados, presentan bandas a 700-750 nm y 550-600 nm, que atribuimos a una transición d-d, $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$ y $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$ respectivamente, para una estrutura octaédrica.

Los complejos dimeros con puente dioxo ($LL_2Mo_2O_4$), penta-coordinados, muestran en zona visible una sólo banda a 700-750 nm, correspondiente a una transición $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$ para una posible estructura de pirámide cuadrada.

Los compuestos salinos $(LH^+)_2(MoOCl_5)$ hexacoordinados, presentan bandas a 690 - 710 nm y a 440 - 450 nm, y que atribuimos a transiciones $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$ y $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$, respectivamente, para una posible estructura octaédrica distorsionada, y simetría C_{4v} .

Los espectros electrónicos de los complejos dimeros con -- puente disulfuro, muestran un hombro a 450-470 nm, característi-ca del puente disulfuro, y que atribuimos a una transferencia de carga del tipo:



- 9^a) Los análisis térmicos de los complejos obtenidos con las oxinas sustituidas, pone de manifiesto la pérdida de los radicales, para formar los complejos con oxina, y forman como producto final el óxido MoO₃.
- 10^a) Al realizar el ATD y TG de los compuestos monómeros de fórmula (oxina)₂MoO(OH) y (2-metil oxina)₂MoO(OH), observamos, a temperaturas de 170^a y 250^a C respectivamente, la pérdida de una molécula de agua entre dos moléculas de complejo, para formar los complejos dímeros de fórmula (oxina)₄Mo₂O₃ y (2-metil oxina)₄Mo₂O₃, según la reacción:
- $$2(\text{oxina})_2\text{MoO}(\text{OH}) \longrightarrow (\text{oxina})_4\text{Mo}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- $$2(2\text{-metil oxina})_2\text{MoO}(\text{OH}) \longrightarrow (2\text{-metil oxina})_4\text{Mo}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- 11^a) El calentamiento de los compuestos (LLH⁺)(MoOCl₅) nos conduce a la formación de los complejos de coordinación MoOCl₃.2LL, por pérdida de HCl para los compuestos de oxina, 2-metil y 5-7 dicloro y pérdida de HBr y HI para la 5-7 dibromo y 5-7 diyodo, respectivamente, por sustitución de los átomos del halógeno del ligando por cloro. Esto abre una nueva ruta para la obtención de complejos de molibdeno, de fórmula MoOCl₃.2LL.

-287-

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

BIBLIOGRAFIA

- 1) Doadrio, A. y Doadrio Villarejo, A.; Rev. Roum. Chim. en imprenta (1.978).
- 2) Wing, R.M. y Callahan, K.P.; Inorg. Chem.; 8,871(1.969).
- 3) Cotton, F.A.; Hunter, D.L.; Ricard, L. y Weiss, R.J.; Coord. Chem. 3,259 (1.974).
- 4) Doadrio, A. y Doadrio Villarejo, A.; An. Real. soc.esp. F. y Q. - 73,959 (1.977).
- 5) Montequi, R.; An. Real. soc. esp. F y Q.; 14,542 (1.916).
- 6) Montequi, R.; An. Real soc. esp. F. y Q.; 28,479(1.930).
- 7) Malatesta, L.; Gazz, Chim. Ital.; 69,408(1.939).
- 8) Malatesta, L.; Gazz. Chim. Ital.; 69,752 (1.939).
- 9) Blake, H.B.; Cotton, F.A. y Wood, J.S.; J. Amer. Chem. Soc.; 86, 3.024 (1.964).
- 10) Cotton, F.A. y Wing, R.M.; Inorg. Chem.; 4,867 (1.965).
- 11) Cotton, F.A.; Hunter, D.L.; Ricard, L. y Weis, R.; Coordw Chem.; 3,259 (1.974).
- 12) Moore, F.W. y Larson, M.L.; Inorg. Chem.; 6,998(1.967).
- 13) Ricard, L.; Estienne, J.; Karagiannidis, P.; Toledano, P., Fischer, J. Mitschler, A. y Weiss, R.; J. Coord. Chem.; 3,277(1.974).

- 14) Doadrio, A. y Doadrio Villarejo, A.; Comunicación presentada al 75 aniversario de la Real Sociedad Española de Física y Química, Octubre (1.978).
- 15) Blues, B; Brown, D.H.; Perkins, P.G. y Stewart, J.J.P.; Inorg. Chim. Acta.; 8,67(1.974).
- 16) Cotton, F.A.; Morehouse, S.M. y Wood, J.S.; Inorg. Chem. 3,1603 (1.964).
- 17) Ricard, L.; Martin, C.; Wiest, R. y Weiss, R.; Inorg. Chem. 14, 9,2.300 (1.975).
- 18) Newton, W.E.; Corbin, J.L.; Bravard, D.C.; Searles, J.E. y Mc. Donalds, J.W.; Inorg. Chem.; 13,5,1.100 (1.974).
- 19) Coleman, J.E.; Progressin, Bioorganic. Chemistry. Ed. por Kaist, E.T. y Kerdy, F.J.; 1,317 New York (1.971).
- 20) Mahler, H.R. y Cordes, E.U.; Biological Chemistry 2ª Ed. New -- York (1.971).
- 21) Hughes, M.N.; The Inorg. Chemistry of Biological processes. 145, New York (1.972).
- 22) Spence, J.T. y Chang, M.; Inorg. Chem.; 2,319(1.963).
- 23) Kay, A. y Mitchell, P.C.H.; Nature; 219,267(1.968).
- 24) Knox, J.R. y Prout, K.; Chem. Commun. 1.227 (1.968).
- 25) Knox, J.R. y Prout, J.; Crystallogr. B., 25,1.857 (1.969).
- 26) Huang, T.J. y Haight, G.P.; J. Amer. Soc.; 92,2.336 (1.970).

- 27) Kroneck, P. y Spence, J.T.; Inorg. Nucl. Chem. Letters 9,177 (1.973).
- 28) Kroneck, P. y Spence, J.T.; Inorg. Nucl. Chem.; 35,3.391(1.973).
- 29) Ketchum, P.A.; Cambier, H.Y.; Frazier, W.A.; Madarsky, C.H. y - Nason, A.; Proc. Nort. Acad. Sci.; 66,1.016 (1.970).
- 30) Melby, L.R.; Inorg. Chem. ; 8,349 (1.969).
- 31) Martin, J.M. y Spence, J.T.; Progress in Coordination Chemistry Ed. por Cais, M. Elsevier. Amsterdam, 942 (1.968).
- 32) Davison, M.; Edelstein, N.; Holm, R.H. y Maki, A.M.; J. Amer. - Chem. Soc.; 86,2.799(1.964).
- 33) Butcher, A. y Mitchell, P.C.H.; Chem. Commun.; 176(1.976).
- 34) Brown, D.H. y Mcpherson, J.; J. Inorg. Nucl. Chem.; 34,1.705 -- (1.972).
- 35) Melby, L.R.; Inorg. Chem.; 8,1.539(1.969).
- 36) Kay, A. y Mitchell, P.C.H.; J. Chem. Soc. (A), 2.421(1.970).
- 37) Ott, V.R.; Swieter, D.S. y Schultz, F.A.; Inorg. Chem.; 16,10,2538 (1.977).
- 38) Benzey, G. y Anemark, J.H.; Inorg. Chem.; 17,3,682(1.978).
- 39) Jowitt, R.N. y Mitchell, P.C.H.; Chem. Commun.; 17,605(1.966).
- 40) Dirand-Colin, J.; Ricard, L. y Weiss, R.; Inorg. Chem. Acta.; 18, 221 (1.976).

- 41) Ardan, M. y Pernick, A.; Inorg. Chem.; 12, 2.484 (1.973).
- 42) Newton, W.E.; Corbin, J.L. y Mc. Donald, J.W.; Jour. Chem. Soc. Dalton.; 1.044 (1.974).
- 43) Ballhausen, C.J. y Gray, H.B.; "Molecular Orbital Theory" ; W.A. Benjamin Inc. N.Y. 1.965. 16-22; 92-94; 123-128.
- 44) Gray, H.B. y Hare, C.R.; Inorg. Chem.; 1, 363 (1.962).
- 45) James, R.H. y Wardlaw, W.; J. Chem. Soc.; 2145 (1.927).
- 46) Weinland, R.F. y Friederer, M.; Ber., 39, 4.042 (1.906).
- 47) Horner, S.M. y Tyree, S. Y.; Inorg. Chem., 2, 568 (1.963).
- 48) Horner, S.M. y Tyree, S.Y.; Inorg. Chem. 1, 122 (1.962).
- 49) Edwards, D.A.; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 303 (1.965).
- 50) Allen, E.A.; Brisdon, B.J.; Edwards, D.A.; Fowles, G.W.A. y Williams, R.G.; J. Chem. Soc., 4649 (1.963).
- 51) Barraclough, C.G.; Lewis, J. y Nyholm, R.S.; J. Chem. Soc.; 3552 (1.959).
- 52) Pence, H.E. y Selbin, J.; Inorg. Chem.; 2, 353 (1.969).
- 53) Saha, H.K. y Halder, M.C.; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 705 (1.971).
- 54) Mitchell, P.CH. y Williams, J.P.; J. Inorg. Chem., 882, 4570 (1.968).
- 55) Martinez, J.L.; Tesis Doctoral, Madrid, (1.971).

- 56) Moore, F.W. y Rice, R.E.; Inorg. Chem.; 7,2510(1.968).
- 57) Buslayev, Y.A.; Kokunov, Y.V.; Bochkaryova, V.A. y Shostorovich, E.M.; J. Inorg. Nucl. Chem.; 34,2861(1.972).
- 58) Andruchow, W. y Archer, R.D.; J. Inorg. Nucl. Chem., 34,3185(1.972).
- 59) Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. Perkin Elmer (1.976).
- 60) Hillebrand, W.F.; Lundell, G.E.F.; Bright, H.A. y Hoffman, J.I.; "Applied Inorganic Analysis". 2ª Ed. N.Y. Wiley e hijos.N.Y.(1.962), pg. 779.
- 61) Gouy, L.G.; Comp. Rend., 109,935(1.889).
- 62) Curtis, N.F.; J. Chem. Soc., 3.147(1.961).
- 63) Selwood, P.W.; "Magnetochemistry" Interscience N.Y. (1.956),78-79.
- 64) Doadrio López, A. ; Doadrio Villarejo, A.L. y Lozano Fernandez, R. An. Real soc. esp. de F. y Q.; 74,566 (1.978).
- 65) Charalambous, J.; Johri, M.H., Thiang, L.C.; y Rocca, S., Inorg. Chim. Acta, 22,93(1.977).
- 66) Adams "Metal Ligand vibrations" Edward Arnold Ltd. London (1.967) pg.235-248.
- 67) Doadrio, A. y Martinez, J. ; An. Real. soc. esp. F. y Q.; 73,956 (1.977).

