

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 435: QUANTUM MECHANICS
LECTURE 10: THE HARMONIC OSCILLATOR
PROFESSOR JOHN W. NEGELE

PHYSICS 435: QUANTUM MECHANICS
LECTURE 10: THE HARMONIC OSCILLATOR
PROFESSOR JOHN W. NEGELE

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CARACTERIZACION Y ESTUDIO ELECTROQUIMICO EN DISOLUCION
ACUOSA DE LOS CIS-TRIOXO-COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON LIGANDOS
AMINOCARBOXILICOS. RELEVANCIA DE SUS DERIVADOS
SULFOSUSTITUIDOS COMO COMPUESTOS MODELO DEL COFACTOR-
MOLIBDENO.

Memoria que para optar al grado de
Doctor en Química presenta D. Antonio
Doménech Carbó.



UMI Number: U603126

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

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

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



UMI U603126

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

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



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

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

1951

REPORT OF THE
COMMISSION ON THE ORGANIZATION
OF THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY
AND THE DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES

1951

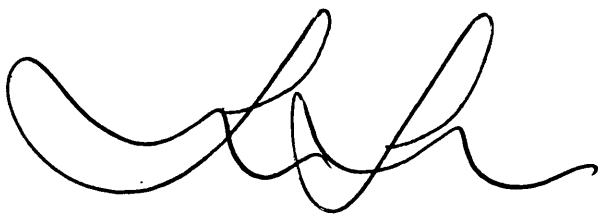
R: 18679717

R5403

ANTONIO CERVILLA AVALOS, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia

CERTIFICO:

Que la presente Tesis Doctoral ha sido realizada bajo mi dirección en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de esta facultad y que he revisado el presente ejemplar.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end, positioned above a solid horizontal line.

Burjasot, Noviembre de 1989.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a D. Antonio Cervilla Avalos por su dedicación e interés en la dirección del presente trabajo que, al igual que su constante apoyo material y moral, han resultado decisivos para la realización del mismo.

Asimismo deseo hacer constar de forma muy especial la importante aportación debida a la colaboración y aliento de D^a Elisa Llopis Jover y D. José Antonio Ramírez Belenguer, así como los valiosos consejos y sugerencias que han prestado D. Enrique García-España, D. Francisco Vicente Pedrós y D. Juan Soto.

Finalmente, agradecer a todas las personas de una u otra forma vinculadas al Departamento de Química Inorgánica que me han prestado asimismo su colaboración y apoyo.

A mis padres y hermana.

A Elena.

1981

INDICE.

INDICE.

I. INTRODUCCION GENERAL.

I-1.	IMPORTANCIA BIOQUIMICA DEL MOLIBDENO	1.
I-2.	CARACTERISTICAS GENERALES DE LA QUIMICA DE COORDINACION DEL MOLIBDENO	6.
I-3.	COMPLEJOS DE MOLIBDENO(VI) CON LIGANDOS HIDROXICARBOXILICOS	15.
I-4.	CARACTERISTICAS ACTUALES DE LOS SISTE- MAS MODELO	23.
I-5.	COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON LIGANDOS AMINOPOLICARBOXILICOS	32.

II. COMPLEJOS DE Mo(VI) CON ACIDO ASPARTICO.

II-1.	ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	41.
II-2.	ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL SISTEMA Mo(VI)-ACIDO ASPARTICO.	
II-2-1.	Aspectos generales del estudio de los equilibrios de formación de especies complejas en disolución	46.
II-2-2.	Análisis potenciométrico.	
II-2-2-a.	Generalidades	50.
II-2-2-b.	Experimental	52.
II-2-2-c.	Diagramas de distribución	54.
II-2-3.	Estudio potenciométrico de los equilibrios de adición protónica del ácido aspártico	56.

II-2-4. Estudio potenciométrico de los equilibrios de condensación del molibdeno	61.
II-2-5. Estudio potenciométrico del sistema molibdeno-ácido aspártico	67.
II-3. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA MOLIBDENO-ACIDO ASPARTICO.	
II-3-1. Confirmación de la existencia de especies complejas.	
II-3-1-a. Introducción	74.
II-3-1-b. Procedimiento experimental	75.
II-3-1-c. Resultados y discusión	76.
II-3-2. Estequiometria de las especies complejas formadas.	
II-3-2-a. Consideraciones preliminares	80.
II-3-2-b. Estequiometria y constante de estabilidad del complejo I	83.
II-3-2-c. Estequiometria y constante de estabilidad del complejo II	93.
II-3-3. Equilibrio de formación y grado de condensación del complejo I.	
II-3-3-a. Introducción	103.
II-3-3-b. Aplicación del método de Viostat al equilibrio de formación del complejo I	104.
II-4. ANALISIS DE RESULTADOS.	
II-4-1 Comparación de los valores de las constantes de formación determinadas por diferentes procedimientos	109.

II-4-2. Comparación con los complejos formados por el molibdeno con otros ligandos aminopolicarboxilicos	112.
II-4-3. Esquema general de los equilibrios de formación e interconversión	115.
II-4-4. Consideraciones de orden estructural	118.

III. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SISTEMA MOLIBDENO-ACIDO ASPARTICO.

III-1. INTRODUCCION.

III-1-1. Consideraciones generales.

III-1-1-a. Antecedentes	121.
-------------------------------	------

III-1-1-b. Experimental	125.
-------------------------------	------

III-2. RESULTADOS Y DISCUSION.

III-2-1. Experiencias ciclovoltamperométricas y polarográficas	127.
--	------

III-2-2. Experiencias a temperatura variable	145.
--	------

III-2-3. Experiencias culombimétricas	151.
---	------

III-2-4. Caracterización del sistema Mo(V)-ácido aspártico	154.
--	------

III-2-5. Respuesta ciclovoltamperométrica y polarográfica de las disoluciones de Mo(V)-ácido aspártico	157.
--	------

III-3. DISCUSION DE LOS PROCESOS ELECTROQUIMICOS	171.
--	------

IV. PREPARACION Y ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS COMPLEJOS DE Mo(VI) CON LOS ACIDOS IMINODIACETICO Y 2-METIL-MERCAPTOETIL-IMINODIACETICO.

IV-1. PLANTEAMIENTO GENERAL181.

IV-2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE Mo(VI) CON LOS ACIDOS IMINODIACETICO Y 2-METIL-MERCAPTOETIL-IMINODIACETICO.

IV-2-1. Preparación de los complejos Mo(VI)-TIDA y Mo(VI)-IDA183.

IV-2-2. Caracterización estructural mediante RMN185.

IV-3. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS SISTEMAS MOLIBDENO-IDA Y MOLIBDENO-TIDA.

IV-3-1. Experimental192.

IV-3-2. Resultados ciclovoltamperométricos y polarográficos193.

IV-3-3. Estudio del sistema Mo(V)-IDA205.

IV-3-4. Respuesta electroquímica en metanol212.

IV-3-5. Consideraciones en torno a la electroquímica de los complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos215.

V. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON LIGANDOS AMINOPOLICARBOXILICOS CONTENIENDO GRUPOS SULFO TERMINALES.

V-1. PLANTEAMIENTO GENERAL.

V-1-1. Antecedentes219.

V-1-2. Objetivos222.

V-2. SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.

V-2-1. Síntesis de los compuestos	225.
V-2-2. Caracterización estructural mediante RMN	226.
V-3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS SISTEMAS Mo-IDA Y MO-TIDA.	
V-3-1. Introducción	245.
V-3-2. Comportamiento electroquímico en disolución acuosa	246.
V-3-3. Discusión de los procesos electroquímicos	267.
V-3-4. Comportamiento electroquímico en metanol	275.
V-3-5. Consideraciones acerca de la electroquímica de los complejos sulfosustituídos de molibdeno	277.
V-4. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON LA TRIFENILFOSFINA DE LOS COMPLEJOS SULFOSUSTITUIDOS DE MOLIBDENO-IDA Y MOLIBDENO-TIDA.	
V-4-1. Introducción	287.
V-4-2. Seguimiento de la reacción de los complejos Mo-IDA y Mo-TIDA con la trifenilfosfina en disolución metanólica	290.
V-4-2-a. Seguimiento por ^1H y ^{31}P RMN	291.
V-4-2-b. Aislamiento y caracterización del sulfuro de fosfina	294.
V-4-2-c. Seguimiento por espectrofotometría V-UV	296.
V-4-2-d. Seguimiento ciclovoltamperométrico	300.
V-4-3. Seguimiento de la reacción en DMSO	300.

V-4-4. Estudio cinético *ab initio* de la reacción entre la trifenilfosfina y los derivados sulfosustituídos de los complejos de molibdeno con IDA y TIDA306.

VI. CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES314.

VII. BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA324.

VII. APENDICES.

APENDICE I. REGISTRO, CONTROL Y ANALISIS ESTADISTICO DE LOS DATOS POTENCIOMETRICOS347.

APENDICE II. DATOS POTENCIOMETRICOS354.

APENDICE III. GENERALIZACION DEL METODO DE ASMUS362.

APENDICE IV. METODO GENERALIZADO DE RAZONES MOLARES364.

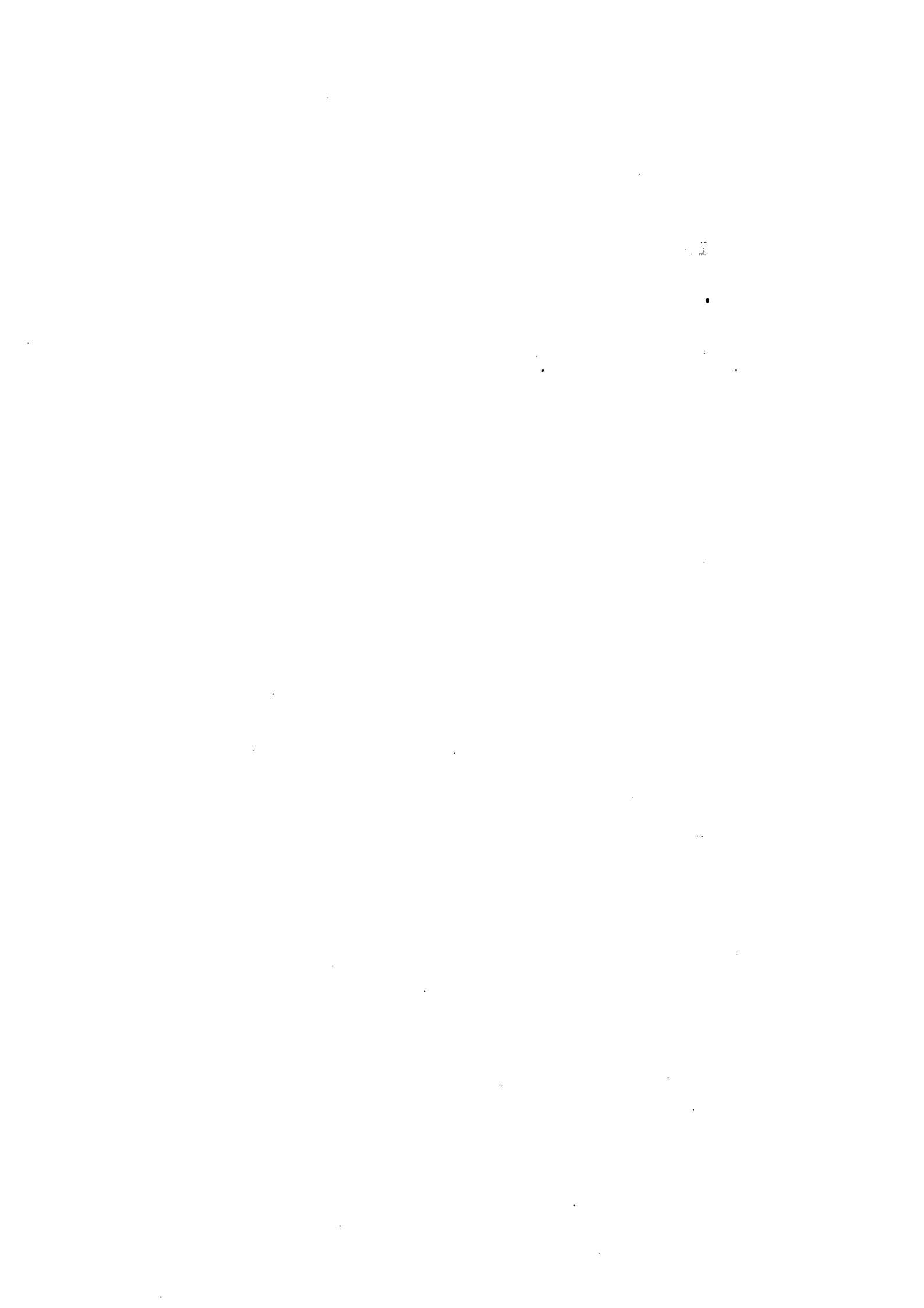
APENDICE V. GENERALIDADES SOBRE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS UTILIZADOS366.

APENDICE VI. UN MODELO PARA LA CINETICA DE LA REACCION ENTRE LA TRIFENILFOSFINA Y LOS COMPLEJOS SULFOSUSTITUIDOS DE MOLIBDENO CON IDA Y TIDA380.

APENDICE VII. DETALLES EXPERIMENTALES383.

I. INTRODUCCION GENERAL.

.



I-1. IMPORTANCIA BIOQUIMICA DEL MOLIBDENO.

El molibdeno es, a la luz de los conocimientos actuales, el único elemento de la segunda serie de transición que resulta esencial para los seres vivos (1), habiéndose reconocido como micronutriente indispensable para diferentes organismos unicelulares (2), vegetales (3) y animales (4), incluido el hombre (5). El molibdeno participa en los ciclos metabólicos por su incorporación a los centros activos de una serie de enzimas que catalizan importantes procesos bioquímicos de oxidorreducción, incluyendo, entre otros, la nitrogenasa (6)(7)(8), nitrato reductasa (9)(10)(11)(12), xantina oxidasa/ deshidrogenasa (13)(14)(15), aldehído oxidasa (16)(17) sulfito oxidasa (18)(19) y formiato deshidrogenasa (19).

La nitrogenasa y la nitrato reductasa intervienen directamente en el ciclo del nitrógeno en los vegetales, catalizando la primera de ellas la reducción de dinitrógeno a amoníaco y, la segunda, la reducción de los iones nitrato a iones nitrito. Por su parte, la xantina oxidasa/deshidrogenasa, la aldehído oxidasa y la sulfito oxidasa se encuentran involucradas en los ciclos metabólicos de los mamíferos, actuando como catalizadores de la interconversión entre xantina y ácido úrico, de la oxidación de aldehídos a ácidos carboxílicos y de la oxidación de iones sulfito a iones sulfato, respectivamente. Finalmente, la formiato

deshidrogenasa cataliza la oxidación del ácido fórmico a dióxido de carbono (20)(21)(22).

Diferentes evidencias de tipo bioquímico (22)(23) sugieren que los enzimas de molibdeno poseen dos tipos de centros activos. La nitrogenasa contiene molibdeno en un cofactor que incluye hierro y azufre en proporciones estequiométricas asociados a aquel; es el denominado "cofactor hierro-molibdeno". A su vez, los restantes enzimas poseen molibdeno ligado a un componente de tipo proteínico de forma que el metal se halla en un entorno estructuralmente distinto al que posee en la nitrogenasa (23)(24) y que ha sido denominado "cofactor molibdeno".

El reconocimiento de la importancia biológica de las reacciones químicas catalizadas por los enzimas de molibdeno y, en particular, de la decisiva intervención del metal en los mismos, ha motivado la proliferación de estudios destinados tanto al intento de aislamiento y caracterización de los enzimas nativos como a la obtención de compuestos modelo, capaces de reproducir la estructura y reactividad de aquellos. Sin embargo, nuestro conocimiento actual de los molibdoenzimas es todavía sumamente incompleto, de tal manera que tanto el entorno de coordinación inmediato del molibdeno en ellos, los estados de oxidación del metal en las formas oxidada y reducida del biocatalizador y en sus eventuales compuestos intermedios, así como el mecanismo de reacción que conduce dichas reacciones enzimáticas no han sido completamente aclarados (25)(26). Es por ello que se

han llevado a cabo, especialmente en las dos últimas décadas, numerosos estudios dedicados a la elucidación estructural, descripción de los equilibrios de formación e interconversión, respuesta electroquímica y caracterización de la reactividad frente a sustratos orgánicos de compuestos de coordinación del molibdeno en sus diferentes estados de oxidación, con la aspiración, ya reseñada, de modelizar el comportamiento químico de los molibdoenzimas.

Por otra parte, el reciente desarrollo de nuevas técnicas instrumentales, muy en especial de la resonancia paramagnética de spin electrónico (RPE), espectroscopia ampliada de rayos X (XAS) y espectroscopia extendida de estructura fina de rayos X (EXAFS) (26), ha permitido, en su aplicación a los enzimas nativos, la obtención de una mayor información sobre la naturaleza del entorno local del molibdeno en los mismos y, consecuentemente, una fijación más estricta de los requisitos a cumplir por los compuestos modelo.

En este contexto resulta evidente la importancia que adquiere la química de coordinación del molibdeno, dentro de la cual ha recibido una atención preponderante la que afecta al estado de oxidación +6 del metal, habida cuenta de que éste es asimilado por los organismos vivos en dicho estado de oxidación y que es el que muestra, presumiblemente, en los enzimas nativos.

A este panorama general hay que añadir que el wolframio, cuya química de coordinación presenta profundas seme-

janzas con la del molibdeno es, de hecho, capaz de sustituir a éste en los enzimas y metaloproteínas pero carece de actividad catalítica, actuando como inhibidor efectivo de la misma (27)(28)(29). Por esta razón, el estudio de los compuestos de coordinación del wolframio posee asimismo un elevado interés en orden a establecer las diferencias específicas que determinan el distinto comportamiento bioquímico de ambos elementos, atribuible, en principio, a la mayor dificultad ofrecida por el wolframio a reducirse desde el estado de oxidación +6 a sus estados de oxidación inferiores (30).

Bajo esta perspectiva, el estudio electroquímico de los enzimas nativos abona la idea de que los compuestos modelo deben poseer potenciales de reducción bajos a fin de poder actuar como reactivos eficaces frente a los sustratos orgánicos. En este sentido, se ha venido prestando una especial atención a los complejos formados por el molibdeno y el wolframio con ligandos orgánicos que poseen átomos dadores susceptibles de ofrecer policoordinación al metal. En particular, el estudio de las especies complejas formadas con ligandos polihidroxílicos, policarboxílicos y polihidroxicarboxílicos ha sido objeto de una línea de investigación desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia que ha permitido determinar la existencia de unos patrones estructurales comunes y de un esquema general rector de sus equilibrios de formación e interconversión en disolución acuosa que

implican la existencia de complejos mononucleares y dinucleares respecto al metal. Sin embargo, los complejos más estables son dímeros y exhiben potenciales de reducción relativamente elevados, lo que, si tenemos en cuenta la reciente caracterización del entorno de coordinación del molibdeno en las molibdooxidasas/deshidrogenasas como mononuclear (29), sugiere la conveniencia de extender a otros tipos de ligandos el estudio sistemático de los compuestos de coordinación del molibdeno. El presente trabajo se ha dirigido, dentro de la mencionada línea de investigación, al estudio de los complejos formados por el molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos.

Llegados a este punto, resulta obligado realizar una rápida revisión de los aspectos más relevantes de la química de coordinación del molibdeno.

I-2. CARACTERISTICAS GENERALES DE LA QUIMICA DE COORDINACION DEL MOLIBDENO.

La química de coordinación del molibdeno, al igual que la del wolframio, con el que presenta importantes analogías, se caracteriza por la variedad de estados de oxidación y estereoquímicas, por lo que puede considerarse como una de las más complicadas entre las de los metales de transición (30).

El molibdeno se presenta habitualmente en su estado de oxidación +6, siendo característica la formación de oxoaniones tetraédricos, MoO_4^{2-} , iones molibdato, cuyas sales alcalinas son solubles en agua. Los iones molibdato son estables en medios alcalino y neutro, pero, para valores moderadamente bajos del pH se forman polianiones complejos cuya naturaleza parece depender en alguna medida de las condiciones experimentales aunque poseen como característica estructural común la coordinación octaédrica del metal (31). Para ellos se han propuesto diferentes grados de condensación y estequiometrías, si bien las especies más estables son los iones heptamolibdato (o paramolibdato), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, y octamolibdato, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, cuya formación a partir de iones molibdato puede representarse por:



De esta manera, la formación de compuestos de coordinación del molibdeno en disolución acuosa se realizará en

competencia con las reacciones de condensación del metal, cuya incidencia aumenta al disminuir el pH del medio.

Los procesos de condensación reseñados pueden considerarse como exponentes de una de las características básicas de la química del molibdeno que es su acusada afinidad con respecto al oxígeno ya que, de hecho, su química de coordinación está dominada por la presencia de átomos de oxígeno unidos al metal, bien como grupos oxo terminales, bien formando puentes metal-oxígeno-metal, y presentando, casi invariablemente, entornos de coordinación octaédricos (31)(32)(33)(34).

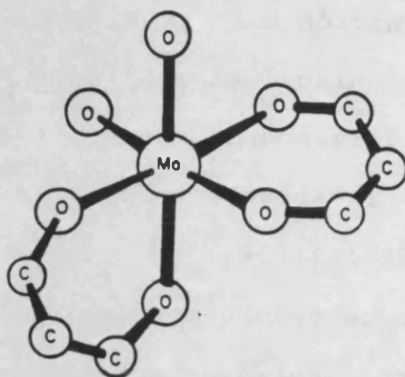
Se conocen un buen número de complejos de Mo(VI) con ligandos orgánicos polidentados caracterizados por la presentación de cores oxometálicos específicos, bien mono-nucleares, bien dinucleares respecto al metal, basados, como ya hemos indicado, en la adopción por éste de un entorno de coordinación octaédrico. Es por ello que una primera clasificación de los complejos de molibdeno puede hacerse de acuerdo con los tipos de cores oxometálicos básicos; eventualmente, los grupos oxo pueden ser sustituidos por grupos hidroxilo o incluso por grupos aquo. De acuerdo con este criterio podemos citar:

a) *Complejos que presentan la unidad MoO_2^{2+} .*

Aparece, entre otros, en los complejos $MoO_2(acac)_2$ ($acac=acetilacetato$) (35)(36), $MoO_2(oxina)_2$ ($oxina=8-hidroxiquinoleína$) (37), $MoO_2(Et_2dte)_2$ ($Et_2dte=diethyl-$

ditiocarbamato) (38), caracterizados cristalográficamente y que presentan dos grupos oxo terminales en posiciones cis (Figura I-2-1).

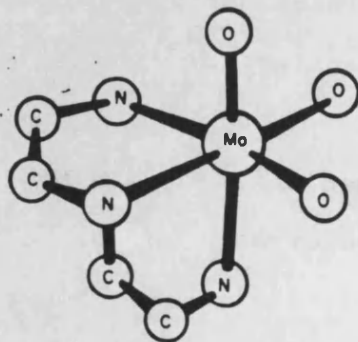
Figura I-2-1. Estructura del complejo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$.



b) Complejos que presentan la unidad MoO_3 .

Poseen tres grupos oxo terminales mutuamente en posiciones cis; entre otros podemos citar las especies $\text{MoO}_3(\text{dien})$ (dien =dietilentriamina) (39), entre otros (Figura I-2-2).

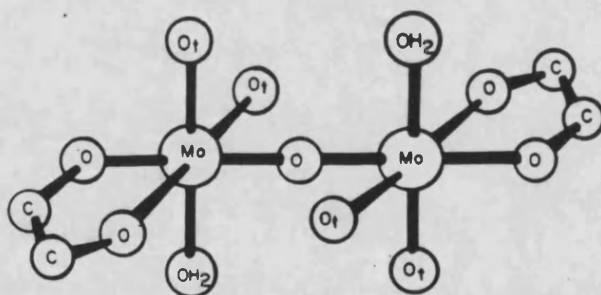
Figura I-2-2. Estructura del complejo $\text{MoO}_3(\text{dien})$.



c) Complejos que presentan la unidad $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$.

Caracterizada por un puente Mo-O-Mo lineal o casi lineal que aparece en posición cis con respecto a los átomos de oxígeno terminales unidos a cada centro metálico; el ejemplo típico es el complejo $\text{K}_2(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{oxal})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ (40), que presenta un grupo aquo unido directamente a cada átomo de molibdeno (Figura I-2-3).

Figura I-2-3. Estructura de la especie compleja $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{oxal})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$.



También se han descrito complejos que presentan la unidad Mo_2O_6 , correspondiente a un puente dioxo entre los dos átomos metálicos; se han descrito las especies $(\text{Co}(\text{en})_3)(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{oxal})_2) \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$ (41) y $(\text{Co}(\text{en})_3)(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{malon})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (42) (malon=ácido malónico) que presentan un doble puente oxo-hidroxo, formalmente asignable a la unidad Mo_2O_6 .

La acusada tendencia a la disposición cis de los grupos oxo terminales unidos al centro metálico en los compuestos

de coordinación de molibdeno puede interpretarse en términos de la máxima utilización de los orbitales d-pi aceptores del metal por los grupos oxo, fuertemente p- π dadores (40) capaces de formar compuestos estables.

Si nos referimos a los ligandos, predominan los que poseen oxígeno, nitrógeno y/o azufre como átomos dadores, pudiéndose agrupar (32) en:

a) *Ligandos que poseen átomos de oxígeno dadores:*

Ligandos que poseen grupos hidroxilo alcohólicos o carboxílicos, así los polioles como manitol y sorbitol, poliácidos como el óxálico, y malónico, o polihidroxiácidos como tartárico, cítrico o málico. Asimismo podríamos incluir los ligandos como la acetilacetona, con dos grupos cetónicos, aquí en posición beta, capaces de coordinarse con el molibdeno para formar el dioxo-diacetilacetato del metal, ya reseñado.

b) *Ligandos que poseen átomos de nitrógeno dadores:*

Ligandos con grupos amino como la etilendiamina, dietilentriamina (39) o ligandos de tipo 2,2'-dipiridilo (43).

c) *Ligandos que poseen átomos dadores de oxígeno, nitrógeno y/o azufre:*

Se han descrito complejos formados con ligandos que poseen grupos hidroxílicos y grupos amino y/o tiol, así, los ácidos aminopolicarboxílicos como el iminodiacético (IDA)

(44) y el nitrilotriacético (NTA) (45) o el etilendiaminotetraacético (EDTA) (46); también ligandos como la oxina (37), la cisteína (cis) (47) o los N,N-dialquilditiocarbamatos (38)(48).

d) *Ligandos tipo base de Schiff:*

Que incluyen ligandos tridentados derivados del salicilaldehído y de polimetilendiaminas (49)(50)(51)(52), ligandos aromáticos con grupos tiolato-tioéter (53) grupos aminotiol y otros (54)(55)(56)(57)(58)(59).

Por su parte, la química de coordinación del Mo(V) ha sido también extensamente estudiada y se encuentra regida, asimismo, por la estabilidad de los grupos oxo unidos al metal. Sin embargo, en este caso predomina marcadamente la tendencia a la formación de especies dinucleares con formación de puentes di- μ -oxo. Las unidades oxometálicas más representativas son:

a) *Unidad MoO³⁺:*

Presente en los complejos K₂MoOBr₅ (60), MoOCl(SP(Ph)₃), MoOCl₃(OP(N(CH₃)₂)₃)₂ (61), (Ph₄As)(MoOBr₄(H₂O)) (62), entre otros.

b) *Unidad Mo₂O₃⁴⁺:*

Que posee un puente lineal molibdeno-oxígeno-molibdeno, así por ejemplo, Mo₂O₃(Etxan)₄ (Etxan=etilxantato) (63) y

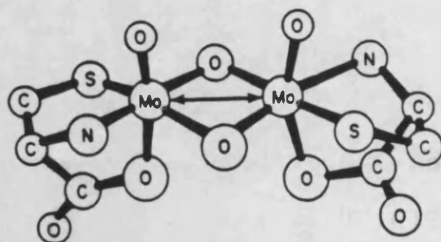


$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{Etdtp})_4$ (Et_2dtp =dietilditiofosfato) (64) y $\text{Mo}_2\text{O}_3((i\text{-C}_3\text{H}_8)_2\text{dtc})_4$ (48). El core $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ puede caracterizarse por la exhibición de una banda de absorción típica a 525 nm en la región visible del espectro electromagnético, responsable de la usual coloración púrpura de los complejos que poseen esta unidad oxometalica (34).

c) *Unidad $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$:*

Con un doble puente oxo entre los átomos metálicos, presente en numerosos complejos, entre ellos $\text{Ba}(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{oxal})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ (40), $\text{K}_2(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{oxal})_2(\text{H}_2\text{O})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (65), $\text{Na}_2(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cis})_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (66), $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{his})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (his =histidina) (67) o $\text{Mo}_2\text{O}_4((i\text{-C}_3\text{H}_8)_2\text{dtc})_2$ (68). La Figura I-2-4 muestra un ejemplo típico de esta unidad estructural.

Figura I-2-4. Estructura de la especie compleja $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cis})_2^{2-}$.



La química de coordinación de los estados de oxidación inferiores del molibdeno es mucho menos conocida que las anteriores, si bien suscita un creciente interés por su

posible implicación en los ciclos bioquímicos. Actualmente se han preparado un buen número de complejos de Mo(IV), Mo(III) e incluso de Mo(II). En particular, el Mo(IV) forma complejos monómeros de índices de coordinación 5, 6, 7 y 8 entre los que se encuentran especies sin grupos oxo, como $K_2(MoCl_6)$ (69), $K_4(Mo(CN)_8) \cdot 2H_2O$ (70) y también complejos que pueden presentar un grupo oxo unido directamente al metal, como por ejemplo $MoO(Etdtc)_2$ y $MoO(oxina)_2$ (71). Sin embargo, la existencia de oxoiones de Mo(IV) en disolución acuosa está sujeta a controversia, habiéndose propuesto bien la dismutación en especies de Mo(V) y Mo(III), bien la existencia de especies monómeras $MoO(H_2O)_5^{2+}$ (72) o dimeras $Mo_2O_2(H_2O)_8^{4+}$ (73) que poseerían un puente di- μ -oxo. Una estructura similar ha sido también propuesta para las oxoespecies de Mo(III) en disolución acuosa, formulándose el dímero $(Mo_2(OH)_2(H_2O)_8)^{4+}$ (74), probablemente coexistente con el hexaaquocomplejo $Mo(H_2O)_6^{3+}$ (75)(76). También se ha propuesto la unidad dioxometálica para el complejo de Mo(III) formulado como $(Mo_2O_2(EDTA)(H_2O)_2)^{2-}$ (77)(78), obtenido por vía electrosintética a partir del complejo de Mo(V) $(Mo_2O_4(EDTA))^{2-}$ (55). Ejemplos de complejos mononucleares de Mo(III) son los K_3MoO_6 (79), $K_3Mo(NCS)_6$ y $(NH_4)_3(Mo(NCS)_6) \cdot 4H_2O$ (80).

También debemos señalar que se ha propuesto la existencia de especies complejas con valencia mixta (81)(82), habiéndose formulado el complejo $(Mo_2O_4(gli)_2(H_2O)_2)$

(gli=glicinato) que correspondería a una especie dímera $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ con un doble puente oxo (83). Igualmente se han propuesto especies complejas dímeras de este tipo con ligandos derivados de la oxina (84) y triaminas cíclicas (85), cisteína y derivados (86) y ditiocarbamatos y ditiiofosfinatos (87), a partir de estudios electroquímicos en disolventes no acuosos. Estos compuestos podrían tener alguna importancia en el análisis de los procesos enzimáticos, ya que las señales de EPR observadas en los biocatalizadores de molibdeno, atribuibles inicialmente a especies monómeras de $\text{Mo}(\text{V})$ -los complejos dinucleares de $\text{Mo}(\text{V})$ son EPR-inactivos-, podrían interpretarse en términos de formas dímeras de $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ o incluso $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{Mo}^{\text{V}}$ (34)(88).

Finalmente, conviene insistir en el carácter oxofílico del molibdeno que marca profundamente la química de coordinación de este elemento, muy en especial en sus estados de oxidación superiores (+6, +5, +4) en los que aparecen grupos oxo terminales y puentes mono- y di-oxometálicos. Estos grupos pueden ser eventualmente sustituidos por grupos hidroxilo terminales e incluso puente y también por grupos aquo; como comentaremos posteriormente, la protonación de los grupos oxo está directamente asociada a los procesos de oxidorreducción electroquímica de los complejos de molibdeno y puede intervenir, previsiblemente, en los procesos bioquímicos de los enzimas de molibdeno (89).

I-3. COMPLEJOS DE MOLIBDENO(VI) CON LIGANDOS HIDROXI-CARBOXILICOS.

Es un hecho bien establecido que tanto el wolframio como el molibdeno forman compuestos de coordinación estables con ligandos hidroxycarboxilicos como polioles, poliácidos y polihidroxiácidos (90); de ahí que este tipo de compuestos recibiera una temprana atención en la investigación acerca del comportamiento químico de estos elementos (91)(92)(93).

Sin embargo, el estudio de las especies complejas formadas en disolución acuosa entre el molibdeno y los ligandos orgánicos hidroxycarbóxicos presenta una gran dificultad debido a la competencia entre los equilibrios de formación de complejos con los equilibrios de condensación del metal, dando lugar con ello a una literatura relativamente abundante pero con frecuencia confusa y contradictoria. En particular, la determinación inequívoca de la estequiometría y grado de condensación de las especies complejas formadas ha sido un problema largamente debatido (94)(95)(96)(97)(98) ante la incapacidad de los métodos tradicionales para su resolución.

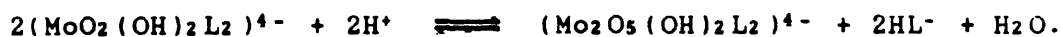
A lo largo de los últimos años se ha venido desarrollando en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia una línea de investigación centrada en el estudio del grado de condensación, estequiometría, equilibrios de formación e interconversión y caracterización estructural de los complejos de molibdeno y wolframio con

ligandos polihidroxicos, policarboxilicos y polihidroxicarboxilicos que ha llevado al esclarecimiento de sus características estructurales y a la definición de esquemas generales rectores de sus equilibrios de formación e interconversión en disolución acuosa.

Los resultados experimentales han permitido concluir que los diácidos y alfa-hidroxiácidos como los ácidos oxálico (41), malónico (99), tartárico (100), málico (101)(102) y láctico (103), pueden llegar a formar tres especies complejas en disolución cuya estabilidad relativa depende directamente del pH del medio. En una primera etapa, los iones molibdato (o wolframato) reaccionan con el ligando dianiónico con captación de dos hidrogeniones originando un complejo de estequiometría 1:2 metal:ligando, lo que podemos representar mediante la ecuación:



Al aumentar la acidez del medio, se produce una especie compleja dinuclear de estequiometría 2:2 metal:ligando, que requiere para su formación el aporte de dos hidrogeniones según:



Finalmente, a valores inferiores del pH tiene lugar la formación de una segunda especie dímera, igualmente de estequiometría 2:2 metal:ligando de acuerdo con el proceso:



Esta reacción de interconversión requiere la adición de un equivalente de hidrogeniones, por lo que podría

considerarse como una simple protonación (96)(97)(98). Sin embargo, el aislamiento de algunas especies en estado sólido, como por ejemplo las formuladas como $(\text{Co}(\text{en})_3)_4(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{Co}(\text{en})_3)(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (41) ha permitido corroborar, a partir del estudio de sus correspondientes espectros IR, la existencia de importantes diferencias estructurales, de forma que la primera especie compleja presenta un puente oxometálico simple, de acuerdo con la descripción de Cotton et al. (40) del complejo $\text{K}_2(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$, mientras que la segunda, estable a valores de pH más bajos, posee un doble puente oxo-hidroxo, en concordancia con los resultados de Porai-Koshits et al. (42) para el complejo homólogo formado por el molibdeno con el ácido málico.

Por otra parte, la ausencia de complejos con ligandos potencialmente monodentados como el etanol o el ácido acético sugiere que son necesarios al menos dos grupos hidroxílicos para que tenga lugar la formación de compuestos de coordinación. Además, la formación de la especie de estequiometría 1:2 metal:ligando requiere la coordinación por un hidroxilo carboxílico y un grupo alcohólico adyacente como indica el análisis de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN y confirma la ausencia de dicha especie en el caso del ácido malónico (99).

Podemos generalizar los resultados obtenidos para los complejos de wolframio y molibdeno con estos ligandos indicando:



a) La principal variable que determina la formación de las diferentes especies complejas en disolución acuosa es el pH de la misma, con independencia del reactivo (metal o ligando) que se encuentre en exceso.

b) Los únicos complejos estables son especies mononucleares de estequiometría 1:2 metal:ligando y dos especies dinucleares de estequiometría 2:2 metal:ligando, citadas en orden de estabilidad creciente al disminuir el pH del medio.

c) La especie monómera, cuya formación requiere de la adición de dos equivalentes de protones, posee una estructura de tipo cis-dioxo, mientras que los complejos dinucleares formados a pH más ácido poseen estructuras puente, respectivamente oxo sencillo y doble oxo-hidroxo.

d) La formación de las especies de estequiometría 1:2 metal:ligando exige, como requisito indispensable, la presencia de dos grupos hidroxilo mutuamente en posiciones alfa.

No obstante este comportamiento general, el ácido málico se ha revelado como un ligando mucho más versátil que los restantes, habiéndose comprobado, a partir de medidas polarimétricas y espectrofotométricas, la formación de complejos diferentes en exceso de ligando y en exceso de metal, tanto con el wolframio como con el molibdeno. Así, en exceso de ligando, tanto el sistema wolframio-ácido málico como el molibdeno-ácido málico siguen el esquema general anteriormente desarrollado, pero, en exceso de metal, se

forman complejos diferentes (101)(102)(104). En efecto, en exceso de ligando el molibdeno forma con el ácido málico los complejos $(\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2)^{4-}$, estable a pH ligeramente básico, caracterizado cristalográficamente como $\text{Cs}_2(\text{MoO}_2(\text{mal})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (105), $(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2)$ y $(\text{Mo}_2\text{O}_5\text{H}(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2)$, estables a valores del pH progresivamente menores. Sin embargo, en exceso de metal se forman tres especies complejas diferentes, dos de ellas monómeras de estequiometría 1:1 metal:ligando, formuladas como $(\text{MoO}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5))$ y $(\text{MoO}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5))$, respectivamente cuya máxima estabilidad se sitúa a valores del pH ligeramente básicos y ligeramente ácidos, respectivamente. La tercera especie compleja, estable a pH ácido, parece ser tetranuclear, con estequiometría 4:2 metal:ligando, formulado como $((\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2)^{4-}$, lo que está de acuerdo con la caracterización cristalográfica de los complejos $(\text{NH}_4)_4((\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (42) y $(\text{NH}_4)_4((\text{MoO}_2)_2\text{O}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (106). En este caso, el ligando actúa como tricoordinado, uniéndose al metal por el grupo alcoholico y ambos grupos carboxilo, actuando el carboxilo en beta como puente entre dos unidades dinucleares de molibdeno.

El estudio por ^1H y ^{13}C RMN de estas especies complejas ha puesto inequívocamente de manifiesto que la coordinación del metal se realiza únicamente por el grupo alcoholico y uno de los grupos carboxilo tanto en los complejos formados en exceso de ligando como en los formados en exceso de metal. Además el estudio en profundidad de los acoplamientos

hidrógeno-carbono a través de dos y tres enlaces confirma que en exceso de metal la coordinación tiene lugar a través del carboxilo situado en posición alfa respecto al grupo alcohólico, mientras que, en exceso de ligando, la coordinación tiene lugar por el grupo carboxilo beta-posicionado.

Por su parte, el sistema wolframio-ácido málico exhibe un comportamiento diferente en exceso de metal, habiéndose comprobado la existencia de cuatro especies complejas, una de ellas monómera de estequiometría 1:1 metal ligando y las tres restantes dimeras de estequiometría 2:2 metal:ligando, hecho que posee un gran interés, ya que supone una comportamiento diferencial entre wolframio y molibdeno (104).

Por otra parte, ambos metales forman complejos estables con polialcoholes, habiéndose estudiado, entre otros ligandos, el sorbitol y el manitol (107)(108)(109). Las conclusiones obtenidas para estos sistemas ratifican la adopción de esquemas comunes de formación e interconversión y confirman que el pH es la variable que controla básicamente la formación de especies complejas en disolución acuosa.

Los polioles forman complejos de estequiometrías 1:2, 2:1 y 2:2 metal:ligando, citados en el orden en el que adquieren su máxima estabilidad al disminuir el pH del medio, tanto en exceso de metal como en exceso de ligando. la primera de estas especies exhibe bicoordinación por parte de dos grupos alcohólicos adyacentes, mientras que para la

especie de estequiometria 2:1 metal:ligando parece razonable aceptar una estructura binuclear ciclica con un puente oxo no lineal en la que cada átomo metálico se une a dos grupos carboxilo adyacentes de la misma molécula de ligando. Por último, la tercera especie presenta un doble puente oxo-hidroxo y posee una estructura análoga a la descrita en el caso de los complejos con diácidos (107)(108)(109).

Finalmente, el estudio de los complejos formados por wolframio y molibdeno con otros polihidroxiácidos como el cítrico (110)(111), mícico (112) y glucónico (113)(114) revela que tanto los patrones estructurales como los esquemas generales de formación e interconversión pueden derivarse de los estudiados para los complejos formados con ligandos diácidos y polioles, confirmando la viabilidad de la adopción de los anteriores esquemas generales.

En suma, el estudio de los complejos formados por wolframio y molibdeno con ligandos polihidroxicos, policarboxilicos y polihidroxicarboxilicos, pese a su enorme complejidad, ha permitido concluir la existencia de un comportamiento marcadamente homogéneo en cuanto a la estequiometria, grado de condensación, tipo de coordinación y estructuras en los mismos, caracterizadas por la adopción de cores oxometálicos típicos y, en particular, por la presencia de especies dimeras estables a valores del pH moderadamente ácidos. Esta última constatación sugiere la conveniencia de emplear otros tipos de ligandos susceptibles de aportar nueva información acerca del comportamiento

químico de los molibdoenzimas, ya que los más recientes estudios bioquímicos apuntan hacia la presencia de formas monoméricas en los entornos de coordinación del molibdeno en las molibdo-oxidasas /deshidrogenasas (89).

En este sentido, han recibido atención diferentes tipos de ligandos; entre ellos se encuentran los de tipo aminopolicarboxílico, que originan especies complejas estables con wolframio y molibdeno de tipo mononuclear respecto al metal, lo que las convierte, a priori, en posibles compuestos modelo de los biocatalizadores de molibdeno, habida cuenta, además, de que estos ligandos son susceptibles de coordinarse al metal por grupos amino y por grupos hidroxilo carboxílicos, lo que es compatible con los entornos de coordinación del metal en los molibdoenzimas.

Por otra parte, los ligandos aminopolicarboxílicos poseen evidentes semejanzas estructurales con los ligandos hidroxicarboxílicos previamente estudiados, por lo que la investigación de las especies complejas formadas por el molibdeno con aquellos ligandos permite establecer un nexo de continuidad dentro del estudio de la química de coordinación del molibdeno, formalmente enmarcada, por la sustitución de grupos hidroxilo por grupos amino. Previamente a la obligada revisión de los aspectos más importantes de la coordinación del molibdeno por ligandos aminopolicarboxílicos, dedicaremos la sección siguiente a precisar los aspectos más importantes relacionados con la modelización de los molibdoenzimas.

I-4. CARACTERISTICAS ACTUALES DE LOS SISTEMAS MODELO.

La investigación acerca de la naturaleza del entorno de coordinación del molibdeno en los molibdoenzimas ha sufrido un notable impulso en los últimos años ante el desarrollo de técnicas instrumentales como son la resonancia paramagnética de spin electrónico (RPE) (115), espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y espectroscopia extendida de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) (116)(117). De la aplicación de esta última técnica se ha obtenido evidencia directa del entorno de coordinación inmediato del molibdeno en la nitrogenasa (118), sulfito oxidasa (119)(120), xantina oxidasa (121), xantina deshidrogenasa (120), nitrato reductasa (122) y formiato deshidrogenasa (123). Dejando al margen la nitrogenasa, que posee un centro activo diferente, los restantes enzimas de molibdeno muestran unas características comunes que podemos resumir en:

- a) El cofactor molibdeno debe presentar una estructura mono-nuclear respecto al metal (89) en los enzimas nativos; las formas dimeras parecen ser biológicamente irrelevantes.
- b) El molibdeno oscila cíclicamente entre los estados de oxidación +6 y +4 en la reacción con los sustratos seguida de su posterior reactivación (124). Sin embargo, tanto los estudios de EPR (125)(126) como las valoraciones redox (127)(128) indican que también es accesible el estado de oxidación +5, aunque deben descartarse las formas

dinucleares, por ser EPR inactivas (129)(130)(131). También se ha discutido la presencia de Mo(III) en los ciclos enzimáticos (132)(133)(134), pero no parece haber una confirmación directa al respecto.

c) El molibdeno se encuentra coordinado a varios átomos de azufre unidos al grupo proteínico, en número de dos en los casos de la xantina oxidasa/deshidrogenasa, sulfito oxidasa y nitrato reductasa (119)(120)(121)(122).

d) Existe al menos un grupo oxo terminal unido directamente al metal; además, pueden existir grupos sulfo terminales. Estos últimos serían responsables de la reacción de los iones cianuro con la xantina oxidasa, que implica la abstracción de azufre para formar iones sulfocianuro y xantina desulfurada según (135):



e) El número de grupos terminales es una característica específica que permitiría distinguir entre diferentes enzimas. Así, la nitrato reductasa y la sulfito oxidasa contienen un grupo MoO₂ cis-dioxo, mientras que en las formas oxidadas de las hidroxilasas parece más probable una agrupación oxo-sulfo (89); finalmente, en la formiato deshidrogenasa existirían tres grupos oxo terminales (unidad cis-trioxo, MoO₃) (120)(123)(136). La Tabla I-4-1 muestra los entornos de coordinación propuestos para la sulfito oxidasa, xantina oxidasa/deshidrogenasa (tanto el enzima nativo como la forma desulfurada por reacción con cianuros alcalinos) y nitrato reductasa.

Tabla I-4-1. Entornos de coordinación y posibles esquemas de reducción de la sulfito oxidasa y xantina deshidrogenasa activa y desulfurada.

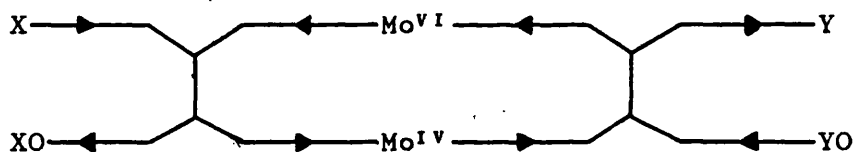
Enzima	Forma oxidada	Forma reducida
Sulfito oxidasa	$(RS)_{2,3}MoO_2$	$(RS)_3MoO(OH)?$
Xantina deshidrogenasa nativa	$(RS)_2MoOS$	$(RS)_2MoO(SH)$
Xantina deshidrogenasa desulfurada	$(RS)_2MoO_2$	$(RS)_{2,3}MoO(OH)$
Nitrato reductasa	$(RS)_{2,3}MoO_2$	$(RS)_{3,4}MoO$

f) En todos los enzimas hay otros heteroátomos, tales como nitrógeno y oxígeno, unidos al metal.

Los molibdooxidasas/deshidrogenasas catalizan procesos en los que tiene lugar, globalmente, la adición o desplazamiento de un átomo de oxígeno sobre una molécula de sustrato, lo que podemos formular esquemáticamente por:



El papel del centro metálico puede representarse mediante un ciclo de oxido-reducción que incluye la actuación del enzima sobre un sustrato X (o XO) y su posterior reactivación por reacción con otro sustrato YO (o Y):

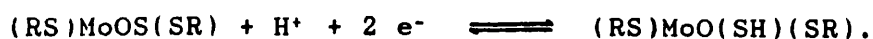


De esta manera, es posible proponer dos mecanismos básicos para describir la participación del centro activo en los procesos enzimáticos: la transferencia de un grupo oxo terminal entre el enzima y el sustrato, esquematizado anteriormente, y un proceso de semirreacción redox con transferencia de electrones e hidrogeniones que supondría formular la semirreacción que afecta al sustrato como:



A la vista de las estructuras propuestas para el centro activo de los enzimas de molibdeno mencionados, sería

posible asignar este segundo esquema de reacción a la xantina oxidasa/deshidrogenasa, según (137):

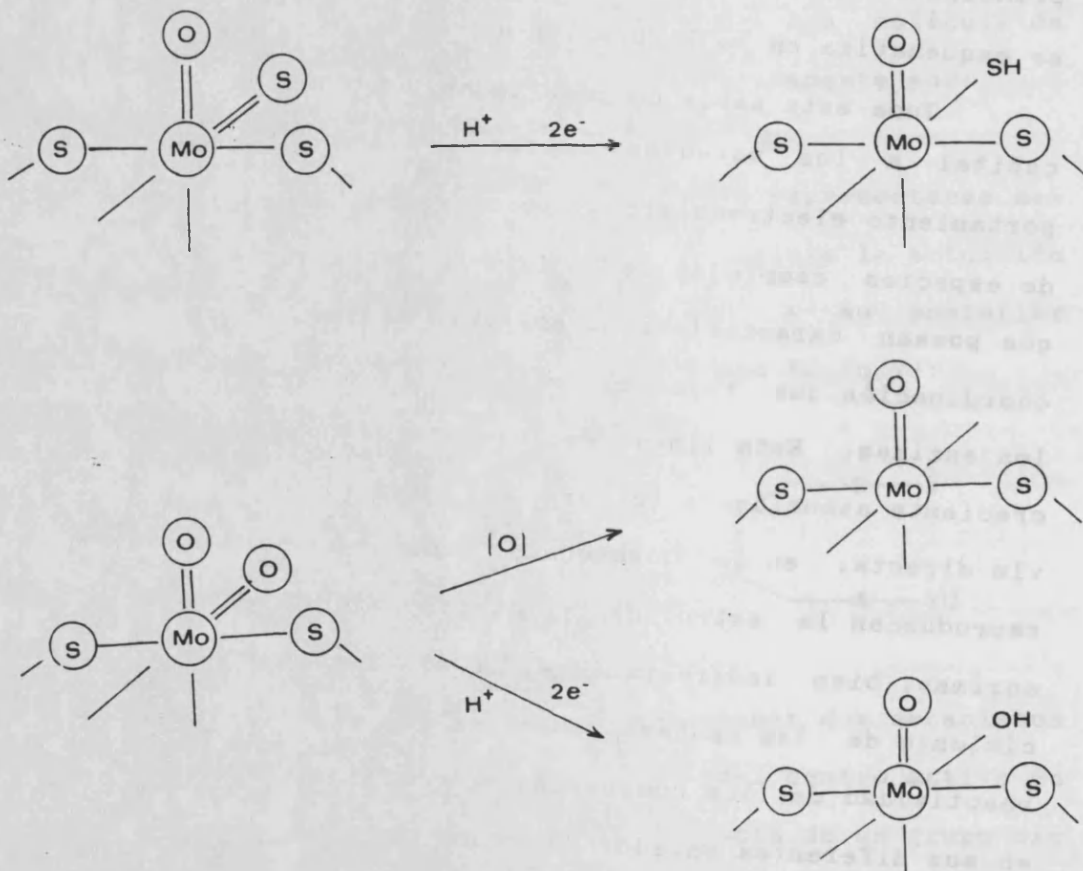


Mientras que la sulfito oxidasa podría utilizar, en principio, cualquiera de los dos esquemas propuestos, como se esquematiza en la Figura 1-4-1.

Toda esta serie de resultados concede una importancia capital a los estudios acerca de la estructura, comportamiento electroquímico y reactividad frente a sustratos, de especies complejas de molibdeno con ligandos orgánicos que posean características análogas a las del entorno de coordinación que rodea al metal en los centros activos de los enzimas. Esta línea de investigación ha conocido una creciente atención a lo largo de los últimos años, bien por vía directa, en la búsqueda de complejos de molibdeno que reproduzcan la estructura y comportamiento químico de los enzimas, bien indirectamente, profundizando en el conocimiento de las pautas generales que rigen la estructura y reactividad de los compuestos de coordinación del molibdeno en sus diferentes estados de oxidación.

Bajo esta doble perspectiva, cabe atribuir una serie de características básicas a cumplimentar por los complejos de molibdeno susceptibles de ser utilizados en la modelización del comportamiento químico de los enzimas de este metal, o, en último término, de aportar alguna información que resulte pertinente en relación al mismo. Podemos citar al respecto:

Figura I-4-1. Entornos de coordinación de las formas oxidada y reducida de la sulfito oxidasa y de la xantina oxidasa consistentes con los estudios por EXAFS.



- a) Los complejos elegidos como posibles modelos de los molibdoenzimas deben ser mononucleares respecto al metal y poseer ligandos dadores semejantes a los que forman el entorno de coordinación del molibdeno en los biocatalizadores.
- b) Estas especies complejas deben poseer grupos oxo y/o sulfo terminales sobre el centro metálico.
- c) Deben ser estables e interconvertibles en sus formas oxidada y reducida.
- d) Deben poseer bajos potenciales de reducción.
- e) Deben ser capaces de llevar a cabo reacciones de oxo-abstracción frente a sustratos orgánicos, bien de tipo biológico, bien con sustratos modelo como las organofosfinas.

En este amplio contexto, se han estudiado complejos de Mo(VI) que poseen el core cis-dioxo, utilizando ligandos que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre dadores, así los ditiocarbamatos (por ejemplo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)$ y $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2)_2$ (138)) han sido extensamente estudiados, habiéndose descrito su síntesis (139)(140)(141), reactividad (142)(143)(144)(145) y electroquímica (87)(146). Asimismo han sido estudiados complejos de este tipo con derivados de la cisteína (147)(148) y con bases de Schiff tridentadas (54)(55)(56) y tetradentadas (49)(50) (51)(52), entre otros.

En un cierto número de casos, se ha conseguido la síntesis de especies complejas capaces de dar reacciones de oxotransferencia frente a organofosfinas en medio no acuoso, produciendo los correspondientes óxidos de fosfina según la reacción (149)(150)(151)(152):



Sin embargo, esta reacción se ve complicada por la aparición de una reacción secundaria entre los complejos de Mo(VI) y de Mo(IV), originando especies complejas dimeras de Mo(V) (149):



La formación de dímeros de Mo(V) es un proceso indeseado, habida cuenta de su escasa significación en los procesos bioquímicos, por lo que su prevención es un objetivo prioritario en las investigaciones llevadas a cabo. De hecho, se ha potenciado el empleo de ligandos voluminosos que ofrezcan un elevado impedimento estérico a las reacciones de dimerización (153)(154)(155), aunque parece necesario un mejor conocimiento de los factores que determinan la incidencia de dichos procesos competitivos.

Los trabajos mencionados abarcan oxocomplejos de molibdeno que poseen el core MoO_2 , sin embargo, la información disponible sobre el comportamiento electroquímico y reactividad de oxocomplejos que posean el grupo MoO_3 es más bien escasa, lo que sustenta el interés de los estudios destinados a la caracterización de la estructura, reactividad y respuesta electroquímica de complejos de molibdeno

que contengan este centro oxometálico, máxime cuando éste se presenta en la formiato deshidrogenasa, como ya indicamos anteriormente.

Por otra parte, hay que destacar que la sustitución de grupos oxo por grupos sulfo ha sido estudiada con alguna extensión en diversos complejos de molibdeno, habiéndose caracterizado un cierto número de especies de Mo(V) que poseen puentes dobles μ -oxo-sulfo y di- μ -sulfo, tales como $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{his})_2$ (156), $\text{Cs}_2(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{EDTA}))\cdot\text{H}_2\text{O}$ (157), $\text{Na}_2(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cis})_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (158), entre otros (84)(85)(86)(159)(160)(161)(162)(163)(164). Sin embargo, los únicos complejos de Mo(VI) bien caracterizados que poseen uno o dos grupos sulfo terminales son el $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})_2$ y el $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})_2$ ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}$ =1-hidroxipiperidina), preparados y caracterizados mediante difracción de rayos X y RMN de ^1H y ^{97}Mo por Wieghardt et al. (165)(166).

Estos complejos poseen potenciales de reducción más bajos que los correspondientes a los oxocomplejos de partida y son capaces de transferir un átomo de azufre a ciertos sustratos como el ión cianuro. Estas propiedades hacen especialmente relevante la síntesis de complejos sulfo-sustituidos por cuanto suponen un acercamiento considerable a los requisitos a cumplir por los compuestos modelo de los centros activos de los biocatalizadores de molibdeno.

I-5. COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON LIGANDOS AMINO-POLICARBOXILICOS.

Los complejos de Mo(VI) con ligandos aminopolicarboxilicos han sido objeto de un creciente interés a lo largo de las dos últimas décadas, debido a su posible utilización como compuestos modelo de los enzimas de dicho metal, de forma que en la actualidad disponemos de una literatura relativamente extensa sobre los mismos.

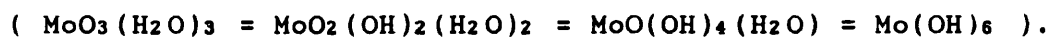
Los estudios llevados a cabo en disolución acuosa han permitido caracterizar la existencia de complejos mononucleares de estequiometria 1:1 metal:ligando con un buen número de ligandos de este tipo, entre los que podemos citar la histidina (his) (90), cisteína (cis) (167), ácido iminodiacético (IDA) (44)(168)(169), ácido nitrilitriacético (NTA) (45)(170)(171) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (46)(172)(173). Se han caracterizado en fase sólida, entre otros, los complejos $\text{Na}_2\text{MoO}_3(\text{IDA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{MoO}_3(\text{NTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_3(\text{MIDA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MIDA=ácido metilimino-diacético), $\text{NaMoO}_3(\text{his}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (174) y $\text{Na}_4\text{MoO}_3(\text{EDTA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (175). Los datos cristalográficos coinciden con los estudios en disolución confirmando la existencia de tricoordinación sobre el metal, que adopta la unidad cis-trioxo en todos los casos.

La formación de estos complejos en disolución acuosa puede representarse adecuadamente por la ecuación:



que describe la reacción entre los iones molibdato y el ligando aniónico para formar el complejo $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$, lo que requiere la captación de dos hidrogeniones y puede interpretarse, por tanto, como un desplazamiento de los grupos oxo del ión molibdato por el ligando.

Si tenemos en cuenta que las reacciones de formación de complejos en disolución acuosa deben necesariamente competir con los procesos de condensación del metal, podemos interpretar aquellas, siguiendo el esquema propuesto por Freeman et al. (176) para los complejos homólogos del wolframio con ligandos aminopolicarboxílicos, como una reacción entre el ligando y los hipotéticos productos de diprotonación del ión molibdato:



Sin embargo, se han descrito algunas especies de estequiometría 2:1 metal:ligando (92) y 2:2 metal:ligando (170), habiéndose preparado en fase sólida las especies $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NTA})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (178) y $\text{Na}_4\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{EDTA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (179). En estos complejos el molibdeno se mantiene tricoordinado al ligando bajo un entorno octaédrico, pero exhibe el core $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ con un puente oxo sencillo en los complejos de estequiometría 2:2 metal:ligando, o bien, en el caso de ligandos hexadentados como el EDTA, uniendo dos grupos cis-trioxo a los extremos de una molécula de ligando, correspondiente a una estequiometría 2:1 metal:ligando.

La formación de especies dimeras derivaría, según el esquema anteriormente mencionado, de un proceso de sustitución por el ligando de los grupos aquo de las hipotéticas especies dimolibdato que podríamos formular a partir de:



En un reciente estudio, Freeman et al (180) estudian por RMN de ^{13}C , ^{17}O y ^{97}Mo los complejos de molibdeno con una amplia serie de ligandos aminopolicarboxílicos en disolución acuosa a pH=6, confirmando y ampliando los datos estructurales comentados y estableciendo las siguientes características generales de los complejos de Mo(VI) con este tipo de ligandos:

- a) La formación de especies complejas requiere la tricoordinación del metal; los ligandos mono- y bidentados no forman complejos, en cambio, sí lo hacen los ligandos tri-, tetradentados, etc., de este tipo.
- b) A pH neutro o débilmente ácido se forman especies monómeras de estequiometría 1:1 metal:ligando en las que el molibdeno adopta invariablemente una coordinación octaédrica nucleada sobre la unidad cis-trioxo.
- c) La coordinación tiene lugar, en todos los casos, por el nitrógeno y dos grupos carboxílicos, uno de los cuales ocupa una posición axial sobre el octaedro que rodea al metal; los

ligandos que poseen una capacidad de identificación potencialmente superior actúan igualmente como tridentados.

d) La formación de los complejos da lugar a la formación de ciclos que involucran a la molécula de ligando y al átomo de molibdeno (véase la Figura I-5-1). La estabilidad de los quelatos parece depender en gran medida del número de eslabones de los anillos formados, siendo más estables los de cinco miembros que los de seis o siete.

e) Los ligandos hexadentados como el EDTA pueden formar complejos de estequiometría 2:1 metal:ligando en los que una molécula de aminoácido se une a dos unidades oxometálicas MoO_3 sin formación de puente oxometálico (véase la Figura I-5-2). Son ejemplos los complejos formados por el molibdeno con EDTA y con los ácidos bis-(beta-aminoetil)éter-tetraacético (EEDTA), etilen(bis-oxietilnitrilo)tetraacético (EGTA), 2-hidroxi-1,3-propandiamintetraacético (HPDTA) y dietilen-triaminopentaacético (DTPA) (180).

f) En disoluciones claramente ácidas pueden caracterizarse algunos complejos de estequiometría 2:2 metal:ligando en los que se forma un puente oxo lineal entre los dos átomos metálicos. Estos se hallan tricoordinados al ligando y poseen asimismo dos grupos oxo terminales situados en posición cis entre ellos y con respecto al puente oxo (Figura I-5-3).

g) Eventualmente pueden formarse especies con estequiometrías más complicadas, tales como 3:2 y 4:2, metal:ligando, formulables respectivamente, como MoO_3

(L)Mo₂O₅(L) y MoO₃(L)Mo₂O₅(L)MoO₃. Estos complejos presentan las estructuras básicas anteriormente descritas; esto es, puentes oxo sencillos y ligandos hexadentados puente saturando sus posiciones de coordinación. Según Freeman et al (180), estas especies solo aparecen en aquellos casos en los que el ligando posee grupos hidroxilo alcohólicos susceptibles de coordinarse con el metal, tales como la N-metil-N-hidroxietyl glicina (MHEG) o el ácido hidroxietil-etilendiaminotriacético (HEDTA).

Los ligandos aminopolicarboxílicos forman también complejos estables con el Mo(V), pero, a diferencia de los que ocurre con los de Mo(VI), se forman especies dinucleares con formación de puentes di- μ -oxo. Así, se han caracterizado, entre otros, los complejos Na₂Mo₂O₄(MIDA)₂.4H₂O, Na₂Mo₂O₄(IDA).2H₂O, Na₄Mo₂O₄(NTA)₂.H₂O (174), Na₂Mo₂O₄(EDTA).H₂O (175) y Na₂Mo₂O₄(cis)₂.5H₂O (66); todos ellos presentando la estequiometría 2:2 metal:ligando. No obstante, también se conocen algunas especies de estequiometría 2:1 metal:ligando como Na₂Mo₂O₄(EDTA) (181), Na₂Mo₂O₄(PDTA) (182) y Na₂Mo₂O₄(CyDTA) (183), en los que se mantiene el core dioxometálico coordinado por los dos extremos de una misma molécula de ligando polidentado. En todos los casos, sin embargo, se mantiene la tendencia a la adopción de estructuras octaédricas en torno a cada átomo metálico que se tricoordina con el ligando.

Finalmente, hay que señalar la escasez de datos de que se dispone acerca de la formación de especies complejas en los estados de oxidación inferiores del metal. No obstante, se ha caracterizado el complejo de Mo(III) $\text{LiH}(\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})(\text{EDTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (77) que presenta un puente di- μ -oxo entre los átomos de molibdeno, cada uno de los cuales se encuentra unido a una molécula de ligando y posee, además un grupo oxo y un grupo aquo terminales.

En la información disponible sobre los complejos formados por el molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos llama la atención la existencia de una serie de carencias significativas que podemos cifrar en:

- a) Ausencia de estudios en disolución sistemáticos que incluyan la totalidad de procesos de formación e interconversión entre las diferentes especies complejas posibles.
- b) Inexistencia de estudios completos acerca del comportamiento electroquímico de este tipo de compuestos de coordinación, que, partiendo de las especies de Mo(VI), abarque la totalidad de los posibles estados de oxidación del metal.
- c) Si tenemos en cuenta que los complejos de Mo(VI) con ligandos polihidroxycarboxílicos manifiestan una gran homogeneidad en cuanto a sus estequiometrías, estructuras y equilibrios de formación e interconversión, cabe plantearse, como expectativa razonable, que los sistemas molibdeno-

ligandos aminopolicarboxílicos muestren también unas pautas comunes en relación a dichas características. Es por ello que nos hemos planteado, en una primera etapa de trabajo, la investigación del número de especies complejas, su estequiometría y los equilibrios de formación e interconversión en disolución acuosa, en el caso de un ligando que puede considerarse representativo del grupo. La elección ha recaído en el ácido aspártico en base a las siguientes consideraciones:

a) Los datos existentes en la bibliografía indican que el ácido aspártico forma con el molibdeno una especie compleja relativamente débil a pH ligeramente ácido. La menor estabilidad de esta especie, comparada con las formadas por el molibdeno con otros ligandos aminopolicarboxílicos, puede atribuirse a la formación por aquella de anillos de seis y siete eslabones en su tricoordinación del metal, frente a la formación de anillos de cinco miembros, más estables, por parte de otros ligandos (180). Puesto que nos interesa averiguar la posible existencia de un comportamiento general en estos sistemas, que implicaría, de entrada, la formación de especies dinucleares en medios ácidos, la utilización del ácido aspártico como agente complejante nos sitúa en uno de los casos más desfavorables y, por tanto, significativos de cara a la corroboración de la existencia de un comportamiento general en este tipo de sistemas.

b) Por otra parte, la bibliografía existente sobre el sistema molibdeno-ácido aspártico, que será revisada en una sección posterior, presenta algunas contradicciones, avalando la utilidad de un estudio sistemático de dicho sistema.

c) El estudio del sistema molibdeno-ácido aspártico permite, en principio, una comparación directa con los el comportamiento observado en los sistemas molibdeno-ligandos hidroxicarboxílicos; en particular, el ácido aspártico derivaría formalmente del ácido málico por sustitución del grupo hidroxilo alcohólico por un grupo amino.

Figura I-5-1. Estructura del complejo $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$.

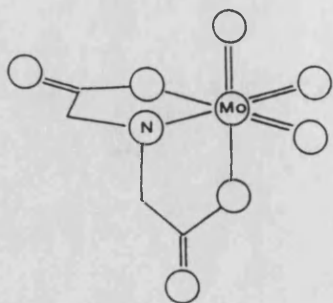


Figura I-5-2. Complejo $(\text{MoO}_3)_2(\text{EDTA})^{2-}$.

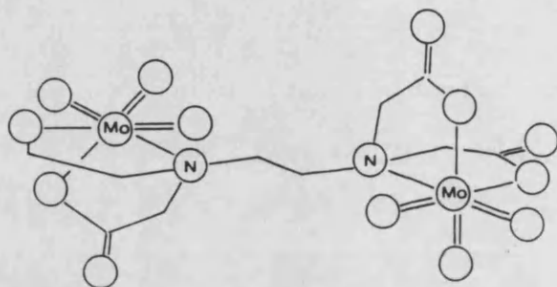
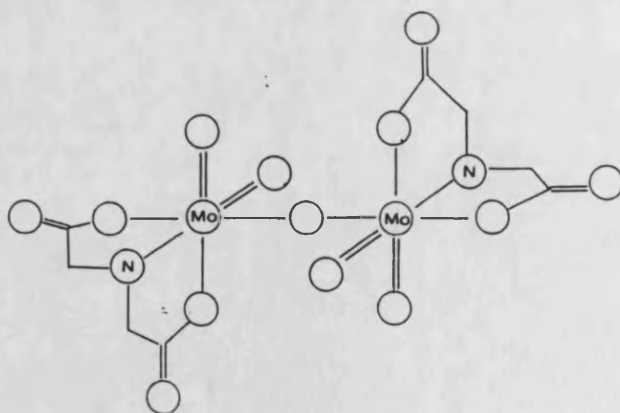


Figura I-5-3. Complejo $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NTA})_2^{2-}$.



II. COMPLEJOS DE Mo(VI) CON ACIDO ASPARTICO.

II-1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

La primera mención acerca de la formación de complejos Mo(VI)-ácido aspártico aparece en un trabajo de Brown y MacPerson en 1972 (184) en el que se propone la existencia de una especie compleja de estequiometría 1:1 metal:ligando, a partir de medidas de dispersión rotatoria óptica (DRO) sobre disoluciones acuosas a pH=5.5, indicando también la existencia de una especie Mo(V)-ácido aspártico que sería estable a valores más elevados del pH.

En el mismo año, Singh y Srivastava (185) apuntan la existencia en disolución de tres especies complejas a las que atribuyen estequiometrías 1:1, 1:2 y 1:3 metal:ligando, deduciéndolas de un estudio potenciométrico entre pH=3.2 y pH=8.6. Este resultado, sin embargo es rechazado por Rabenstein et al. en 1977 (186), que aceptan la existencia de un único complejo de estequiometría 1:1 metal:ligando, en base a datos polarimétricos y potenciométricos para el que describen el equilibrio de formación a partir de iones molibdato como:

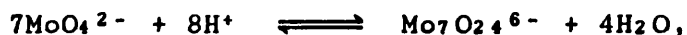


calculando para la constante de estabilidad un valor de $(6.23 \pm 0.57) \cdot 10^{16}$ a 25°C en medio 0.16 M KNO₃.

Previamente, el estudio por DRO de Azevedo et al. (187), también concluye la existencia de una única especie compleja molibdeno-ácido aspártico, aunque sin hacer estimación de su estequiometría.

Paralelamente a los estudios en disolución, Butcher et al. (1976) (89) obtienen el complejo sólido a partir de una disolución acuosa equimolecular de molibdato de sodio y ácido aspártico, de cuyo análisis elemental infieren la fórmula $K_2MoO_3(AspO_2).H_2O$, proponiendo la existencia en él del core cis-trioxomolibdeno, MoO_3 , en base a la presencia de bandas de absorción en el IR a 866 y 826 cm^{-1} que caracterizarían a dicho núcleo oxometálico.

Más recientemente (1982), Cavaleiro et al. (188) confirman el estudio de Rabenstein et al. concluyendo la formación de un complejo de estequiometría 1:1 metal:ligando MoO_3L^{2-} a partir de la aplicación de técnicas espectrofotométricas V-UV y de 1H y ^{13}C RMN sobre disoluciones a pH=6 en exceso de ligando. En este trabajo se realiza una discusión de la influencia de los procesos de condensación del molibdeno considerando como único equilibrio competitivo el de formación del ión heptamolibdato según:



y se calculan valores de la constante de estabilidad del complejo en torno a 10^{16} .

Finalmente, el estudio por RMN de 1H , ^{13}C y ^{97}Mo publicado en 1982 por Freeman et al. (180), realizado sobre disoluciones acuosas a pH=6 con cantidades equimoleculares de metal y ligando, confirma la existencia de un complejo mononuclear respecto al metal cuya estructura es semejante a la descrita para los complejos formados con otros ligandos aminopolicarboxílicos, como los ácidos iminodiacético (IDA),

metiliminodiacético (MIDA), y nitrilotriacético (NTA), en los que existe tricoordinación sobre el metal. Estos autores destacan la mayor estabilidad de estos complejos con respecto al de ácido aspártico, que atribuyen a la formación de ciclos de seis eslabones en el caso de dicho ligando, mientras que los anteriormente mencionados dan lugar a anillos de cinco miembros menos tensionados.

A la vista de estos resultados, parece confirmada la existencia de una especie compleja de estequiometría MoO_3L entre el molibdeno y el ácido aspártico, estable en medios neutros o débilmente ácidos y en la que el ligando se tricoordina al metal que se rodea de un entorno octaédrico con tres grupos oxo terminales. Esto supone que el comportamiento del sistema molibdeno-ácido aspártico es semejante al observado para otros ligandos aminopolicarboxílicos; sin embargo, un análisis detallado de los datos recogidos en la literatura sobre este tipo de complejos señala la subsistencia de algunos puntos oscuros que aconsejan un estudio pormenorizado de dicho sistema; en este orden de cosas, destacaremos:

a) La mayor parte de los estudios en disolución se restringen a un intervalo estrecho de valores del pH, lo que no permite decidir sobre la existencia de otras especies complejas en medios de pH diferente. Por otra parte, los estudios realizados hasta el presente tienen en cuenta solamente de forma aproximada la competencia de los

equilibrios de condensación del molibdeno, factor de evidente importancia en este tipo de sistemas.

b) Habida cuenta de la existencia de esquemas comunes de formación e interconversión en los complejos de wolframio y molibdeno con ligandos polihidroxilicos y policarboxilicos, que incluyen la formación de especies binucleares estables en disolución ácida, parece verosímil conjeturar la posible existencia de un esquema también común para la formación e interconversión de los complejos formados con ligandos aminocarboxilicos, por lo que el estudio de los complejos formados por el molibdeno con estos ligandos posee un indudable interés.

c) Aunque se ha citado la existencia de algunos complejos dimeros del molibdeno con ligandos aminocarboxilicos, tales como MIDA, EDTA y NTA, no parece comprobado que haya un comportamiento general en este sentido; muy en particular, la formación de especies dinucleares solo ha sido citada en un escaso número de casos (168)(170)(180).

d) El estudio del sistema molibdeno-ácido aspártico en disolución acuosa posee un especial interés, ya que, habida cuenta de la menor estabilidad de la especie monómera, la eventual formación de complejos dimeros podría considerarse mucho más problemática que en el caso de aquellos ligandos como IDA, MIDA, NTA, EDTA, etc. que forman especies monómeras de gran estabilidad.

e) Por otra parte, la semejanza estructural entre el ácido aspártico y el ácido málico, que difieren únicamente en la

sustitución del grupo amino por un grupo hidroxílico, sugiere la posibilidad de un comportamiento peculiar del sistema molibdeno-ácido aspártico en relación a los restantes sistemas con ligandos aminocarboxílicos, que podría corresponder a una hipotética bicoordinación del ligando, análogamente a la observada en el sistema molibdeno-ácido málico en exceso de ligando.

En suma, el estudio en disolución del sistema molibdeno-ácido aspártico es susceptible de completar la información disponible acerca de los complejos de molibdeno con ligandos aminocarboxílicos en orden a establecer la virtualidad de un esquema general de formación e interconversión análogo al investigado para ligandos polihidroxicarboxílicos. La relevancia de estos resultados viene dada, al margen de los factores previamente citados, por la confirmación de la tendencia del molibdeno a formar cores oxometálicos específicos con diferentes tipos de ligandos.

Por todo ello, nos hemos planteado, en primer lugar, el estudio de las especies complejas formadas en disolución acuosa por el molibdeno con el ácido aspártico en exceso de ligando, con determinación de su estequiometría y grado de condensación, así como sus equilibrios de formación e interconversión, utilizando para ello técnicas potenciométricas y espectrofotométricas.

II-2. ESTUDIO POTENCIOMETRICO DEL SISTEMA Mo(VI)-ACIDO ASPARTICO.

II-2-1. Aspectos generales del estudio de los equilibrios de formación de especies complejas en disolución.

Las técnicas potenciométricas se han venido utilizando extensamente a lo largo de las últimas décadas en el estudio de los equilibrios de formación de especies complejas en disolución. Muy en particular, el desarrollo reciente de métodos iterativos de análisis de datos han permitido un notable incremento en la rapidez y versatilidad del procedimiento, permitiendo el estudio de sistemas en los que aparece un número relativamente elevado de especies.

Si tenemos en cuenta que los equilibrios de formación de especies complejas de molibdeno en disolución acuosa tienen lugar en competencia con las reacciones de condensación del metal, parece evidente que el estudio potenciométrico de los mismos, puede aportar una abundante información acerca de los equilibrios de formación de complejos de dicho metal.

En su forma más general, podemos representar la formación de complejos metálicos en disolución como resultado de la interacción entre un ión metálico M y un ligando L, con la intervención de hidrogeniones como:



ecuación en la que, en aras de una mayor claridad, hemos omitido las cargas de las distintas especies.

El subíndice p expresa la posibilidad de formación de complejos polinucleares y el subíndice r la posibilidad de formación de especies protonadas ($r > 0$); como caso particular, la eventual formación de hidroxocomplejos se expresaría mediante $r < 0$.

La estabilidad del complejo formado viene dada cuantitativamente por la constante de formación global, o constante de estabilidad, β_{pqr} , definida por la ecuación:

$$\beta_{pqr} = \{M_p L_q H_r\} / [M]^p [L]^q [H]^r,$$

en la que el símbolo $\{X\}$ representa la actividad termodinámica de la especie X, relacionada con la concentración por la relación:

$$\{X\} = \gamma_X \cdot [X],$$

siendo γ_X el coeficiente de actividad de la misma.

Sin embargo, la determinación de los coeficientes de actividad (y con ellos de la propia actividad termodinámica) es bastante difícil, por cuanto dependen no solo de la naturaleza y concentración de la especie X, sino también de las de las otras especies presentes en la disolución. Es por ello que como práctica habitual se trabaja en condiciones en las que es posible considerar constantes los coeficientes de actividad calculando las constantes de estabilidad estequiométricas, función de las concentraciones de las diferentes especies en equilibrio. Para ello, el procedimiento más utilizado consiste en la colocación de un

exceso de electrolito inerte en la disolución, lo que permite asegurar la constancia de los coeficientes de actividad termodinámica (190). Naturalmente, este procedimiento parte de la selección de un electrolito inerte adecuado, esto es, que no reaccione apreciablemente con ninguna de las especies presentes en la disolución (191).

Debemos señalar que las constantes de estabilidad termodinámica son independientes del medio iónico en el que se han determinado, mientras que las constantes de estabilidad estequiométricas solamente son válidas para el medio concreto en el que se han determinado, por lo que, a efectos de comparación entre metales y/o ligandos, deben manejarse únicamente aquellos datos que han sido obtenidos en condiciones semejantes. En cualquier caso, como señalan Rossotti et al. (192), habida cuenta de la dificultad inherente a la obtención de valores precisos de las constantes de estabilidad termodinámicas, parece preferible la obtención de valores precisos de las constantes estequiométricas frente a la estimación de valores aproximados de las constantes termodinámicas.

En su forma más general, el problema a tratar se centra en la determinación del número y estequiometría de las especies complejas presentes en la disolución, así como de sus respectivas constantes de estabilidad.

Si suponemos que se forman k especies complejas en disolución, entre las que se incluirían las formas protonadas del ligando y/o del metal, los respectivos

equilibrios de formación a partir del metal y el ligando libres y de los iones hidrógeno definen otras tantas ecuaciones que relacionan entre sí las concentraciones en el equilibrio de las diferentes especies. A ellas debemos añadir las ecuaciones que expresan los balances de masa para el metal, el ligando y los iones hidrógeno. Así, si representamos por c_M , c_L y c_H las respectivas concentraciones analíticas de dichas especies, podremos escribir:

$$c_M = [M] + \sum p [M_p L_q H_r],$$

$$c_L = [L] + \sum q [M_p L_q H_r],$$

$$c_H = [H] + \sum r [M_p L_q H_r] - [OH].$$

Estas ecuaciones, junto a las k ecuaciones de formación de las especies protonadas y complejas, definen un sistema de $k+3$ ecuaciones con $k+3$ incógnitas. Si sustituimos las concentraciones de las especies complejas en función de sus constantes de estabilidad y de las concentraciones de los reactivos libres, las ecuaciones correspondientes a los balances de masa anteriores quedarían:

$$c_M = [M] + \sum p [M]^p [L]^q [H]^r \beta_{pqr},$$

$$c_L = [L] + \sum q [M]^p [L]^q [H]^r \beta_{pqr},$$

$$c_H = [H] + \sum r [M]^p [L]^q [H]^r \beta_{pqr} - [OH].$$

Esquema en el que podemos considerar incluidos los equilibrios de protonación del metal y del ligando libres sin más que tener en cuenta que para las especies metálicas $q=0$ y para las de ligando libre $p=0$, manteniendo la formulación utilizada hasta el momento.

En las experiencias potenciométricas se mide generalmente la concentración de iones hidrógeno de un gran número de disoluciones de concentraciones c_M , c_L y c_H conocidas, lo que suele realizarse por adiciones sucesivas de una base o un ácido fuertes. Por tanto, cada punto experimental obtenido define 3 ecuaciones con $k+2$ incógnitas (puesto que la concentración de hidrogeniones es conocida): las k constantes de equilibrio a determinar así como las concentraciones de metal y ligando libres.

Es evidente que el tratamiento matemático de estos sistemas es de una enorme complejidad, por lo que se requieren procedimientos de resolución iterativos llevados a cabo, necesariamente, a través de programas de ordenador y que serán detallados en sección separada. No obstante, conviene advertir que es necesario un paso previo que permita la determinación de las β_{pqr} de las especies presentes de metal y ligando libres por separado, mediante sendas experiencias potenciométricas, por supuesto bajo las mismas condiciones (medio iónico, temperatura).

II-2-2. Análisis potenciométrico.

II-2-2-a. Generalidades.

El problema de la determinación de las estequiometrias y constantes de estabilidad podría resolverse con facilidad si fuera posible realizar una medida directa de las

concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio, en una disolución dada. Sin embargo, esto no es factible en la mayoría de los casos, en los que quedamos restringidos a la medida de la concentración de una única especie.

El análisis potenciométrico se basa en la medida de la fuerza electromotriz de una pila formada por un electrodo sensible a la concentración de alguna de las especies presentes en la disolución y un electrodo de referencia de potencial conocido. En disolución acuosa el tratamiento más frecuente consiste en la medida de la concentración de los iones hidrógeno con un electrodo específico. Los potenciales medidos estarán relacionados con la actividad termodinámica de los iones hidrógeno por medio de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + RT/F \ln\{H^+\}.$$

Puesto que el empleo de esta ecuación requiere del conocimiento del potencial standard E° y dado que este incluye términos variables con el tiempo como el potencial de asimetría, tendremos que determinarlo en cada experiencia utilizando la misma fuerza iónica que en la experiencia a realizar dentro del estudio potenciométrico de un sistema determinado. En suma, debemos llevar a cabo un calibrado del electrodo mediante medidas del potencial de disoluciones cuya concentración de iones hidrógeno sea perfectamente conocida. La mejor manera de llevar a cabo el calibrado es mediante la valoración de un ácido fuerte de concentración conocida con una base fuerte. No es necesario conocer

previamente la concentración de ésta ya que se puede determinar en la propia valoración. Es común hacer uso del método de Gran para hallar el punto de equivalencia (193)(194)(195).

El registro de los datos potenciométricos se lleva a cabo de manera automática mediante un dispositivo controlado por un microprocesador que incorpora el programa VALPOT (196). Los datos se analizan mediante el programa SUPERQUAD (197)(198) que actúa como selector de especies y permite la determinación de las constantes de formación de las mismas. Este programa mejora el programa MINIQAD (199), extensamente utilizado en recientes estudios potenciométricos. Una descripción más detallada de los procedimientos de registro, control y análisis de los datos potenciométricos se presenta en el Apéndice I.

II-2-2-b. Experimental.

Se han realizado valoraciones potenciométricas de disoluciones de ácido aspártico, molibdato de sodio y de ambos reactivos conjuntamente en disolución acuosa. Las disoluciones se llevaron previamente a pH básico por adición de hidróxido de sodio, para utilizar a continuación ácido nítrico como agente valorante. Las medidas se han llevado a cabo bajo termostatación a 25°C sobre disoluciones en las que la fuerza iónica se ha mantenido constante utilizando nitrato de sodio como sal de fondo en concentración 0.1 M.

Como celda potenciométrica se ha utilizado un vaso de vidrio pyrex (Ingold) con camisa de termostatación (vol. aprox. 70 ml) conectada a un termostato Multitemp 2209 LK Bromma (± 0.1 °C). Asimismo se incluye agitador magnético y entrada/salida para burbujeo de dinitrógeno.

Como electrodos se han utilizado un electrodo de vidrio Orion 91-01 como electrodo activo, tomando como referencia un electrodo de Ag/AgCl en disolución 0.1 M en NaNO₃, unido a la disolución problema mediante un puente salino tipo Wilhelm conteniendo una disolución 0.1 M en NaNO₃. Las valoraciones se han llevado a cabo mediante un sistema automatizado que incluye una bureta automática Crison-738 y un potenciómetro Radiometer 84 PHM (± 0.1 mV) conectados a un microordenador Apple IIe. El error en las medidas de potencial se estima en ± 0.3 mV y el error volumétrico en ± 0.003 ml. Como paso previo, se ha procedido a la valoración potenciométrica de las disoluciones stock de ácido nítrico e hidróxido de sodio con sendas disoluciones de hidrogenoftalato potásico y tris (hidroximetil)aminoetano, respectivamente, como patrones primarios. Las disoluciones stock de hidróxido de sodio se han preparado, a su vez, a partir de disoluciones al 50% en peso, utilizando agua destilada, hervida y enfriada bajo burbujeo de dinitrógeno para prevenir la formación de carbonatos. La ausencia de estos se comprueba antes de cada estudio potenciométrico por el método de Gran, ya comentado.

II-2-2-c. Diagramas de distribución.

Los diagramas de distribución aportan una información extremadamente útil sobre el sistema objeto de estudio, ya que permiten reconocer con rapidez las especies predominantes en cada intervalo de valores del pH, así como una estimación cuantitativa de su abundancia relativa. Para ello, y siempre en referencia implícita a los sistemas en estudio, debemos calcular la fracción molar de metal que se encuentra formando cada uno de los complejos y/o especies oxometálicas presentes en la disolución:

$$\varphi_{pqr} = p[M_p L_q H_r] / C_M,$$

lo que supone el conocimiento de la concentración de cada especie $M_p L_q H_r$ y de la concentración analítica de metal.

$$M_p L_q H_r = [M]^p [L]^q [H]^r \beta_{pqr}.$$

La coexistencia de equilibrios de protonación y complejación de forma simultánea obliga, en el caso más general, a determinar no solamente las constantes de formación β_{pqr} , sino también las concentraciones de todas las especies en equilibrio, previa consideración de las concentraciones analíticas de metal y ligando.

Así las cosas, el problema puede formularse como la resolución de un sistema de ecuaciones no lineales definido en base a los balances de masa de metal, ligando e hidrogeniones:

$$[M] + \sum p \beta_i [M]^p [L]^q [H]^r - T_M/V = 0,$$

$$[L] + \sum q \beta_i [M]^p [L]^q [H]^r - T_L/V = 0,$$

$$[H] + \sum r_i \beta_i [M]^p [L]^q [H]^r - T_H/V = 0.$$

sumatorio que se extiende a la totalidad de los equilibrios que tienen lugar en la disolución. Estas ecuaciones incluyen los miliequivalentes iniciales de metal, T_M , ligando, T_L y protones, T_H , y, finalmente, el volumen total, V , de la disolución.

Hay diversos procedimientos para la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales (200)(201)(202); de entre ellos, hemos utilizado el de Newton, que tomando como partida un conjunto inicial (supuesto) de valores, obtiene los nuevos valores para cada etapa de iteración a partir de:

$$X_{i+1} = X_i - \delta(X),$$

$$Y_{i+1} = Y_i - \delta(Y),$$

$$Z_{i+1} = Z_i - \delta(Z),$$

obteniendo las funciones δ , que expresan la diferencia entre una pareja de valores aproximados sucesivos, mediante la resolución del sistema de ecuaciones lineales:

$$f'_x \delta(X) + f'_y \delta(Y) + f'_z \delta(Z) = f,$$

$$g'_x \delta(X) + g'_y \delta(Y) + g'_z \delta(Z) = g,$$

$$h'_x \delta(X) + h'_y \delta(Y) + h'_z \delta(Z) = h,$$



en el que f , g , h , representan las ecuaciones que deseamos resolver y f'_x , g'_x , h'_x , f'_y , etc., las derivadas de dichas ecuaciones respecto a la incógnita X , Y , Z , respectivamente (en nuestro caso, las concentraciones de metal, ligando y protones).

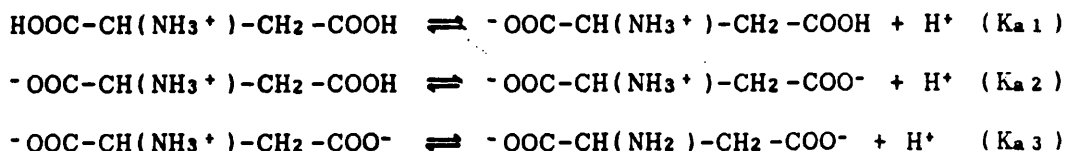
La resolución de este sistema de ecuaciones lineales se realiza por el método de Cramer mediante programas

desarrollados por M. Castelló en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia (204) que proporcionan una tabla de valores de las concentraciones de las diferentes especies y de sus respectivas fracciones a.

II-2-3. Estudio potenciométrico de los equilibrios de adición protónica del ácido aspártico.

Los ácidos aminocarboxílicos son por lo general solubles en agua presentando como característica notable la posibilidad de formar especies iónicas con cargas formales positiva y negativa localizadas sobre distintos centros moleculares (zwitteriones); ocasionalmente, pueden producirse asociaciones inter- e incluso intramoleculares por puentes de hidrógeno.

En el caso de las disoluciones acuosas del ácido aspártico, $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-COOH}$, se establecen equilibrios de protonación/deprotonación en que aparecen involucradas cuatro especies iónicas y que podemos esquematizar como:



Como puede observarse, la molécula neutra, representativa de la estequiometría del compuesto sólido, no está presente en disolución acuosa. K_{a1} , K_{a2} y K_{a3} representan

las sucesivas constantes de disociación ácida, cuyos valores han sido determinados potenciométrica y espectrofotométricamente por diferentes autores (205)(206). Teniendo en cuenta la influencia de la fuerza iónica y la temperatura sobre los valores de las constantes de equilibrio, se ha procedido a la redeterminación de las mismas a partir del análisis de dos titulaciones con NaOH de sendas disoluciones de ácido aspártico previamente acidificadas con HNO₃. La Tabla II-2-1 recoge los datos básicos de estas experiencias para las que la representación del potencial medido frente al volumen de valorante se muestra en la Figura II-2-1.

Tabla II-2-1. Condiciones experimentales.

Vol. (ml) inic.	mmoles Asp	mmoles H ⁺	conc.OH ⁻ (M)	Nº ptos. exper.	E ^o (mV)
40	0.2619	0.9382	0.166	60	382.4
40	0.5738	1.1476	0.166	58	383.2

Los resultados obtenidos permiten el cálculo de las constantes de equilibrio de formación de las diferentes especies protonadas a partir de los iones aspartato, Asp²⁻, manifestando una clara concordancia con los citados en la bibliografía como puede apreciarse en la Tabla II-2-2. El diagrama de distribución está representado en la Figura II-2-2.

Figura II-2-1. Curvas de valoración potenciométrica de disoluciones de ácido aspártico correspondientes a las series A y B descritas en la Tabla II-2-1.

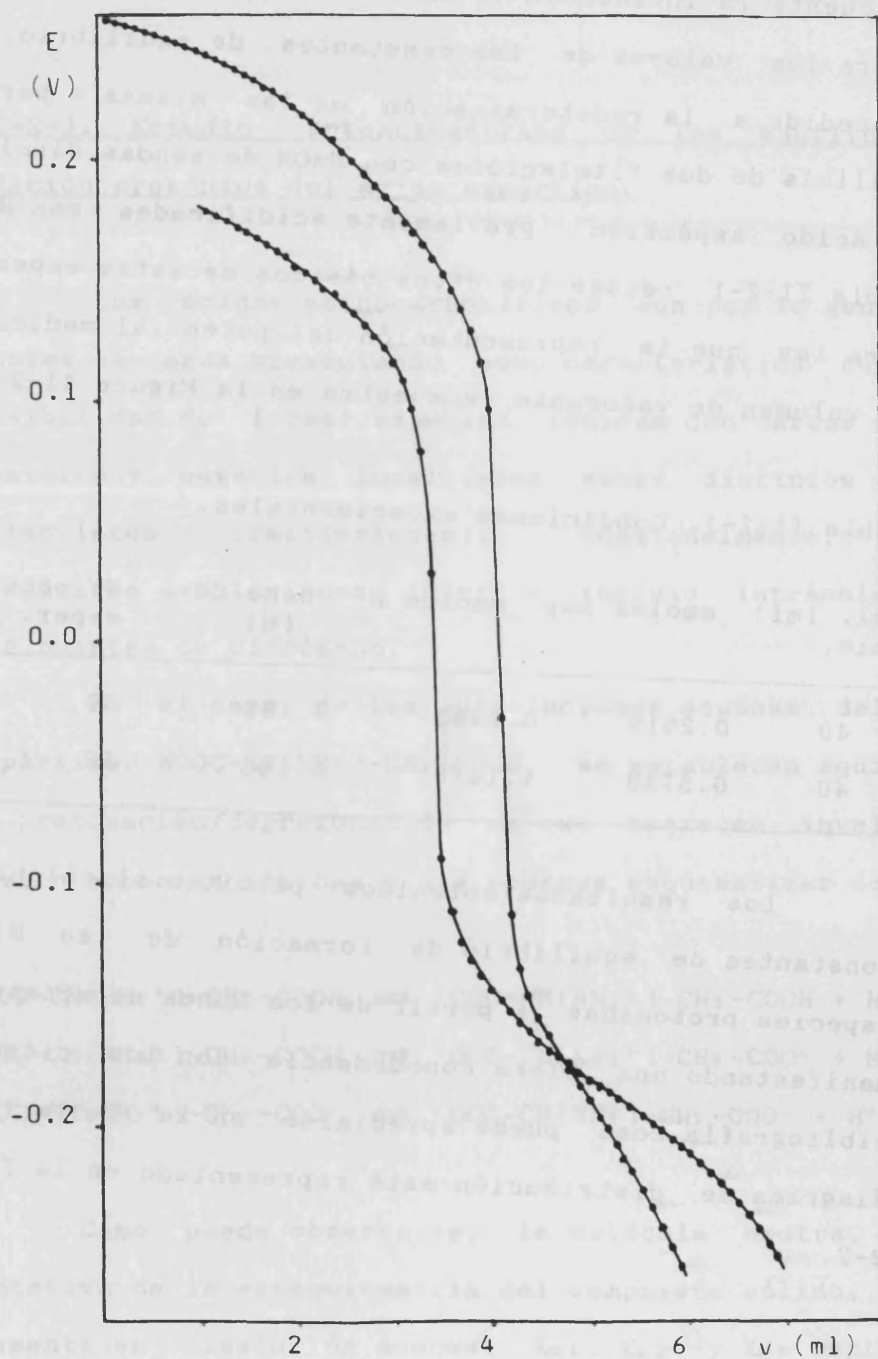
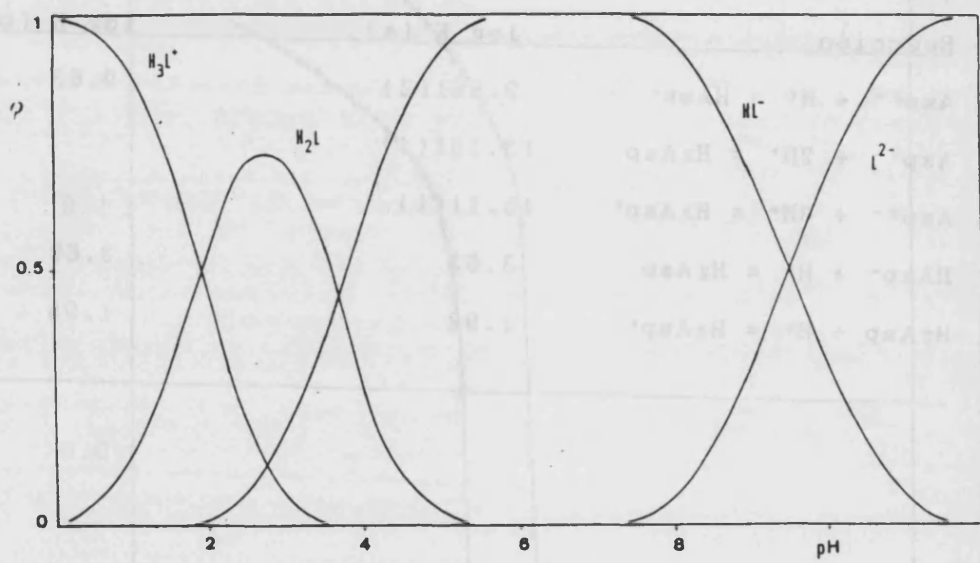


Tabla II-2-2. Constantes de protonación del ión aspartato y constantes de acidez calculadas a 25°C en medio NaNO₃ 0.1 M (a) y comparación con los datos de Farkas et al. (205) obtenidos a 25°C en 0.2 M KCl. Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar en la última cifra significativa.

<u>Reacción</u>	<u>log K (a)</u>	<u>log K (b)</u>
Asp ²⁻ + H ⁺ = HAsp ⁻	9.561(2)	9.63
Asp ²⁻ + 2H ⁺ = H ₂ Asp	13.191(4)	
Asp ²⁻ + 3H ⁺ = H ₃ Asp ⁺	15.11(1)	
HAsp ⁻ + H ⁺ = H ₂ Asp	3.63	3.68
H ₂ Asp + H ⁺ = H ₃ Asp ⁺	1.92	1.95

Figura [I-2-2. Diagrama de distribución de las diferentes especies presentes en las disoluciones acuosas de ácido aspártico.

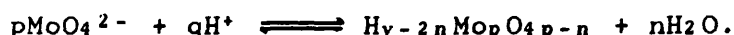


II-2-4. Estudio potenciométrico de los equilibrios de condensación del molibdeno.

Como ya se ha indicado, una de las características más sobresalientes de la química del molibdeno es la de su tendencia a formar especies iso- y heteropolianiónicas en disoluciones ácidas. La elucidación del grado de condensación y estequiometría de las especies presentes al acidificar las disoluciones de los molibdatos alcalinos es un problema de extrema complejidad frente al cual los métodos de análisis potenciométrico se han revelado especialmente útiles. Actualmente parece ampliamente aceptada la existencia de especies monómeras como el ión HMoO_4^- y la especie neutra $\text{Mo}(\text{OH})_6$ (a veces formulada como H_2MoO_4) (207) junto a diferentes series de heptamolibdatos (208)(209) y octamolibdatos (210)(211), representados de forma general por como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_x^{(6-x)-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{H}_y^{(4-y)-}$. Se han citado, incluso, especies con grados de condensación más elevados (211)(212). Por otra parte, aunque se ha informado de la presencia del dímero $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (213) y de hexamolibdatos (211)(214), estas especies no han sido inequívocamente confirmadas en los más recientes trabajos (207)(215).

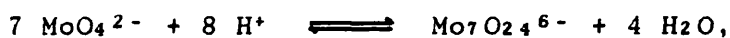
Habida cuenta de que la formación de especies condensadas de molibdeno compite necesariamente con la de especies complejas, un paso obligado en nuestra investigación lo constituye el análisis de los equilibrios de condensación que afectan al ión molibdato.

Consecuentemente, se ha realizado la valoración potenciométrica de una disolución conteniendo 0.4673 milimoles de molibdato de sodio (volumen inicial, 40.0 ml), con HNO₃ 0.104 M. La variación del potencial ($E^{\circ} = 382.0 \pm 0.3$ mV) frente al volumen de valorante, en el intervalo de valores del pH comprendidos entre 5.6 y 2.4, se presenta en la Figura II-2-3. Los valores de volumen de titulante, potencial, pH y el peso estadístico asignado a cada punto, resultado de la aplicación del programa SUPERQUAD a los mismos se encuentran tabulados en el Apéndice II. Los resultados que se deducen de este análisis se hallan en buen acuerdo con otros estudios potenciométricos como puede apreciarse en la Tabla II-2-3 en la que se indican las constantes de formación de las diferentes especies identificadas en nuestro estudio, junto a los correspondientes a los trabajos de Cruywagen (215) y Aveston et al. (210). En este caso, el diagrama de distribución depende de la concentración de metal, representándose en la Figura II-2-4 el calculado para nuestras condiciones experimentales. Por sencillez las especies se representan por los índices estequiométricos, p, q, de la reacción general de formación:



En el mencionado diagrama puede apreciarse que, en nuestras condiciones experimentales, el ión molibdato, MoO_4^{2-} , es la especie predominante para valores del pH superiores a 5, mientras que, en el intervalo $3.5 < \text{pH} < 4.5$

predomina el ión heptamolibdato monoprotonado, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$. Para valores del pH comprendidos entre 2 y 3 predomina el octamolibdato $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, aunque con una apreciable participación del ión heptamolibdato diprotonado, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$. Estos resultados marcan diferencias con la aproximación, usada frecuentemente en estudios de formación de especies complejas, que admite como único equilibrio competitivo el de formación del ión heptamolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ a partir del MoO_4^{2-} ,



como es el caso del trabajo de Cavaleiro et al. (189), ya mencionado, sobre el sistema molibdeno-ácido aspártico y otros trabajos (178)(179) relativos a complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos.

Esta cuestión, con ser significativa en los estudios relativos a los equilibrios de formación de especies complejas en medios débilmente ácidos, como es el caso de los complejos MoO_3L (L=Asp, IDA, MIDA, NTA, EDTA, etc.) comentados en la sección II-1, adquiere una importancia capital si nos referimos a las especies formadas en medios más ácidos, en los que la participación de los equilibrios de condensación del metal representa una fuerte competencia para la formación de especies complejas. De esta manera, es evidente que solamente un cuidadoso análisis de aquellos será capaz de proporcionar una estimación precisa de la estequiometría de las diferentes especies formadas así como valores fiables de sus respectivas constantes de

Figura II-2-3. Curva de valoración potenciométrica de una disolución 5 mM en molibdato de sodio en medio NaNO_3 0.1 M.

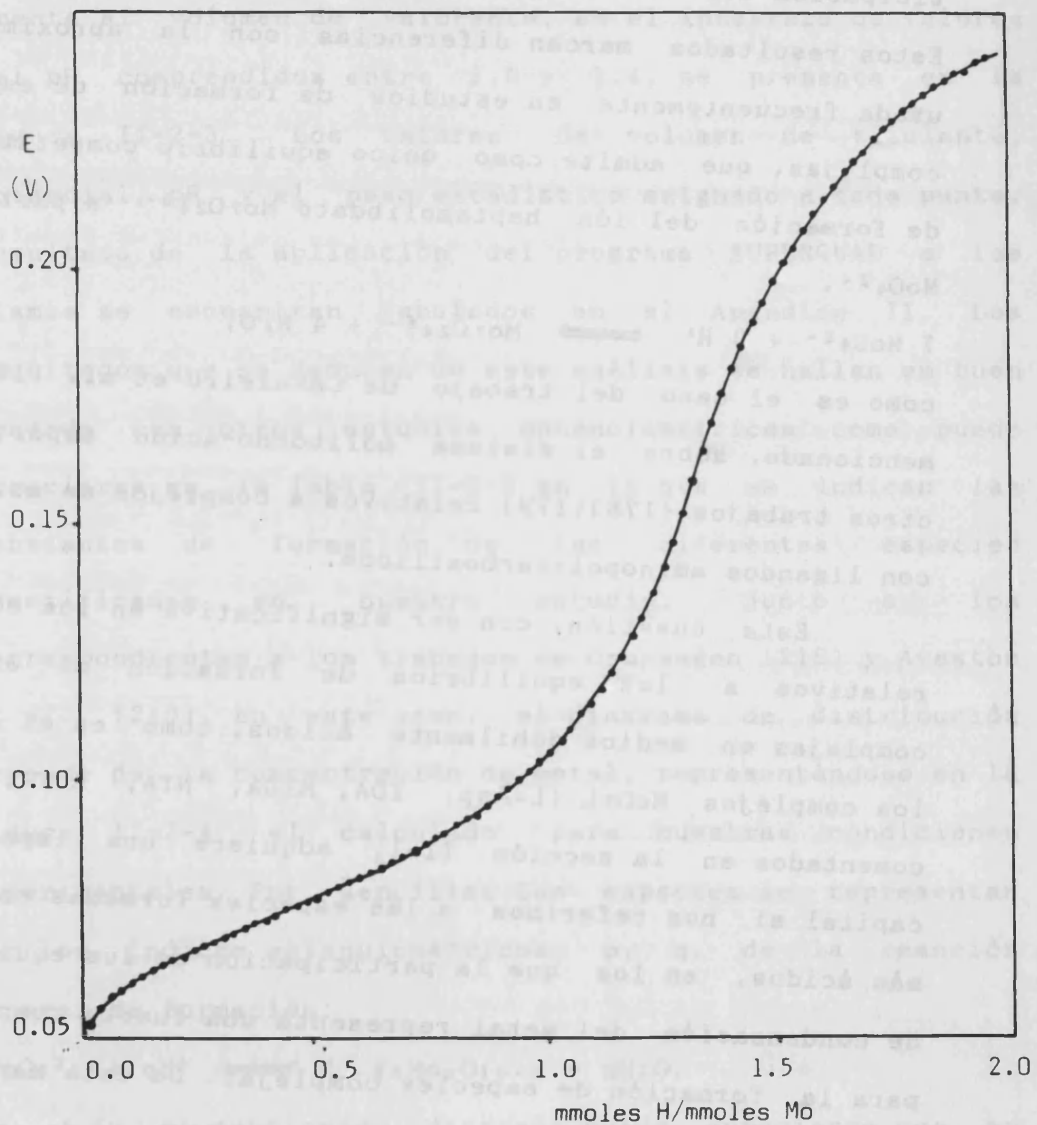
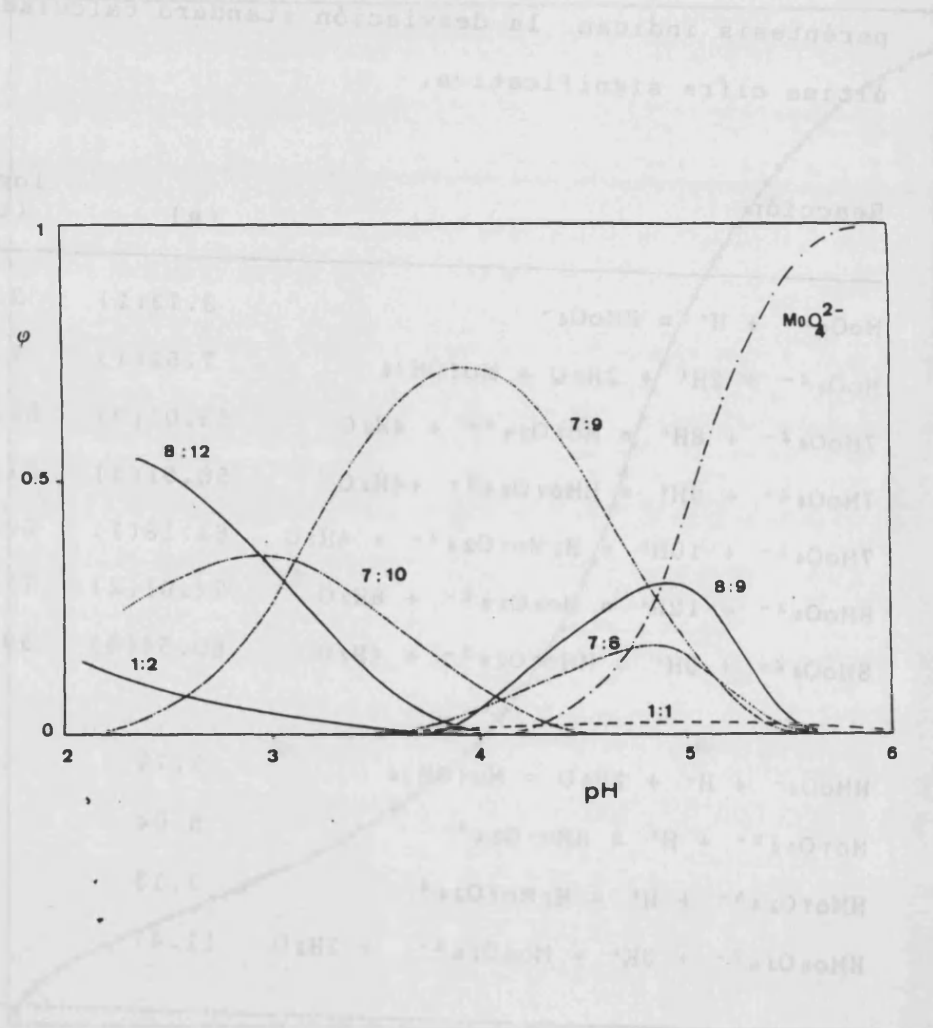


Tabla II-2-3. Constantes de protonación y condensación del ión molibdato en disolución acuosa (0.1 M NaNO₃) (a). Datos de Cruywagen (215) (1.0 M NaCl) (b) y Aveston et al. (210) (1.0 M en NaNO₃) (c), todos a 25.0 °C. Las cifras entre paréntesis indican la desviación standard calculada para la última cifra significativa.

Reacción	log K		
	(a)	(b)	(c)
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HMoO}_4^-$	3.73(1)	3.58	3.53
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}(\text{OH})_6$	7.52(1)	7.34	7.26
$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	53.01(9)	52.58	52.80
$7\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ = \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	58.01(5)	57.51	57.42
$7\text{MoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	61.18(1)	60.83	60.84
$8\text{MoO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ = \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$	72.01(2)	71.53	71.56
$8\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ = \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{7-} + 4\text{H}_2\text{O}$	60.54(6)	59.46	-
$\text{HMoO}_4^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}(\text{OH})_6$	3.79		
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + \text{H}^+ = \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	5.04		
$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	3.13		
$\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{7-} + 3\text{H}^+ = \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	11.47		

Figura II-2-4. Diagrama de distribución de las diferentes especies involucradas en los equilibrios de condensación del molibdeno en las condiciones experimentales detalladas en el texto.



estabilidad. En este sentido, las aproximaciones mencionadas que tienen por objeto simplificar el estudio de estos sistemas deben ser cuidadosamente contrastadas.

II-2-5. Estudio potenciométrico del sistema molibdeno-ácido aspártico.

Las técnicas de análisis potenciométrico han sido reiteradamente usadas en el estudio de las especies complejas formadas por el molibdeno con diferentes ligandos orgánicos, sin embargo, solo el relativamente reciente desarrollo de métodos informáticos para el tratamiento estadístico de datos, bien documentado para diferentes sistemas (216)(217)(218), ha permitido incorporar eficazmente los efectos competitivos debidos a los equilibrios de condensación del metal.

El sistema molibdeno-ácido aspártico se ha estudiado sobre la base de tres valoraciones potenciométricas en disoluciones con relaciones ligando/metal de aproximadamente, 4, 5 y 10, respectivamente. En todos los casos partimos de disoluciones de aspartato Asp^{2-} , por adición de NaOH. La Tabla II-2-4 contiene los datos básicos de las experiencias realizadas, mientras que el listado de los datos experimentales de volumen de valorante, potencial medido, pH y peso estadístico de las medidas se halla contenido, para cada una de las tres experiencias potenciométricas, en el Apéndice I. A destacar que, en cada

uno de los casos, al igual que en la computación conjunta de las tres series de datos, los mejores valores de los parámetros estadísticos se obtienen para el referido modelo, siendo rechazados aquellos modelos que incluyen i) únicamente especies mononucleares, ii) únicamente especies binucleares, iii) especies con grado de condensación superior a 2.

Tabla II-2-4. Valoraciones potenciométricas, sistema molibdeno-ácido aspártico.

Volumen inic. (ml)	mmoles iniciales			conc. H ⁺ (M)	Nº ptos. exper.	E°' (mV)
	Mo	Asp	H ⁺			
40	0.0937	0.4786	0.058	0.105	80	387.0
40	0.1285	0.4591	0.115	0.098	57	381.5
45	0.1245	0.9294	0.610	0.2187	45	385.9

En la región entre pH 7 y pH 4, los resultados experimentales se ajustan claramente a la existencia de un complejo mononuclear respecto al metal de estequiometría 1:1 metal:ligando cuya formación a partir de iones molibdato y aspartato requiere la incorporación de dos protones. Sin embargo el análisis de los datos potenciométricos para valores del pH inferiores a 4 conduce a la necesidad de introducir especies dinucleares en el modelo, rechazando la incorporación de especies con grado de condensación superior. Al incorporar especies dinucleares, el programa

selecciona como modelo de reacción que conduce a un mejor ajuste de los datos potenciométricos al que formula la existencia de tres especies dímeras, todas ellas de estequiometría 2:2 metal:ligando, y cuya formación a partir de iones molibdato y aspartato exige la incorporación de 6, 7 y 8 moles de protones. La introducción de nuevas especies en el programa SUPERQUAD no produce, en ningún caso, mejoras sobre los parámetros estadísticos, de forma que son rechazadas por el selector de especies. Por tanto, y habida cuenta de los excelentes valores de los índices de confianza estadística, parece bien establecido el esquema de formación de especies contenido en la Tabla II-2-5, en la que aparecen los valores de las constantes de formación de las diferentes especies a partir de los iones aspartato y molibdato. A destacar que estos valores han sido calculados teniendo en cuenta la serie de datos establecidos en las experiencias previas dedicadas a las disoluciones de metal y ligando por separado, cuyas respectivas series de equilibrios de protonación y condensación se incorporan a la computación.

La Figura II-2-5 muestra el diagrama de distribución de estas especies, computado como fracción molar sobre el metal para una disolución de relación 1:100 metal:ligando. Las diferentes especies han sido designadas por sencillez mediante los coeficientes estequiométricos de los iones molibdato (p), aspartato (q) e hidrógeno (r), como p:q:r. En dicho diagrama puede observarse que la formación de especies complejas comienza a ser significativa a valores del pH

inferiores a 5.5, de forma que la especie monómera (1:1:2) es la mayoritaria entre pH 5.25 y pH 3.75, aproximadamente. Por debajo de pH 4.25 comienzan a formarse las especies dinucleares (2:2:6) y (2:2:7), la segunda de las cuales es la predominante alrededor de pH 3, mientras que la primera no llega a alcanzar un porcentaje mayoritario para ningún valor del pH. Finalmente, la especie (2:2:8) comienza a tener una participación significativa por debajo de pH 3, alcanzando su máxima concentración hacia pH 2.

Estos resultados suponen una novedad destacable en relación a los estudios en disolución llevados a cabo, tanto con el ácido aspártico, como con otros ligandos aminopolicarboxílicos. En primer lugar, se confirma la existencia de un complejo mononuclear que podemos formular sin ambigüedad como $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, presentando el core cis-trioxo, que exhibe su máxima estabilidad hacia pH 4.5. Junto a éste, una primera especie de estequiometría 2:2 metal:ligando, que requiere 3 moles de hidrogeniones por mol de molibdeno para su formación a partir de los iones molibdato y aspartato, puede formularse, al igual que las citadas para otros ligandos aminocarboxílicos (véase la sección I-5), tomando como base la unidad $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$, con un puente oxo sencillo.

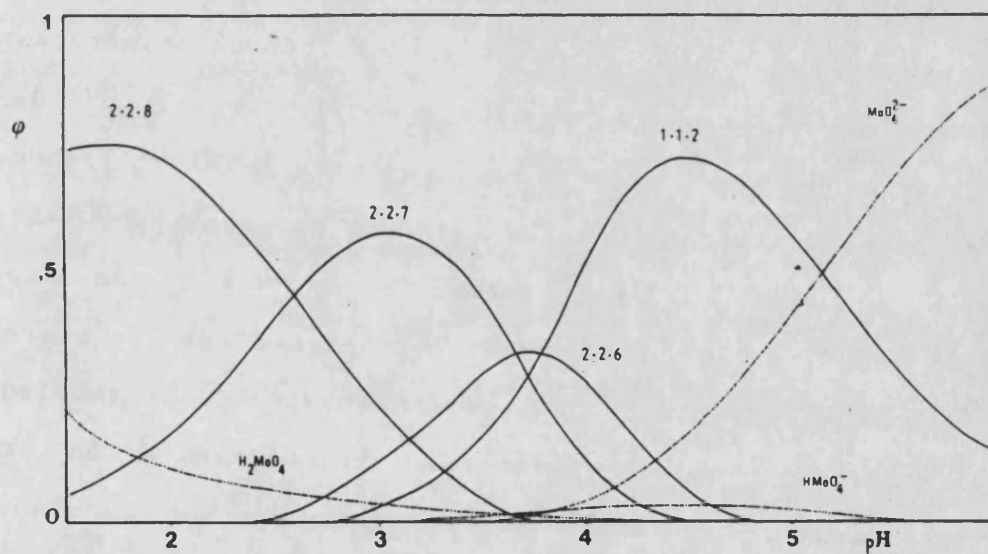
A estas especies se unen, de acuerdo con los resultados potenciométricos, dos nuevos complejos de estequiometría 2:2 metal:ligando, que requieren de la incorporación de 3.5 y 4 moles de protones por mol de molibdeno para su formación a

partir de ión aspartato e ión molibdato. estas especies podrian formularse tomando como base la unidad $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ incorporando grupos hidroxilo terminales, pero también podrian aceptarse estructuras basadas en la formación de dobles puentes oxo-hidroxilo y dioxo, respectivamente. Esta hipótesis se mostraría de acuerdo con la amplia evidencia existente en favor de la presencia de unidades estructurales de este tipo en los complejos formados por wolframio y molibdeno con ligandos de tipo polihidroxilico, tal y como se detalló en la sección I-3..

Tabla II-2-5. Equilibrios y constantes de formación de los complejos de molibdeno con el ácido aspártico en disolución acuosa obtenidos a partir de medidas potenciométricas a 25°C en medio NaNO₃ 0.1 M. Entre paréntesis se indica la desviación standard calculada para la última cifra significativa.

Reacción	logK
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Asp}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	16.01(1)
$2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Asp}^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	43.12(2)
$2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Asp}^{2-} + 7\text{H}^+ = \text{HMo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	46.79(2)
$2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Asp}^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	49.40(3)
$2\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	11.10
$\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^{2-} + \text{H}^+ = \text{HMo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^-$	3.67
$\text{HMo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2$	2.61

Figura II-2-5. Diagrama de distribución de los complejos formados por el molibdeno y el ácido aspártico calculada para una disolución 1 mM en molibdato y 0.1 M en ácido aspártico.



II-3. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA MOLIBDENO- ACIDO ASPARTICO.

II-3-1. Confirmación de la existencia de especies complejas.

II-3-1-a. Introducción.

Con objeto de confirmar la formación de especies complejas en disolución acuosa entre el molibdeno y el ácido aspártico se ha procedido a la realización de un estudio espectrofotométrico de dicho sistema. En un primer paso, se obtendrá la variación de absorbancia con el pH de las disoluciones en las que hay presentes metal y ligando, con respecto a las de metal y ligando por separado, variación que acompaña a la previsible formación de especies complejas. Con ello, podremos obtener información acerca del número de especies y de sus intervalos de estabilidad. A continuación se procederá a la determinación de la estequiometría, grado de condensación y constante de estabilidad de las diferentes especies, utilizando para ello los que hemos dado en denominar métodos estequiométricos, desarrollados en el Departamento de química Inorgánica de la Universidad de Valencia (219) (220) y que serán descritos en los Apéndices III y IV.

Para llevar a cabo una contrastación de la formación de especies complejas, hemos procedido a la determinación de la absorbancia de disoluciones de molibdato de sodio en una

al pH permite caracterizar el número de especies complejas formadas y el intervalo de valores del pH en que predomina cada una de ellas, delimitado por los puntos singulares de la curva (máximos, mínimos y puntos de inflexión) que corresponderían a las condiciones de máxima concentración de las diferentes especies; las zonas intermedias corresponden a las zonas de pH en que tienen lugar los equilibrios de interconversión entre los diferentes complejos.

II-3-1-b. Procedimiento experimental.

Se prepararon muestras de 25 ml en concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M en Na_2MoO_4 y $5 \cdot 10^{-2}$ M en ácido aspártico a partir de disoluciones stock de dichos reactivos en concentraciones $5 \cdot 10^{-3}$ M para el molibdato de sodio y 0.10 M para el ácido aspártico, adicionándolas en los volúmenes necesarios para alcanzar las concentraciones anteriormente citadas. Como sal de fondo se adicionó a todas ellas NaClO_4 hasta concentración 1.0 M, a fin de mantener una fuerza iónica constante en la disolución. Junto a estas, se prepararon disoluciones de molibdato de sodio y de ácido aspártico, separadamente, en las mismas concentraciones que las muestras problema.

El pH de las disoluciones se ajustó por adición de disoluciones concentradas de HClO_4 y/o NaOH , determinándose los valores del mismo con un pHmetro Radiometer PHM82.

Las medidas de absorbancia se efectuaron en un espec-

trofotómetro ultravioleta-visible Pye-Unicam SP8-100, utilizando cubetas de 1.00 cm de espesor, tomando como referencia disoluciones 1.0 M de NaClO_4 .

II-3-1-c. Resultados y discusión.

En la Tablas II-3-1 y II-3-2 se muestran, respectivamente, las absorbancias a 240 nm de disoluciones 5.10^{-4} M en molibdato de sodio (A_M), de disoluciones 5.10^{-2} en ácido aspártico (A_L) y de disoluciones que contienen ambos reactivos en las concentraciones referidas (A), a diferentes valores del pH y en medio 1.0 M en NaClO_4 .

La Figura II-3-1 muestra la representación gráfica de las absorbancias de las disoluciones problema (A) y de las disoluciones de metal (A_M) y de ligando (A_L) frente al pH. Se ha representado, asimismo, la diferencia de absorbancias $A-A_L$, cuyo perfil frente al pH permite distinguir las siguientes regiones:

- a) $\text{pH} \geq 6.5$: No se aprecia diferencia de absorbancias con respecto al metal libre, dentro del margen de precisión de las medidas, lo que es indicativo de la ausencia de especies complejas.
- b) $4.0 \leq \text{pH} \leq 6.5$: Los valores de $A-A_L$ aumentan rápidamente hasta alcanzar un máximo relativo a $\text{pH}=4.5$, que correspondería a la formación de una especie compleja cuya máxima estabilidad se sitúa en torno a este último valor del pH.

c) $1.0 \leq \text{pH} \leq 4.0$: Se produce un aumento de los valores de A-AI a medida que disminuye el pH, alcanzando un máximo hacia $\text{pH}=2.0$. Esta variación puede interpretarse como correspondiente a la formación de una especie compleja cuyo máximo concentración se ubica hacia $\text{pH} 2.0$; la región entre $\text{pH} 2.5$ y $\text{pH}=4.0$ se atribuirá, por tanto, al equilibrio de interconversión entre las especies complejas.

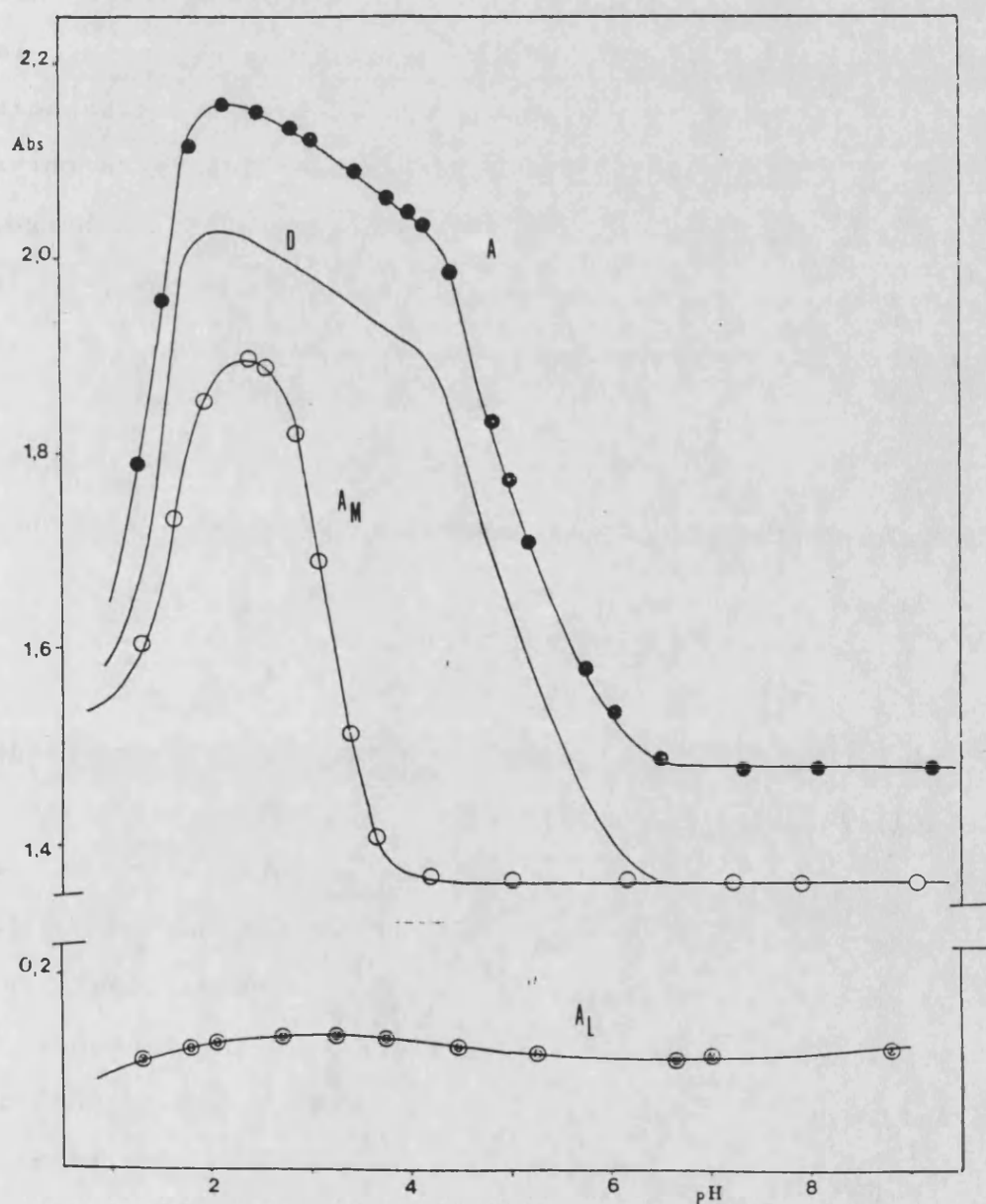
Tabla II-3-1. Valores de la absorbancia de disoluciones 5.10^{-4} M en molibdato de sodio y 5.10^{-2} M en ácido aspártico en medio NaClO_4 1.0 M a 25°C ; celdas de 1.00 cm, a diferentes valores del pH.

pH	A	pH	A
9.23	1.481	4.14	2.037
8.06	1.480	4.01	2.050
7.31	1.480	3.80	2.062
6.47	1.485	3.47	2.089
5.99	1.530	3.07	2.124
5.75	1.579	2.88	2.135
5.20	1.712	2.50	2.152
5.00	1.776	2.12	2.160
4.81	1.832	1.82	2.120
4.43	1.985	1.38	1.795

Tabla II-3-2. Variación de la absorbancia con el pH en disoluciones $5.10^{-4}M$ en molibdato de sodio (Am) y en disoluciones $5.10^{-2}M$ en ácido aspártico (Al), ambas a $25^{\circ}C$ y en medio $NaClO_4$ 1.0 M, celdas de 1.00 cm.

pH	Am	pH	Al
9.45	1.361	9.06	0.120
8.00	1.360	8.80	0.120
7.31	1.362	7.01	0.120
6.24	1.361	6.63	0.118
5.11	1.360	5.28	0.121
4.26	1.366	4.49	0.125
3.68	1.408	3.73	0.136
3.47	1.509	3.24	0.141
3.17	1.687	2.70	0.139
2.98	1.816	2.05	0.132
2.68	1.887	1.80	0.127
2.48	1.891	1.30	0.117
2.03	1.850		
1.73	1.732		
1.39	1.600		

Figura II-3-1. Variación de absorbancia a 240 nm con el pH de disoluciones $5 \cdot 10^{-4}$ M en molibdato de sodio y 0.05 M en ácido aspártico (A), así como de disoluciones de metal (A_M) y ligando (A_L) por separado en las concentraciones indicadas. La curva D corresponde a la diferencia entre los valores de A y A_L .



Si tenemos en cuenta los resultados potenciométricos previos, el perfil de A-Al frente al pH permite proponer la existencia de dos especies complejas mayoritarias, que designaremos por el momento como I y II, cuyos máximos de concentración se sitúan, respectivamente, a pH 4.5 y 2.0, y que corresponderían a las especies formuladas como $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ y $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2$ (o $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Asp})_2$) a partir del estudio potenciométrico previo. Debemos hacer notar la correspondencia entre el diagrama de campos de existencia calculado a partir de los datos potenciométricos y la curva general deducida de las medidas de absorbancia. Sin embargo, estas últimas no permiten establecer inequívocamente la existencia de otras especies complejas a valores del pH intermedios entre 2.0 y 4.5.

II-3-2. Estequiometría de las especies complejas formadas.

II-3-2-a. Consideraciones preliminares.

Establecida la existencia de dos especies complejas mayoritarias entre el molibdeno y el ácido aspártico y delimitados los intervalos de pH en que aparecen, el siguiente paso se dirige a la determinación de su estequiometría y constante de estabilidad condicional. Para ello aplicaremos las generalizaciones de los métodos de Asmus (219) y de Razones Molares (220) mencionadas con anterioridad y que permiten la determinación simultánea de

la estequiometría, grado de condensación y constante de estabilidad condicional (pH-dependiente) de especies complejas en disolución a partir de la medida de una propiedad física Y, que sea proporcional a la concentración de especie compleja presente.

Estos métodos son de especial interés para el estudio del sistema molibdeno-ácido aspártico, ya que las especies complejas poseen carácter moderadamente débil. En efecto, los métodos de Job o de variaciones continuas (221) y de Razones Molares (222) requieren la presencia de complejos fuertes y, además, no permiten determinar el grado de condensación; por otro lado, el método de la recta de Asmus (223), que si es aplicable a complejos débiles, presenta también este segundo inconveniente. Habida cuenta de la frecuente presencia de complejos dímeros en la química de coordinación del molibdeno, se hace necesario recurrir a los mencionados métodos generalizados que permiten determinar el grado de condensación de las especies complejas.

Como requisitos básicos para la correcta aplicación de dichos métodos debemos citar:

- a) Las experiencias deben realizarse a un pH dado y bajo fuerza iónica constante.
- b) Se debe formar una única especie compleja en las condiciones elegidas.
- c) El complejo debe ser moderadamente débil.
- d) Todas las especies químicas que influyan en la variable Y

deben verificar la ley de Lambert-Beer en relación a la propiedad física elegida.

e) Los coeficientes de actividad termodinámica deben poder considerarse como unidad como buena aproximación, lo que requiere, en general, el empleo de disoluciones diluidas.

f) Las experiencias deben realizarse a una temperatura dada.

Bajo estas premisas, ambos métodos se basan en la determinación de los valores de la variable Y que exhiben diferentes disoluciones con una concentración analítica fija de uno de los reactivos (en nuestro caso el metal) y concentraciones crecientes del otro reactivo (en nuestro caso el ligando), a un pH dado. Entonces, la absorbancia de una disolución que contiene concentraciones analíticas CL^0 y CM^0 de ligando y metal, respectivamente, podrá escribirse, suponiendo la existencia de una única especie compleja M_nL_n , como:

$$A = \epsilon \cdot c + \epsilon_M \cdot (CM^0 - m \cdot c) + \epsilon_L \cdot (CL^0 - n \cdot c).$$

Expresión en la que ϵ , ϵ_M y ϵ_L son los coeficientes de extinción molar del complejo, del metal y del ligando, respectivamente y de la que podemos deducir que la concentración de complejo, c, será proporcional a la diferencia de absorbancias Y definida por la relación:

$$Y = A - A_L - A_M = \epsilon' \cdot c,$$

siendo $A_L = \epsilon_L \cdot CL^0$, $A_M = \epsilon_M \cdot CM^0$ y ϵ' un coeficiente de extinción molar aparente dado por:

$$\epsilon' = \epsilon - m \cdot \epsilon_M - n \cdot \epsilon_L.$$

Si se cumplen las condiciones enumeradas anteriormente, el valor de Y debe aumentar desde cero, en ausencia de ligando, hasta un valor límite, Y_{lim} , que se alcanzará cuando todo el reactivo minoritario se encuentre formando la especie compleja, lo que teóricamente exigiría un exceso infinitamente grande de ligando, pero que, en la práctica, puede considerarse alcanzado para un exceso suficientemente elevado del mismo.

Las principales ecuaciones matemáticas que permiten el cálculo de los parámetros estequiométricos (relación estequiométrica, grado de condensación y constante de estabilidad condicional), de una determinada especie compleja, mediante los métodos generalizado de Asmus y de Razones Molares se exponen en los Apéndices II y III. No obstante, la deducción de estas ecuaciones se expone más detalladamente en dos artículos generales ya publicados (219)(220).

II-3-2-b. Estequiometría y constante de estabilidad del complejo I.

Con el fin de determinar la estequiometría del que hemos dado en llamar complejo I del sistema molibdeno-ácido aspártico, se ha procedido a la determinación de la

absorbancia de disoluciones $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en molibdato de sodio y concentraciones crecientes de ácido aspártico, todas ellas bajo fuerza iónica constante conseguida por adición de NaClO_4 hasta concentración 1.0 M, ajustando el pH a un valor de 4.50 mediante adición de HClO_4 y/o NaOH concentrados. Se seleccionó este valor del pH por corresponder al primer máximo de la curva general $Y=f(\text{pH})$, determinante de la máxima estabilidad de la especie compleja.

La experiencia se completó con la determinación de las absorbancias de disoluciones de ácido aspártico al pH de operación, en las concentraciones utilizadas en las muestras anteriores, nuevamente empleando NaClO_4 como sal de fondo en concentración 1.0 M. Finalmente, se determinó la absorbancia a $\text{pH}=4.50$ de disoluciones $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en molibdatos de sodio. En todos los casos, el volumen de las muestras fué de 10 ml y las medidas de absorbancia se llevaron a cabo con celdas de 1.00 cm bajo termostatación a 25°C .

i) Método de Asmus generalizado.

La Tabla II-3-3 contiene los valores de las absorbancias a 260 nm de las muestras problema (A) y de las disoluciones de ácido aspártico (AL), cuya concentración se expresa por la relación ligando/metal (L/M) entre las respectivas concentraciones analíticas de las mismos en las muestras. La tabla recoge asimismo los volúmenes v de una disolución $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de ácido aspártico empleados en la

preparación de las mencionadas muestras y de los correspondientes blancos de ligando.

Asimismo aparece tabulada la diferencia de absorbancias Y , calculadas a partir de los respectivos valores de A , A_L y A_M y los valores de la función $Y^{1/\delta}/v^n$ calculados para diferentes pares de valores de los parámetros δ y n , representativos de la estequiometría del complejo, que formularemos como $M_\delta L_n$.

La Figura II-3-2 recoge la representación gráfica de las absorbancias A , A_L y A_M , así como de la diferencia de absorbancias Y , en función de la relación L/M , que determina la curva de saturación del sistema a $\text{pH}=4.50$, pudiendo apreciarse la curva sigmoideal característica de la variación de Y frente a la relación ligando/metal.

La Figura II-3-3 muestra la representación gráfica de $Y^{1/\delta}/v^n$ frente a Y para los diferentes valores de los parámetros δ y n , evidenciando que aparece una línea recta para $\delta=1$ y $n=1$, lo que indica que nos encontramos ante un complejo mononuclear de estequiometría 1:1 metal:ligando.

El ajuste por mínimos cuadrados de dicha recta permite obtener los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente (coeficiente de correlación, $r=0.997$) a partir de los cuales es posible determinar $Y_{1:1} = 0.595$, que corresponde a un valor del coeficiente de extinción molar aparente de $1190 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$. Finalmente, es posible calcular el valor de la constante de formación condicional que resulta ser de $1.61 \cdot 10^2$.

Tabla II-3-3. Aplicación del método de Asmus generalizado al complejo I. Absorbancias a 260 nm de disoluciones $5.10^{-4}M$ en molibdato de sodio conteniendo diferentes excesos de ácido aspártico. $V=10$ ml, $b=5.10^{-2}M$, $A_M=0.192$. Celdas de 1.00 cm, $pH=4.50$.

v(ml)	L/M	A	Al	Y	$Y^{1/5}/v^n$			
					(1:1)	(1:2)	(2:1)	(2:2)
0.40	4	0.355	0.018	0.145	0.362	0.906	0.602	0.952
0.60	6	0.409	0.025	0.192	0.320	0.533	0.566	0.730
0.80	8	0.455	0.031	0.232	0.290	0.362	0.538	0.602
1.00	10	0.497	0.037	0.268	0.268	0.268	0.518	0.518
1.20	12	0.532	0.044	0.296	0.247	0.206	0.497	0.453
1.40	14	0.558	0.051	0.315	0.225	0.161	0.474	0.401
1.60	16	0.585	0.058	0.335	0.209	0.131	0.458	0.362
1.80	18	0.606	0.064	0.350	0.194	0.108	0.441	0.329
2.00	20	0.628	0.071	0.365	0.182	0.091	0.427	0.302
2.20	22	0.650	0.078	0.380	0.173	0.078	0.416	0.280

Figura II-3-2. Curva de saturación a $\text{pH}=4.50$. Medidas de absorbancia a 260 nm en disoluciones $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en molibdato de sodio y excesos crecientes en ácido aspártico.

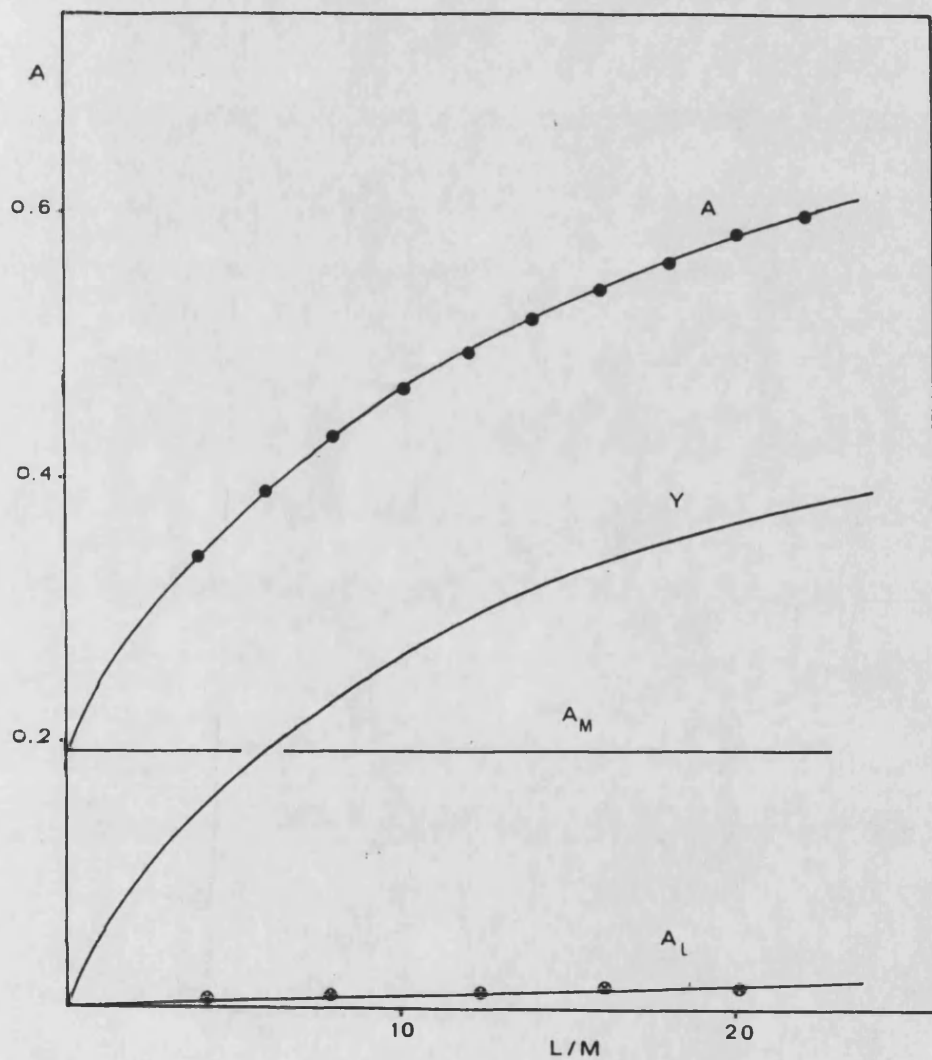
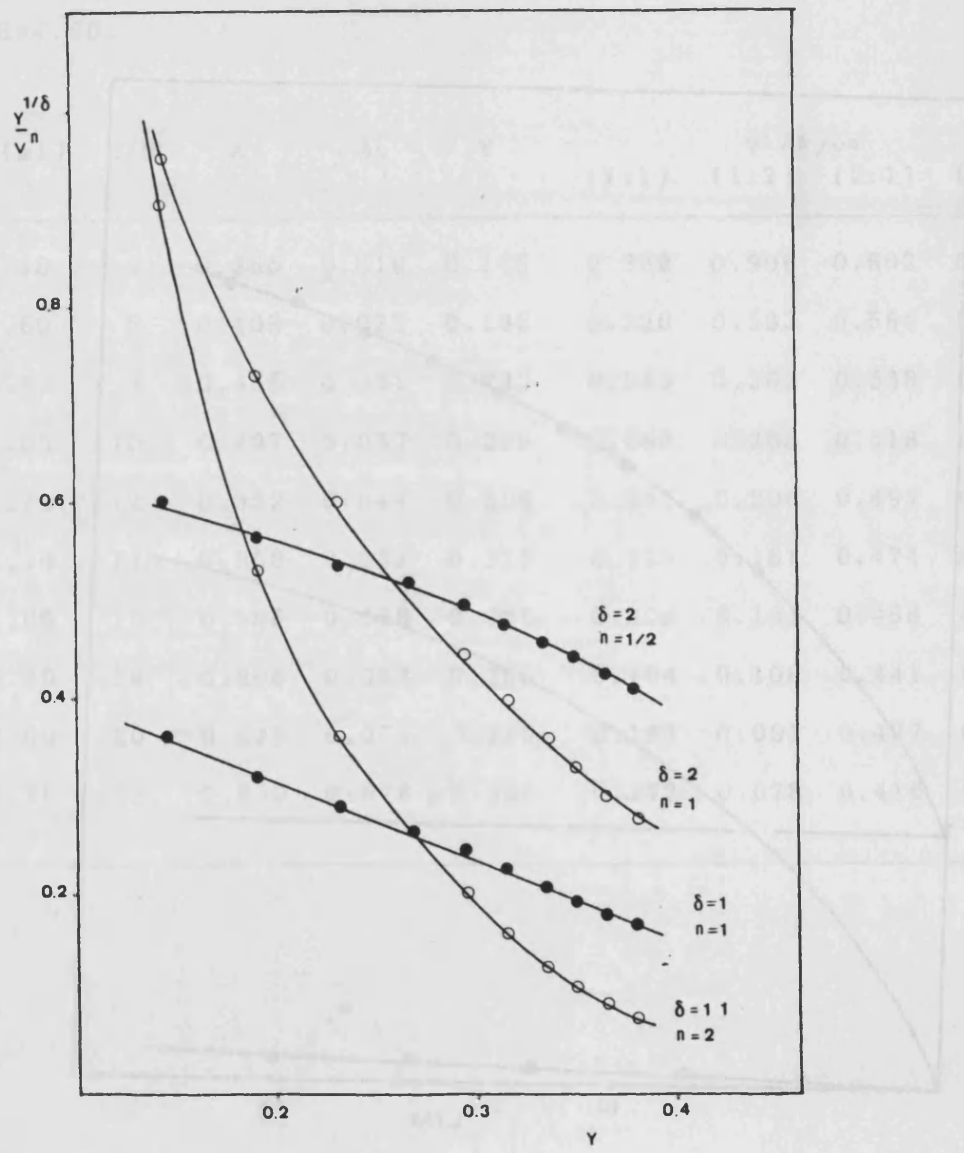


Figura II-3-3. Representación de $Y^{1/\delta}/v^n$ frente a Y para distintos valores de los parámetros δ y n ; $pH=4.5$.



ii) Método de Razones Molares generalizado.

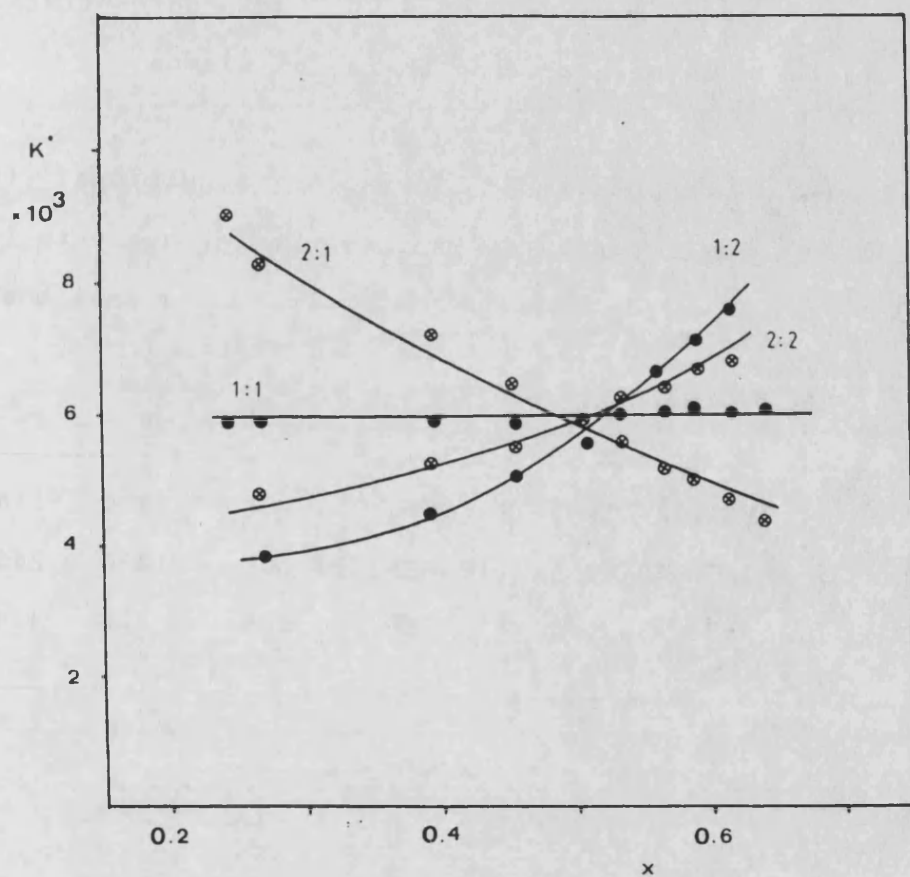
La Tabla II-3-4 contiene los valores de la fracción x de metal que se encuentra complejado en disoluciones con una relación creciente L/M a $pH=4.50$ y las correspondientes diferencias de absorbancia Y a 260 nm para diferentes concentraciones de ácido aspártico $CL^{\circ}(x)$. La tabla recoge igualmente los valores del parámetro K^* para diferentes pares de coeficientes estequiométricos, m , n , como se recoge en la Figura II-3-4.

Los valores de x se han calculado tomando $Y_{11m}=0.595$ y, a la vista de los valores calculados de K^* , cabe confirmar la estequiometría $1:1$ metal:ligando para el complejo I formado entre el molibdeno y el ácido aspártico. A partir del valor medio de K^* a diferentes valores de x para $m=1$, $n=1$, podemos calcular la constante de formación condicional de dicho complejo, con el resultado de $1.68 \cdot 10^2$, en consonancia con el determinado por el método generalizado de Asmus.

Tabla II-3-4. Aplicación del método generalizado de Razones Molares al complejo I molibdeno-ácido aspártico. pH=4.50. Valores de la diferencia de absorbancias Y a 260 nm (celdas de 1.00 cm) para diferentes excesos de ligando.

L/M	x	Y	K* (10 ³)			
			(1:1)	(1:2)	(2:1)	(2:2)
4	0.244	0.145	5.83	3.09	9.10	4.07
6	0.262	0.192	5.96	3.88	8.30	4.79
8	0.390	0.232	5.95	4.52	7.45	5.26
10	0.450	0.268	5.82	5.02	6.55	5.53
12	0.497	0.296	5.81	5.53	5.96	5.79
14	0.529	0.315	5.99	6.10	5.74	6.16
16	0.563	0.335	5.99	6.55	5.33	6.36
18	0.588	0.350	6.09	7.04	5.10	6.61
20	0.613	0.365	6.10	7.45	4.80	6.76
22	0.639	0.380	6.04	7.79	4.43	6.83

Figura II-3-4. Representación de K^* frente a la fracción x de metal que se encuentra formando complejo a $\text{pH}=4.5$.



Los resultados obtenidos por ambos métodos coinciden entre sí para diferentes longitudes de onda. La Tabla II-3-5 muestra los valores de la constante de formación condicional y del coeficiente de extinción molar aparente, calculados a 240 nm, 250 nm y 260 nm, por los métodos generalizados de Asmus y de Razones Molares a pH=4.50, pudiendo constatarse la existencia de un buen acuerdo entre los mismos.

Tabla II-3-5. Constante de formación condicional (pH-dependiente) y coeficientes de extinción molar aparente (ϵ') y absoluto (ϵ) ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{cm}^{-1}$) del complejo I molibdeno-ácido aspártico.

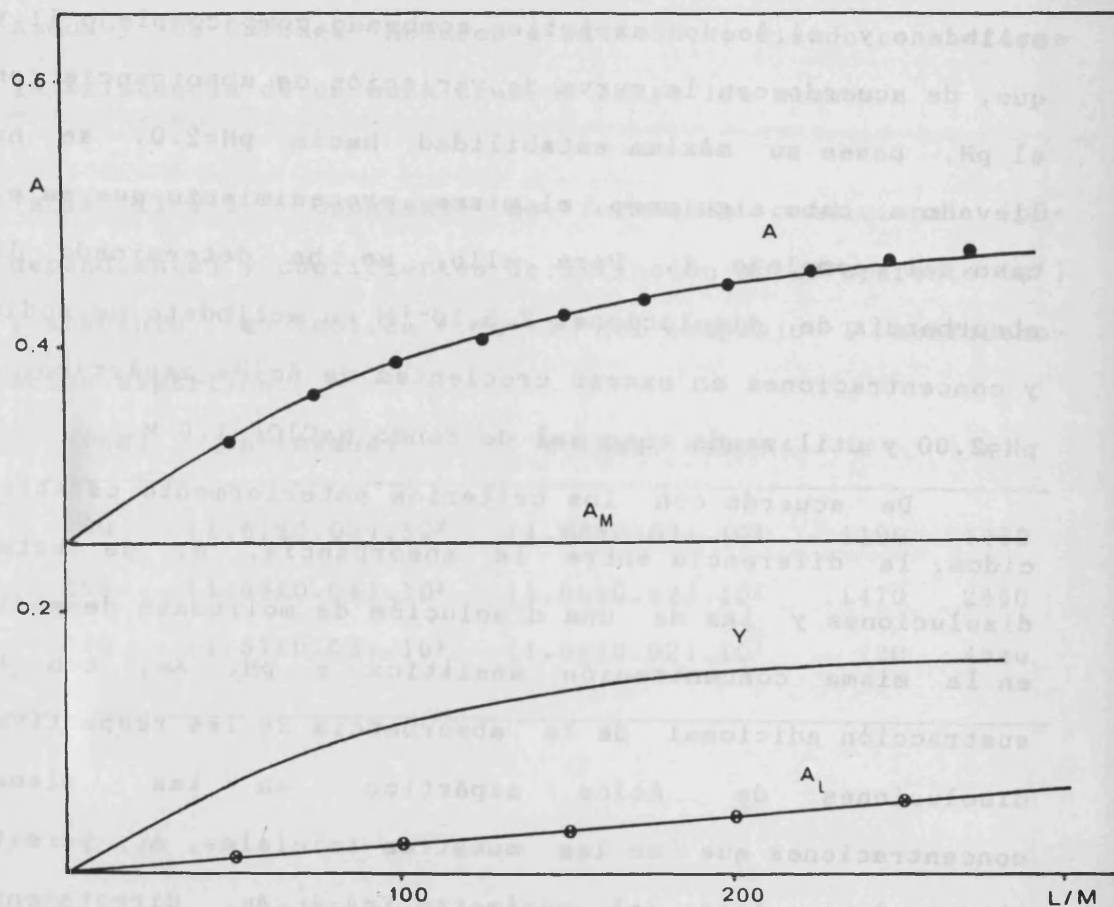
λ (nm)	K (Asmus)	K (Raz. Mol.)	ϵ'	ϵ
260	$(1.61 \pm 0.03) \cdot 10^2$	$(1.68 \pm 0.03) \cdot 10^2$	1190	1450
250	$(1.69 \pm 0.04) \cdot 10^2$	$(1.66 \pm 0.02) \cdot 10^2$	1470	2450
240	$(1.57 \pm 0.03) \cdot 10^2$	$(1.62 \pm 0.02) \cdot 10^2$	720	4540

II-3-2-c. Estequiometría y constante de estabilidad del complejo II.

La determinación de la estequiometría y constante de estabilidad condicional del complejo formado por el molibdeno y el ácido aspártico nombrado como complejo II y que, de acuerdo con la curva de variación de absorbancia con el pH, posee su máxima estabilidad hacia pH=2.0, se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del complejo I. Para ello, se ha determinado la absorbancia de disoluciones $2.5 \cdot 10^{-4} M$ en molibdato de sodio y concentraciones en exceso crecientes de ácido aspártico, a pH=2.00 y utilizando como sal de fondo $NaClO_4$ 1.0 M.

De acuerdo con los criterios anteriormente establecidos, la diferencia entre la absorbancia, A, de estas disoluciones y las de una disolución de molibdato de sodio en la misma concentración analítica y pH, A_M , con la sustracción adicional de la absorbancia de las respectivas disoluciones de ácido aspártico en las mismas concentraciones que en las muestras iniciales, A_L , permite obtener los valores del parámetro $Y=A-A_L-A_M$, directamente proporcional a la concentración de especie compleja. La Figura II-3-5 muestra la representación $Y=f(L/M)$, que hemos dado en llamar curva de saturación, siendo L/M la relación entre las concentraciones analíticas de ligando y metal.

Figura II-3-5. Curva de saturación para el sistema molibdeno-ácido aspártico a pH=2.00. medidas de absorbancia a 260 nm sobre disoluciones $2.5 \cdot 10^{-4}$ M en molibdato de sodio y excesos crecientes de ácido aspártico.



i) Método de Asmus generalizado.

Como hemos indicado, se ha procedido a la preparación de muestras de volumen total 10 ml en concentración $2.5 \cdot 10^{-4} M$ en molibdato de sodio por adición de 1.0 ml de una disolución stock de dicha sal de concentración $2.5 \cdot 10^{-3} M$ y diferentes volúmenes v de una disolución de ácido aspártico de concentración 0.25M. La Tabla II-3-6 contiene los valores de v , la relación L/M , A , A_L , así como los valores de la diferencia de absorbancias Y , calculada a partir de los anteriores y del valor $A_M=0.250$, todos ellos medidos a 260 nm, a $pH=2.00$ y bajo fuerza iónica constante 1.0 M en $NaClO_4$. Todas las medidas de absorbancia se efectuaron en celdas de 1.00 cm y a la temperatura de $25^\circ C$.

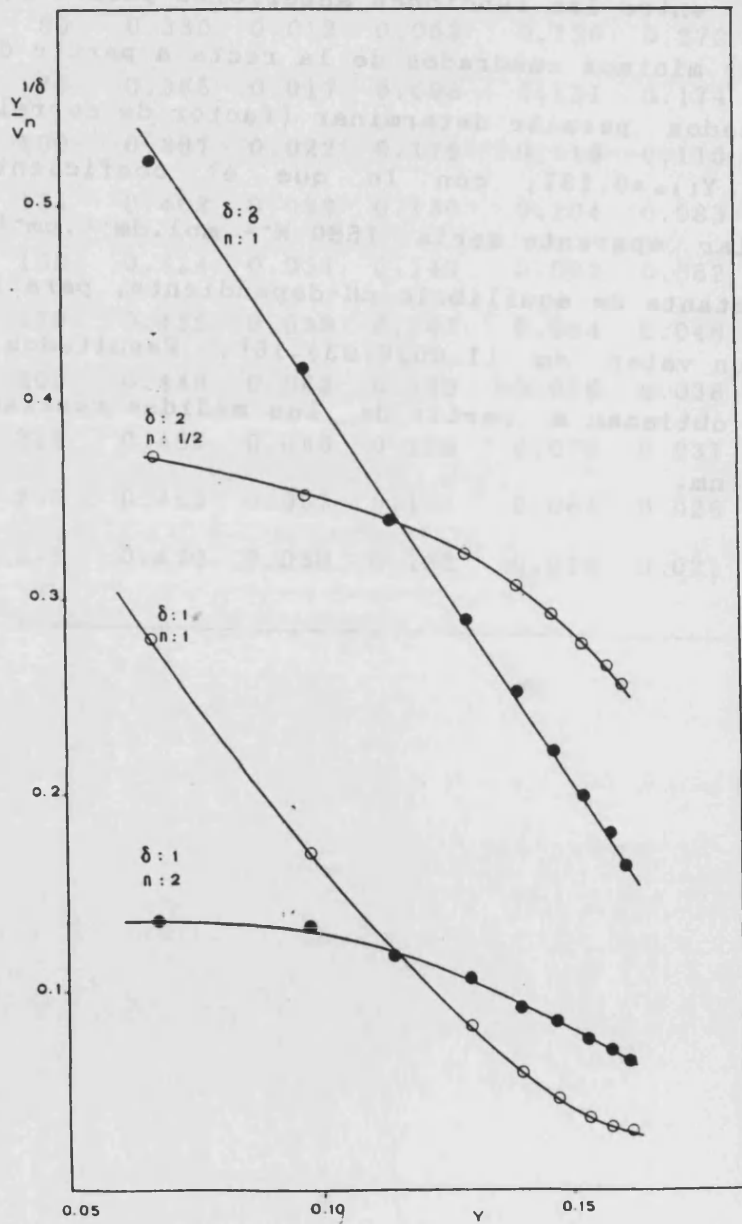
La Tabla II-3-6 contiene, finalmente, los valores de la función $Y^{1/\delta}/v^n$ calculados para diferentes pares de valores de los coeficientes δ y n , que conducen a las estequiometrias indicadas en la misma.

Tabla II-3-6. Aplicación del método de Asmus generalizado al sistema molibdeno-ácido aspártico a pH=2.00.

v(ml)	L/M	A	A _L	Y	Y ^{1/6} /v ⁿ			
					(1/1)	(1/2)	(2/1)	(2/2)
0.50	50	0.330	0.012	0.068	0.136	0.272	0.369	0.522
0.75	75	0.365	0.017	0.098	0.131	0.174	0.361	0.417
1.00	100	0.387	0.022	0.115	0.115	0.115	0.339	0.339
1.25	125	0.408	0.028	0.130	0.104	0.083	0.322	0.288
1.50	150	0.424	0.034	0.140	0.093	0.062	0.306	0.249
1.75	175	0.436	0.039	0.147	0.084	0.048	0.290	0.219
2.00	200	0.446	0.043	0.153	0.076	0.038	0.276	0.196
2.25	225	0.456	0.048	0.158	0.070	0.031	0.265	0.177
2.50	250	0.463	0.053	0.161	0.064	0.026	0.254	0.160
2.75	275	0.470	0.058	0.162	0.059	0.021	0.243	0.146

Estos resultados permiten atribuir, tal y como se hace patente en la Gráfica II-3-5, que representa los valores de $Y^{1/\delta}/V^n$ frente a los de Y , la estequiometría 2:2 metal:ligando para el complejo II, al obtener una dependencia lineal entre las funciones anteriores para $\delta=2$, $n=1$. El ajuste por mínimos cuadrados de la recta a partir de los valores indicados permite determinar (factor de correlación de 0.996). $Y_{int}=0.197$, con lo que el coeficiente de extinción molar aparente sería $1580 \text{ M}^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}.\text{cm}^{-1}$, así como la constante de equilibrio pH-dependiente, para la que se obtiene un valor de $(1.00 \pm 0.03) \cdot 10^7$. Resultados comparables se obtienen a partir de las medidas realizadas a 240 nm y 250 nm.

Figura II-3-6. Aplicación del método generalizado de Asmus al sistema molibdeno-ácido aspártico a pH=2.00. Representación gráfica de $Y^{1/\delta}/V^n$ frente a Y para diferentes pares de valores de los coeficientes.



ii) Método de Razones Molares generalizado.

La Tabla II-3-7 contiene los valores de la fracción molar de metal que se encuentra formando complejo, x , así como los de la diferencia de absorbancias, Y , para sucesivos valores de la relación L/M y los valores de la constante K^* computados para diferentes pares de coeficientes estequiométricos.

Los valores de x se han calculado a partir de las absorbancias medidas a 260 nm sobre disoluciones $2.5 \cdot 10^{-4} M$ en molibdato de sodio y diferentes excesos de ácido aspártico, tomando $Y_{11.1} = 0.200$.

Estos resultados confirman la atribución de la estequiometría 2:2 metal:ligando al complejo II molibdeno-ácido aspártico, permitiendo evaluar su constante de formación condicional en $(1.03 \pm 0.03) \cdot 10^7$, en buen acuerdo con el valor calculado por el método generalizado de Asmus. Como puede verse en la Figura II-3-7, únicamente para dicha estequiometría permanece constante el valor de K^* para diferentes valores de x .

La Tabla II-3-8 contiene los valores de las constantes de estabilidad pH-dependientes calculadas, por ambos métodos, a partir de medidas de absorbancia a tres longitudes de onda, pudiendo apreciarse una buena concordancia entre los resultados.



Tabla II-3-7. Aplicación del método generalizado de razones molares al sistema molibdeno-ácido aspártico a pH=2.00.

L/M	x	Y	K* (10 ²)			
			(1/1)	(1/2)	(2/1)	(2/2)
50	0.337	0.068	2.45	1.73	3.26	2.01
75	0.485	0.098	1.76	1.70	1.82	1.94
100	0.569	0.115	1.88	2.15	1.62	2.01
125	0.644	0.130	1.72	2.30	1.23	1.95
150	0.693	0.140	1.65	2.47	1.02	1.95
175	0.728	0.147	1.63	2.65	0.89	1.97
200	0.757	0.153	1.60	2.81	0.78	1.96
225	0.782	0.158	1.56	2.95	0.68	1.95
250	0.797	0.161	1.59	3.13	0.64	2.00
275	0.802	0.162	1.69	3.40	0.67	2.04



Figura II-3-7. Aplicación del método generalizado de razones molares al sistema molibdeno-ácido aspártico a pH=2.00.

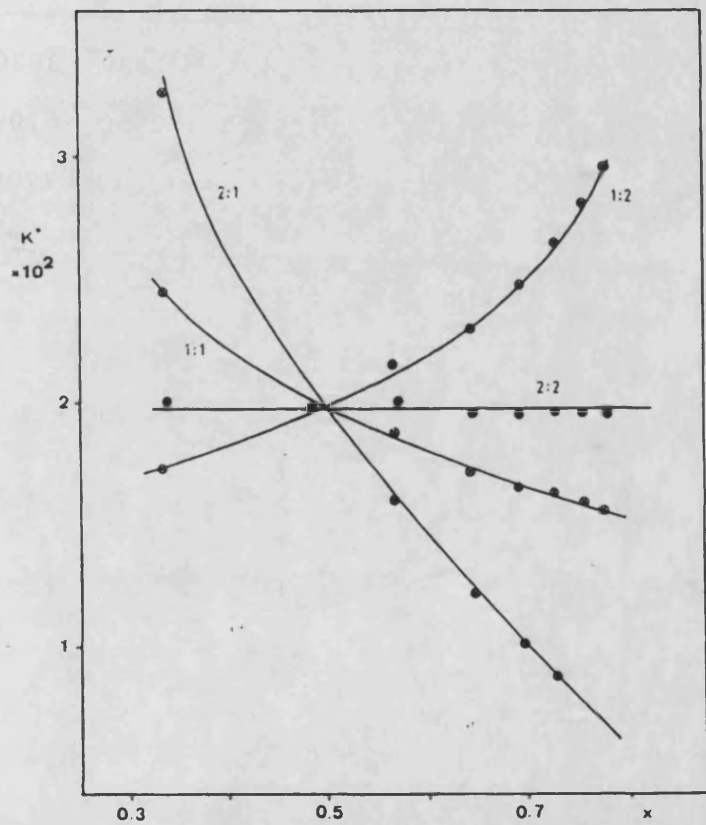
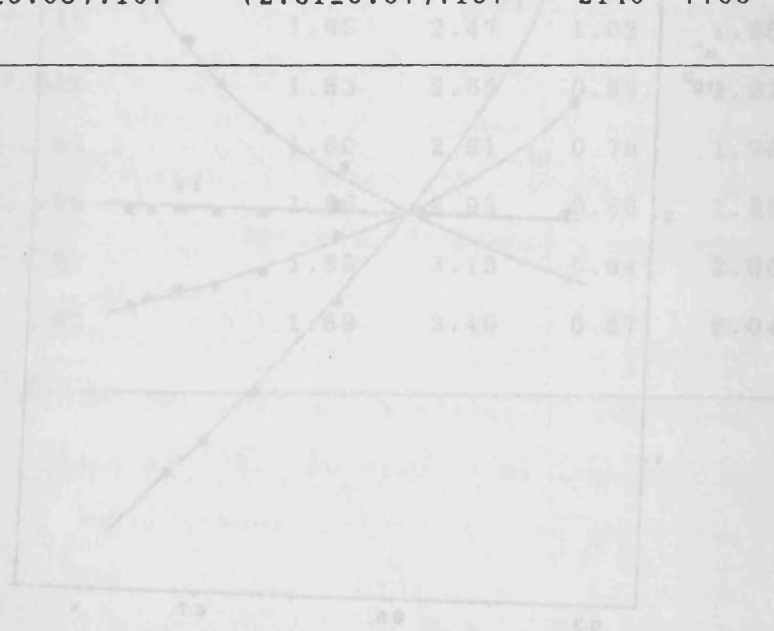


Tabla II-3-8. Constantes de estabilidad condicional a pH=2.00 y coeficientes de extinción molar aparente (ϵ') y absoluto (ϵ) ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{cm}^{-1}$) para el complejo II molibdeno-ácido aspártico.

λ (nm)	K (Asmus)	K (Raz. Mol.)	ϵ'	ϵ
260	$(1.00 \pm 0.03) \cdot 10^7$	$(1.03 \pm 0.03) \cdot 10^7$	1620	3620
250	$(1.02 \pm 0.03) \cdot 10^7$	$(5.26 \pm 0.30) \cdot 10^7$	2250	6100
240	$(2.53 \pm 0.08) \cdot 10^7$	$(2.61 \pm 0.07) \cdot 10^7$	2140	7700



II-3-3. Equilibrio de formación y grado de condensación del complejo I.

II-3-3-a. Introducción.

La curva de variación de absorbancia en función del pH permite establecer la existencia de las zonas del mismo en que predominan las diferentes especies complejas formadas en disolución acuosa. Como ya indicamos, a valores del pH comprendidos entre 6.5 y 4.0 tiene lugar el equilibrio de formación del complejo I a partir de los iones molibdato y del ligando deprotonado, mientras que para valores del pH comprendidos entre 4.0 y 2.0 tiene lugar el equilibrio de interconversión entre las diferentes especies complejas, procesos que asimismo involucran la transferencia de hidrogeniones.

Como paso previo a la formulación de estos equilibrios debemos tener en cuenta los correspondientes equilibrios de protonación que afectan al ligando como reactivo en exceso, previamente objeto de estudio. El diagrama de distribución (Figura II-2-2) muestra la presencia de cuatro especies diferentes en disolución acuosa cuyos campos de existencia en función del pH pueden delimitarse conocidos los valores de las sucesivas constantes de acidez.

De acuerdo con dicho diagrama, la especie $(-OOC)CH(NH_2)CH_2(COO^-)$, que representaremos como Asp^{2-} es mayoritaria a pH superiores a 10, mientras que a pH entre 4

y 9 lo es la especie $(-OOC)CH(NH_3^+)CH_2(COO^-)$, que formularemos como $HAsp^-$. Para valores del pH inferiores a 4 predominan sucesivamente, las especies $(-OOC)CH(NH_3^+)CH_2COOH$ (H_2Asp) y $HOOCCH(NH_3^+)CH_2COOH$ (H_3Asp^+).

De esta manera, los equilibrios de formación e interconversión de los complejos formados por el molibdeno y el ácido aspártico pueden representarse, en la región de pH entre 6.5 y 4.0, correspondiente a la formación del complejo I, mediante:



expresión en la que a representa el grado de condensación del complejo y s el número de protones involucrado en su formación a partir de la especie $HAsp^-$, que es la presente de forma absolutamente mayoritaria en dicho intervalo de valores del pH. Los valores de s y a pueden determinarse a partir de los datos espectrofotométricos contenidos en las Tablas II-3-1 y II-3-2 por aplicación del método de Viossat (226), como será detallado a continuación.

II-3-3-b. Aplicación del método de Viossat al equilibrio de formación del complejo I.

A la vista de la Figura II-3-1, que representa la variación con el pH de la diferencia de absorbancias $Y=A-A_L$, magnitud que es proporcional a la concentración de especie compleja, nos encontramos que a pH entre 6.5 y 4.0 aumentará la concentración de complejo I hasta alcanzar su valor

máximo a pH=4.0. Si admitimos que el exceso de ligando es lo suficientemente grande como para que el metal se halle completamente complejado a dicho valor del pH, podremos calcular la fracción molar, α_I de metal que se halla formando el complejo a cualquier pH comprendido entre 4.0 y 6.5 como:

$$\alpha_I = (Y_I - Y)/(Y_I - Y_0).$$

Siendo Y la diferencia de absorbancias a un pH dado, Y_0 el valor de dicha magnitud a pH=6.5, en el que podemos suponer que no se forma complejo, mientras que Y_I representa el valor de dicha magnitud a pH=4.0 en el que admitiremos que todo el metal se encuentra complejado. Si como es habitual representamos por C_M^0 y por C_L^0 las concentraciones analíticas de metal y ligando, respectivamente, la aplicación de la ley de acción de masas al equilibrio de formación del complejo I permite llegar a la expresión:

$$\log(\alpha_I^{1/a}/(1-\alpha_I)) =$$

$$= \log K + (1/a)\log a + (1-1/a)\log C_M^0 + y \log C_L - s \text{pH},$$

que corresponde a una variación lineal del primer miembro con el pH cuando utilizemos excesos suficientemente elevados de ligando, de forma que podamos aproximar $C_L \approx C_L^0$.

De acuerdo con este resultado, la representación gráfica de $f(\alpha_I) = \log(\alpha_I/(1-\alpha_I))$ frente al pH debe proporcionar una línea recta cuando sustituyamos el valor adecuado del grado de condensación a; la pendiente de dicha recta nos proporcionará, además, el número de hidrogeniones, s, involucrado en la reacción de formación del complejo.

Por este procedimiento podremos establecer el grado de condensación del complejo y el número de hidrogeniones involucrados en el equilibrio de formación del mismo. Además, si la relación estequiométrica metal:ligando nos es conocida, podremos asimismo evaluar la constante de formación pH-independiente de la especie compleja.

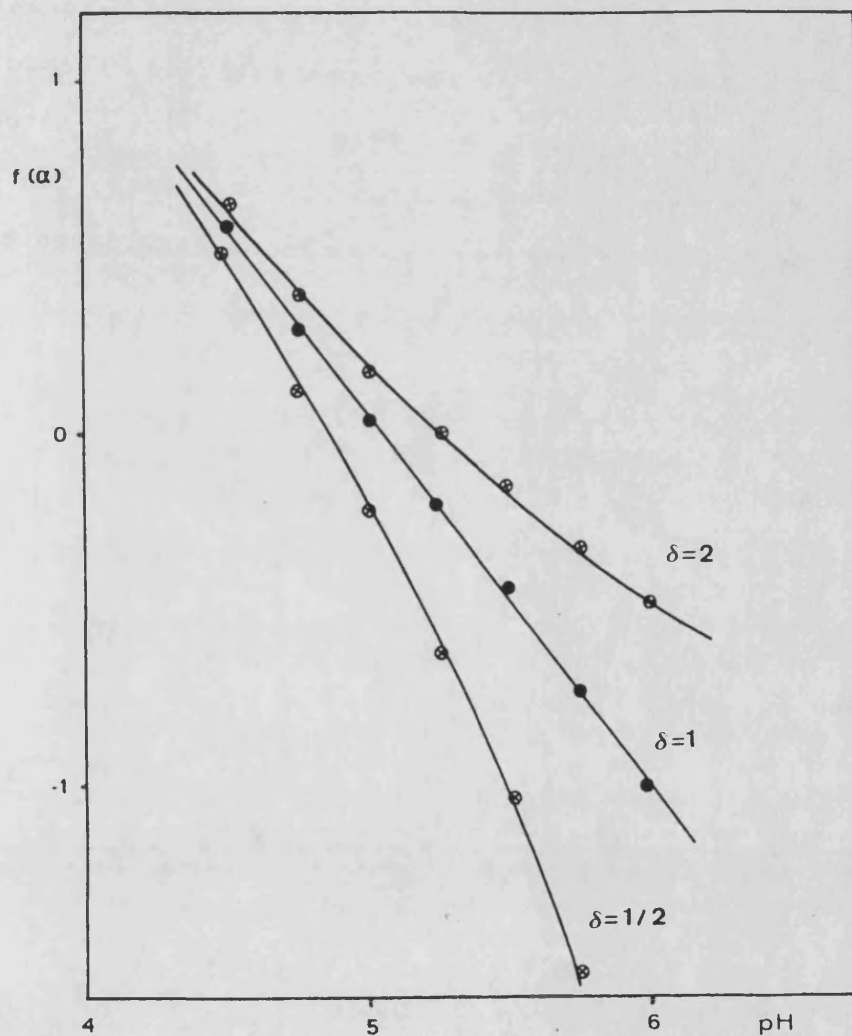
La Tabla II-3-8 contiene los valores de Y derivados de las medidas de absorbancia a 240 nm en disoluciones $5 \cdot 10^{-4}$ M en molibdato de sodio y $5 \cdot 10^{-2}$ M en ácido aspártico en el intervalo de valores del pH comprendidos entre 6.5 y 4.0. A partir de estos valores y tomando $Y_1 = 0.680$, podemos calcular los valores tabulados de α_1 y de la función $f(\alpha_1)$ sustituyendo en ella diferentes valores del grado de condensación a.

Como puede observarse en la Figura II-3-9, se obtiene una línea recta para $a=1$, lo que indica que el complejo I es mononuclear respecto al metal, confirmando nuestros resultados previos que le atribulan una estequiometría 1:1 metal:ligando. Por otra parte, el ajuste por mínimos cuadrados proporciona para la pendiente de dicha recta un valor de -1.05 ± 0.11 , permitiendo atribuir inequívocamente un valor unidad al coeficiente s. Teniendo en cuenta que la especie de ácido aspártico que predomina en el intervalo de valores del pH elegido es la formulada como HAsp^- , podemos escribir el equilibrio de formación del complejo I como:



Además, el ajuste lineal indicado proporciona para la

Figura II-3-9. Aplicación del método de Viossat al complejo I molibdeno-ácido aspártico. Representación de $f(\alpha) = \log(\alpha^{1/\delta}/(1-\alpha))$ frente al pH para diferentes valores del grado de condensación, δ .



ordenada en el origen un valor de 5.30 ± 0.01 (coeficiente de correlación lineal 0.999), a partir del cual es posible calcular el valor de la constante de equilibrio de formación que resulta $k = (4.19 \pm 0.05) \cdot 10^6$.

Este valor concuerda con el que podemos calcular a partir de los valores de la constante de formación condicional obtenidos por aplicación de los métodos estequiométricos, en buen acuerdo, a su vez, con el calculado potenciométricamente, como veremos seguidamente.

II-4. ANALISIS DE RESULTADOS.

II-4-1. Comparación de los valores de las constantes de formación determinadas por diferentes procedimientos.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las secciones precedentes, el molibdeno y el ácido aspártico forman cuatro especies complejas estables en disolución acuosa. La primera de ellas posee la estequiometría 1:1 metal:ligando y se forma en medio debilmente ácido alcanzando su máxima concentración a pH=4. Para este complejo es aceptable una estequiometría basada en el core cis-trioxomolibdeno, con lo que su equilibrio de formación a partir de iones molibdato y aspartato (HAsp^-), que va acompañado de la captación de un mol de hidrogeniones por mol de iones molibdato, puede expresarse como:



equilibrio para el que el método de Viossat proporciona un valor de la correspondiente constante $K=4.19.10^6$. Esta constante de equilibrio puede compararse directamente con la que es posible calcular a partir de la aplicación de los métodos estequiométricos a pH 4.5, teniendo en cuenta que se determina con ellos el valor de la constante condicional (pH-dependiente) que podríamos formular como:

$$K = \frac{[\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}].[\text{HAsp}^-]},$$

por lo que el valor de la constante pH-independiente, K , se obtendría como $K=K.[\text{H}^+]$, introduciendo el valor del pH de

operación. Así, tomando $K=1.66.10^2$, obtenemos $K=5.25.10^6$, en excelente concordancia con el valor calculado por el método de Viossat.

Por otra parte, estos valores coinciden con sus homólogos que podemos determinar a partir de las constantes de formación potenciométricas, β_{pqr} , teniendo en cuenta los equilibrios de protonación del ligando. En efecto, para el complejo I podemos escribir:

$$\beta_{112} = [\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}] / [\text{MoO}_4^{2-}][\text{Asp}^{2-}][\text{H}^+]^2,$$

esto es,

$$\beta_{112} = [\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}] / [\text{MoO}_4^{2-}][\text{HAsp}^-][\text{H}^+] K_{a3} = K/K_{a3},$$

por lo que, tomando $\log\beta_{112}=16.01$ y $pK_{a3}=9.56$, podemos calcular un valor $K=2.82.10^6$ en concordancia con los anteriormente expuestos, teniendo en cuenta las diferencias en la fuerza iónica.

Si nos remitimos al denominado complejo II, la contrastación de los valores de las constantes de formación determinadas por los diferentes métodos resulta más difícil, por cuanto nos situamos en la región de pH en la que coexisten diferentes formas condensadas del metal, por un lado, y proporciones similares de los iones H_3Asp^+ y H_2Asp . No obstante, en una primera aproximación, y a la vista del diagrama de distribución mostrado en la Figura II-2-4, podemos aceptar que el molibdeno no complejado se encuentra formando mayoritariamente la especie $\text{Mo}(\text{OH})_6$; tratamiento que es formalmente equivalente al empleado por Lagrange et

al. (158) para la comparación de las constantes de equilibrio de diferentes complejos de W y Mo ($\text{Mo}(\text{OH})_6 = \text{H}_2\text{MoO}_4 = \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). De esta manera, el equilibrio de formación a pH 2 podría escribirse como:



de tal manera que la constante potenciométrica β_{228} , dada por:

$$\beta_{228} = [\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2] / [\text{MoO}_4^{2-}]^2 [\text{Asp}^{2-}]^2 [\text{H}^+]^8,$$

puede relacionarse con la constante condicional calculada a partir de los datos espectrofotométricos obtenidos a pH=2.00, teniendo en cuenta las relaciones:

$$[\text{H}_2\text{MoO}_4] = \beta_{12} \cdot [\text{MoO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2,$$

$$[\text{H}_2\text{Asp}] = [\text{Asp}^{2-}] [\text{H}^+]^2 / K_{a2} \cdot K_{a3},$$

$$K = [\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})] / [\text{H}_2\text{MoO}_4] [\text{H}_2\text{Asp}];$$

a partir de las cuales llegamos a:

$$K = \beta_{228} \cdot (k_{a2} K_{a3})^2 / \beta_{12}^2.$$

Utilizando los valores $\log_{228}=49.40$, $\log\beta_{12}=7.52$ y $\text{p}K_{a3}=9.63$, $\text{p}K_{a2}=3.68$, todos ellos determinados potenciométricamente, podemos predecir un valor $K=5.6 \cdot 10^7$, que está de acuerdo con los valores calculados por aplicación de los métodos estequiométricos ($K=1.1 \cdot 10^7$). Estos resultados son indicativos de la consistencia interna de los procedimientos empleados, factor que podemos destacar habida cuenta de la complejidad de los sistemas de estas características.

II-4-2. Comparación con los complejos formados por el molibdeno con otros ligandos aminopolicarboxílicos.

Aunque hay una bibliografía relativamente abundante en relación a los equilibrios de formación de complejos de molibdeno con algunos ligandos aminopolicarboxílicos, solamente las constantes de equilibrio de las formas monómeras han sido tabuladas con regularidad (83)(84)(85)(177)(178)(179)(180). En la Tabla II-4-1 se muestran los valores atribuidos por diferentes autores a las constantes de formación (β_{112} en nuestra terminología) de varios complejos $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$. En ella puede observarse como los ligandos IDA, EDTA y NTA forman complejos cuya constante de equilibrio supera en unos dos órdenes de magnitud a la calculada para el ácido aspártico, lo que está de acuerdo con las ideas expuestas en la sección I-4, que atribuyen una menor estabilidad a las especies complejas en las que se forman anillos de seis o siete eslabones, en relación a aquellas que forman anillos de cinco eslabones menos tensionados, como es el caso de los ligandos anteriormente mencionados (IDA, NTA, EDTA).

Por lo que respecta a los complejos dinucleares, no es posible establecer comparaciones fiables en la medida en que los datos existentes en la bibliografía son escasos y fragmentarios. A título de ejemplo, la constante calculada para el equilibrio de interconversión:

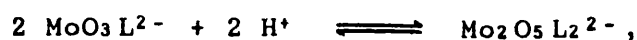


Tabla 11-4-1. Constantes de formación a partir del ión molibdato y del ligando aniónico de los complejos $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$.

Ligando	$\log\beta_{112}$	Método y condiciones (ref.)
IDA	18.48	Potenciom. (25°C, 3M NaClO_4) (179)
MIDA	18.2	^1H RMN (35°C, 0.03M TMACl) (177)
EDTA	18.76	Potenciom. (25°C, 3M NaClO_4) (179)
EDDA	19.69	Potenciom. (25°C, 3M NaClO_4) (179)
NTA	18.60	Potenciom. (25°C, 3M NaClO_4) (178)
Asp	16.79	Potenciom. (25°C, 0.16M KNO_3) (186)
Asp	15.73	Espectrofot. (18°C, 1M NaCl) (187)
Asp	16.01	Potenciom. (25°C, 0.1M NaNO_3)
Asp	16.35	Espectrof. V-UV (25°C, 1M NaClO_4)

para L=MIDA (100) a partir de datos potenciométricos toma un valor de 10^7 , que es de un orden de magnitud similar a la determinada por nosotros para L=Asp (10^9). En cualquier caso, parece desaconsejable el intento de establecer correlaciones detalladas sobre la base de los datos existentes en la bibliografía, habida cuenta de la incertidumbre en la computación de los equilibrios de condensación del molibdeno e incluso de los mismos equilibrios de formación de especies complejas.

II-4-3. Esquema general de los equilibrios de formación e interconversión.

Los resultados potenciométricos y espectrofotométricos permiten proponer la existencia de cuatro especies complejas entre el molibdeno y el ácido aspártico en disolución acuosa cuyas estequiometrías, grados de condensación e intervalos de estabilidad pueden resumirse en:

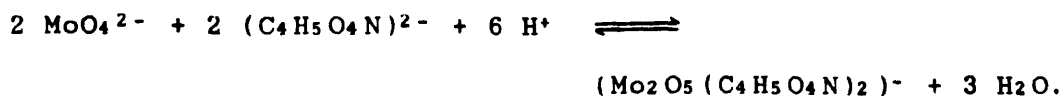
6.5 > pH > 4.00:

Se forma una especie monómera de estequiometría 1:1 metal:ligando que requiere 2 protones para su formación a partir de iones molibdato (MoO_4^{2-}) y aspartato ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}^{2-}$) y que podemos formular como $\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N})$ que exhibe el core cis-trioxomolibdeno.

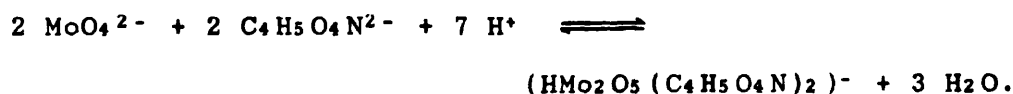


4.00 > pH > 1.50:

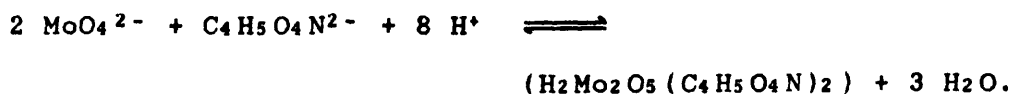
Aparecen sucesivamente tres especies dimeras de estequiometría 2:2 metal:ligando; la primera de ellas, cuyo máximo de concentración se sitúa hacia pH 3.5, requiere tres moles de hidrogeniones por mol de molibdeno para su formación a partir de los iones molibdato y aspartato, pudiendo asignarle la unidad Mo_2O_5 , con un puente oxometálico sencillo, correspondiente a la estequiometría $(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_2)^{2-}$. El mencionado equilibrio de formación puede representarse por:



A pH ligeramente inferior (3.0), es máxima la concentración de una nueva especie dímera cuya formación requiere 3.5 moles de protones por mol de molibdeno y que formularemos como $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}))^-$, con un grupo hidroxilo terminal y un puente oxometálico sencillo o con un doble puente oxo-hidroxilo entre los átomos de molibdeno. El equilibrio de formación a partir de iones aspartato y molibdato sería:

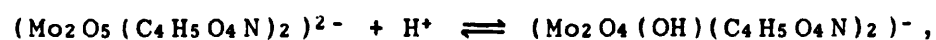


Finalmente, una tercera especie compleja dinuclear alcanza su máxima concentración en torno a pH 2, exigiendo la incorporación de cuatro moles de hidrogeniones por mol de molibdeno para su formación a partir de los iones aspartato y molibdato, según:



Esta especie puede formularse bien como $(\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 (\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_2)$, con un puente oxometálico simple, bien como $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_2)$, mostrando un doble puente oxometálico, siempre manteniendo la tricoordinación por parte del ligando. Esta segunda posibilidad parece más verosímil habida cuenta del comportamiento observado para el caso de ligandos de tipo polihidroxicarboxílico, descrito en la sección I-3. De acuerdo con estas premisas, podemos formular

los siguientes equilibrios de formación e interconversión entre los complejos de molibdeno(VI) y ácido aspártico:



Las constantes de equilibrio calculadas potenciométricamente para estos procesos se encuentran tabuladas en la Tabla II-2-6.

II-4-4. Consideraciones de orden estructural.

Los estudios por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{17}O y ^{95}Mo realizados sobre los complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos (168)(169)(170) (180) han puesto de manifiesto, de forma inequívoca, la generalidad de la tricoordinación y la adopción de la unidad cis-trioxometálica en las especies mononucleares, confirmada en diferentes complejos caracterizados en estado sólido (174). A título de ejemplo, la Figura II-4-1 muestra el espectro de ^{13}C RMN obtenido sobre una disolución 0.05 M en molibdeno y 0.25 M en ácido aspártico a pH=4, con indicación de las asignaciones realizadas de acuerdo los criterios generales seguidos para este tipo de especies en los estudios de Freeman et al. para complejos de wolframio y molibdeno (176)(180). La Tabla II-4-2 permite comparar nuestros resultados, obtenidos en disoluciones de concentración 0.5 M en molibdato de sodio y 1.0 M en ácido aspártico a pH=4 y pH=6, con los datos existentes en la literatura (180)(189), ambos a pH=6 y en cantidades equimolares de metal y ligando. Como puede observarse, las diferencias entre el desplazamiento químico de los carbonos del ligando libre y del complejo exhiben una ligera variación con el pH, siendo más acusadas a pH=4.

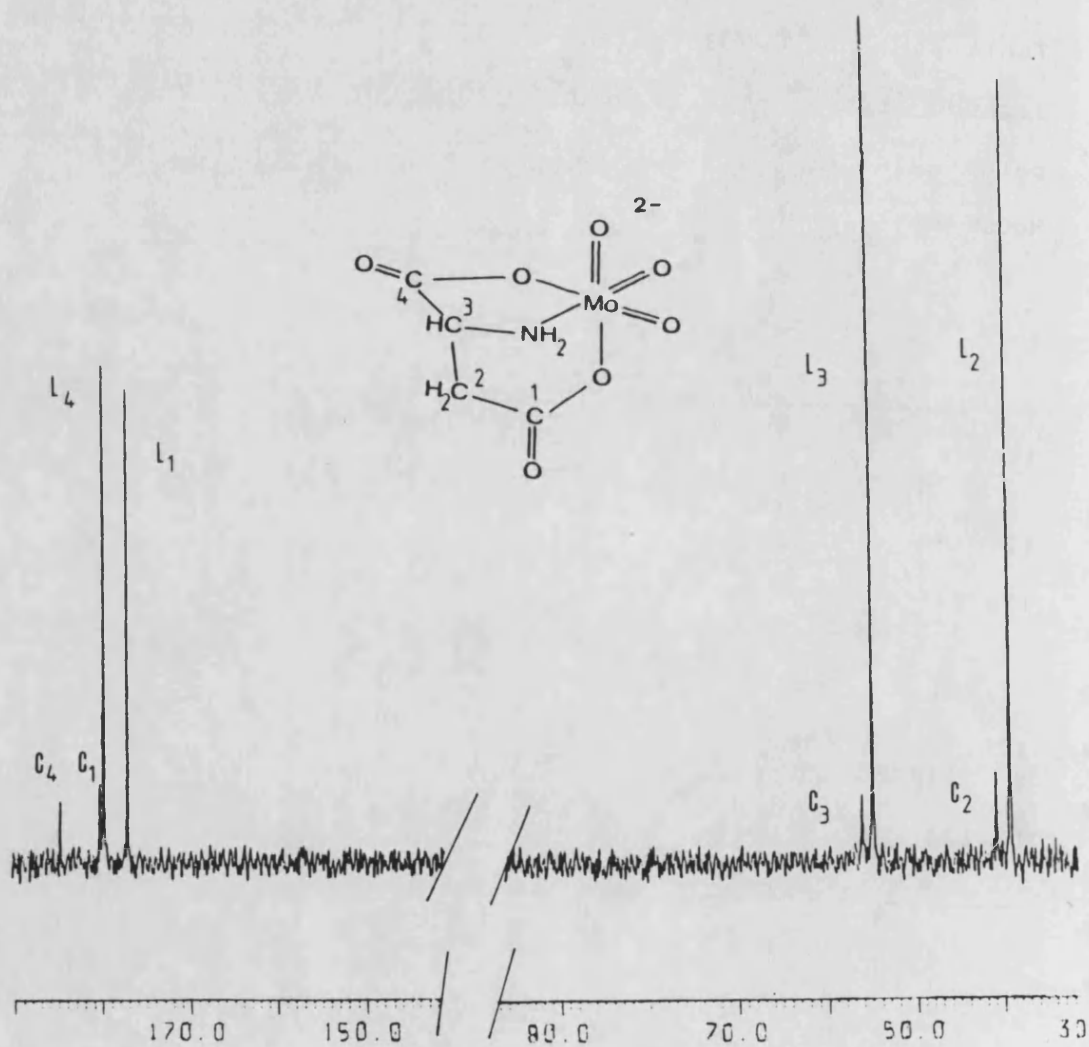
Por otra parte, la obtención de espectros de RMN a valores del pH inferiores a 4 se ve dificultada por la escasa solubilidad del ácido aspártico, lo que,

desafortunadamente, ha impedido la preparación de disoluciones en concentración suficientemente elevada como para hacer accesible un adecuado registro espectral, por lo que no es posible aportar información acerca de las especies dinucleares.

Tabla II-4-2. Desplazamientos químicos correspondientes al ligando libre (L) y complejoado (C) (diferencia entre paréntesis) en el espectro de ^{13}C RMN de disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$.

C ¹		C ²		C ³		C ⁴		Cond. (ref.)
L	C	L	C	L	C	L	C	
175.46		37.77		53.27		178.67		pH=6 (180)
178.40		39.10		53.40		182.84		
(2.94)		(1.33)		(0.13)		(4.17)		
176.84		38.97		54.40		180.03		pH=5
179.74		40.21		55.07		184.20		
(2.90)		(1.24)		(0.67)		(4.17)		
176.70		38.77		54.41		179.39		pH=4
179.83		40.41		55.66		184.39		
(3.13)		(1.64)		(1.25)		(5.00)		

Figura II-4-1. Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono de una disolución de molibdato de sodio y ácido aspártico a pH=4; relación L/M=2. Se indican las señales de ligando libre (L) y complejo (C).



III. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SISTEMA MOLIBDENO-ACIDO
ASPARTICO.

III-1. INTRODUCCION.

III-1-1. Consideraciones generales.

III-1-1-a. Antecedentes.

Como ya hemos indicado, una de las características básicas que se atribuyen a los compuestos de coordinación susceptibles de ser usados en la modelización del comportamiento químico de los enzimas de molibdeno es la de ser fácilmente reducibles. Es evidente, por tanto, el interés que posee el estudio del comportamiento electroquímico de los complejos de molibdeno. En este sentido, llama la atención el hecho de que, pese a la amplitud y variedad de publicaciones en torno a los complejos de este elemento con ligandos de tipo aminopolicarboxílico, no se han emprendido estudios sistemáticos de su comportamiento electroquímico. De hecho, únicamente pueden mencionarse estudios puntuales sobre los sistemas molibdeno-EDTA (227), molibdeno-ácido orto-picolilaminodiacético (228) y molibdeno-NTA (229). Sin embargo estos trabajos se centran principalmente en la respuesta electroquímica en medios muy ácidos e ignoran la eventual formación de especies complejas dinucleares, por lo que aportan una escasa información electroquímica. En trabajos más recientes, Schultz et al. (86)(230)(231) estudian el comportamiento electroquímico de los complejos dinucleares de Mo(V) con EDTA, cisteína y etil-cisteína,

contrastando su reducción a especies también dinucleares de Mo(III) en disolución acuosa. Sin embargo, no hay estudios que completen la totalidad de los posibles estados de oxidación del molibdeno en sistemas de este tipo.

Cabe señalar al respecto que la electroquímica del molibdeno en disolución acuosa, tanto en presencia como en ausencia de agentes complejantes es extremadamente complicada. En particular, el comportamiento electroquímico del molibdeno no complejado está todavía sujeto a controversia. Así, se ha caracterizado la existencia de especies estables de Mo(V) y Mo(III) como resultado de la reducción electródica del Mo(VI) en medios ácidos (232)(233)(234)(235)(236), discutiéndose sobre la existencia de especies intermedias de Mo(IV) (236)(237)(238) e incluso sobre la viabilidad de formas de Mo(II) (239), cuestión que no parece aceptable (240). En cualquier caso, los registros electroquímicos se muestran muy sensibles a la naturaleza del electrolito de fondo, pH del medio, agente y concentración de tampón y concentración del metal.

Analógamente, la respuesta electroquímica de los complejos de molibdeno puede llegar a ser de una gran complejidad debida a la variedad de estados de oxidación que puede exhibir el metal (+6, +5, +4 y +3, esencialmente), con inclusión eventual de especies con estado de oxidación mixto y también, en buena medida, por la presencia frecuente de reacciones químicas acopladas a los procesos de transferencia electrónica en la interfase electrodo-diso-

lución. Finalmente, la formación de diferentes especies complejas en un mismo estado de oxidación, dependiendo del pH del medio, constituye un factor adicional que complica la interpretación del comportamiento electroquímico de los complejos de molibdeno.

No es sorprendente, por tanto, la carencia de estudios sistemáticos de la electroquímica de los complejos de molibdeno con ligandos aminocarboxílicos, carencia que se extiende a otros grupos de ligandos. Es importante señalar a este respecto, que la mayor parte de los estudios electroquímicos que parten de complejos de Mo(VI) se han dirigido hacia aquellos que exhiben el *core* MoO_2^{2+} (241)(242)(243)(244)(245), del que sería ejemplo especialmente interesante el del sistema molibdeno-catecol, susceptible de reducción reversible a especies monómeras de Mo(V) y Mo(III) (246)(247), en contra de la tendencia generalizada a la formación de complejos dimeros en estos estados de oxidación. Por contra, la atención prestada a los complejos que presentan la unidad MoO_3 ha sido muy escasa. De hecho, únicamente cabe citar el reciente estudio de Herrmann y Wieghardt sobre la electroquímica de los complejos de Mo(VI) con triaminas cíclicas (85) (1,4,7-triazociclononano, tcn, y N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazociclononano, Me-tcn), en medio muy ácido ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2M).

En consecuencia, nos hemos planteado el estudio del comportamiento electroquímico de los complejos de molibdeno

con ligandos aminopolicarboxílicos, atendiendo a las siguientes consideraciones:

a) Los oxocomplejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos cumplen algunos de los requisitos básicos para los compuestos modelo de los molibdoenzimas, en particular, la formación de especies monómeras estables en pH moderadamente bajos.

b) Estos complejos pueden considerarse representantes arquetípicos de la unidad MoO_3 , presente en la formiato deshidrogenasa, como ya indicamos en la sección I-4, por lo que el análisis de su respuesta electroquímica puede aportar información significativa de cara a la descripción de los mecanismos determinantes de la actividad enzimática.

Conscientes de la importancia que posee la descripción de la respuesta electroquímica de los complejos de molibdeno con los ligandos de tipo aminocarboxílico nos hemos planteado el estudio del sistema molibdeno-ácido aspártico como primer paso en la investigación sobre la electroquímica de este grupo de compuestos. La elección del mismo está aconsejada por el hecho de que forma complejos binucleares relativamente poco estables, según informa el estudio en disolución previamente llevado a cabo, de tal manera que es posible delimitar con claridad las condiciones experimentales (intervalo de pH de operación, exceso de ligando) que permitan conseguir el predominio de la especie

mononuclear que es la que posee un mayor interés desde un punto de vista bioquímico.

III-1-1-b. Experimental.

El estudio del comportamiento electroquímico del sistema molibdeno-ácido aspártico en disolución acuosa se ha llevado a cabo mediante técnicas polarográficas, ciclovol-tamperométricas y culombimétricas, utilizando concentraciones de especie compleja comprendidas entre $5 \cdot 10^{-4}$ M y $5 \cdot 10^{-3}$ M y excesos de ligando entre 50 y 200 veces. El pH del medio se ha ajustado por adición de HCl y/o NaOH concentrados o, eventualmente, por adición de tampón acético/acetato de sodio hasta una concentración total 0.10-0.40 M. Como sal de fondo se ha empleado KCl en concentraciones 0.5 y 1.0 M.

La totalidad de las operaciones y medidas electroquímicas se han llevado a cabo sobre las disoluciones previamente desgasificadas mediante burbujeo de argón o dinitrógeno durante siete minutos, termostatando a 25°C.

Las medidas electroquímicas se han realizado sobre una celda de tres electrodos con enclaves adicionales para la entrada y salida de gases. Como electrodo activo se utilizó un electrodo Metrohm AGCH 9100 de gota de mercurio (área=0.014 cm²). Como electrodo de referencia se utilizó el de calomelanos saturado (ECS) y como electrodo de control

uno de alambre de platino. Todos los potenciales se han referido al ECS.

Las experiencias ciclovoltamperométricas (o ciclovoltamétricas (*)) se llevaron a cabo utilizando un generador de función triangular Newtronics 200P, conectado a un potencióstato (resistencia interna 1 K Ω), empleando un registro X-Y Riken-Denshi, F-35. Las polarografías se llevaron a cabo mediante la técnica de gota libre bajo altura constante de la columna de mercurio.

Las experiencias culombimétricas se llevaron a cabo a potencial controlado sobre pozo de mercurio (área aproximada, 12 cm²) bajo agitación magnética y burbujeo de gas inerte. El registro intensidad-tiempo se realizó con una unidad automática Y-t JJ CR550.

(*) Hemos utilizado indistintamente ambos términos, aunque la designación de la técnica como ciclovoltamperometría parece más correcta, habida cuenta de que el término voltametría debería reservarse, en su acepción tradicional, a aquellos procesos electroquímicos en los que se produce desprendimiento de gases.

III-2. RESULTADOS Y DISCUSION.

III-2-1. Experiencias ciclovoltamperométricas y polarográficas.

La morfología de los ciclovoltamperogramas (CV) obtenidos en las disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ permanece sensiblemente invariable en el intervalo de concentraciones utilizado dentro de la zona de valores de pH en que esta especie es claramente mayoritaria. Como ejemplo típico de la respuesta ciclovoltamétrica observada podemos tomar el CV obtenido a $\text{pH}=4.39$ en una disolución 1.00 mM en el complejo con 100 veces de exceso en ácido aspártico. Como puede verse en la Figura III-2-1, aparece un pico catódico claramente marcado a -0.710 V , seguido de otro escasamente perfilado a -1.0 V aproximadamente; designaremos estos picos como R_1 y R_2 , respectivamente.

En la parte reversa del barrido aparecen dos picos de oxidación muy escasamente marcados, a potenciales de -0.55 y -0.26 V que designaremos, respectivamente, por O_2 y O_1 .

La morfología de los CV se mantiene en el intervalo de velocidades de barrido entre 0.18 y $0.70 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, si bien aumenta la altura de los diferentes picos y se producen desplazamientos de los potenciales de pico. En un segundo barrido, la altura del pico R_1 disminuye mientras que la del pico R_2 aumenta; por su parte, la altura de los picos anódicos se altera muy ligeramente, aumentando la del pico

O₂ y disminuyendo la del pico O₁ sin aparición de nuevos picos de reducción u oxidación. Estas observaciones apuntan hacia la estabilidad de los productos de los diferentes procesos electroquímicos.

Los valores de los parámetros electroquímicos determinados para el pico R₁ (único para el que es posible determinar sin ambigüedad una línea base para la medida de intensidades) a partir de los CV registrados a diferentes velocidades de barrido, *v*, se recogen en la Tabla III-2-1, que contiene los potenciales de pico, E_p, y su diferencia en valor absoluto con los de semipico $|E_p - E_{p/2}|$ para la reducción R₁, así como los valores de la intensidad de pico, *i_p*.

Como puede apreciarse, la diferencia entre los potenciales de pico y semipico tiende hacia un valor del orden de 90 mV para bajas velocidades de barrido, lo que permite atribuir al proceso R₁ un carácter de reducción irreversible para el que podemos calcular el factor $\alpha \cdot n_a$, en el que α es un coeficiente relacionado con la cinética del proceso de transferencia electrónica, aproximadamente igual al coeficiente de transferencia electrónica *sensu stricto* (248) (249), y *n_a* el número de moles de electrones involucrados en la etapa controlante de la velocidad de electrotransferencia por mol de especie electroactiva. Utilizaremos para ello la expresión (250)(251)(252):

$$|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha n_a \quad (\text{mV a } 25 \text{ }^\circ\text{C}),$$

que conduce a un valor $\alpha n_a = 0.53$.

Figura III-2-1. Ciclovoltamperograma de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ 1.00 mM (Asp 0.10 M) a $\text{pH}=4.39$. Velocidad de barrido 0.184 V/s. La línea discontinua representa el segundo barrido.

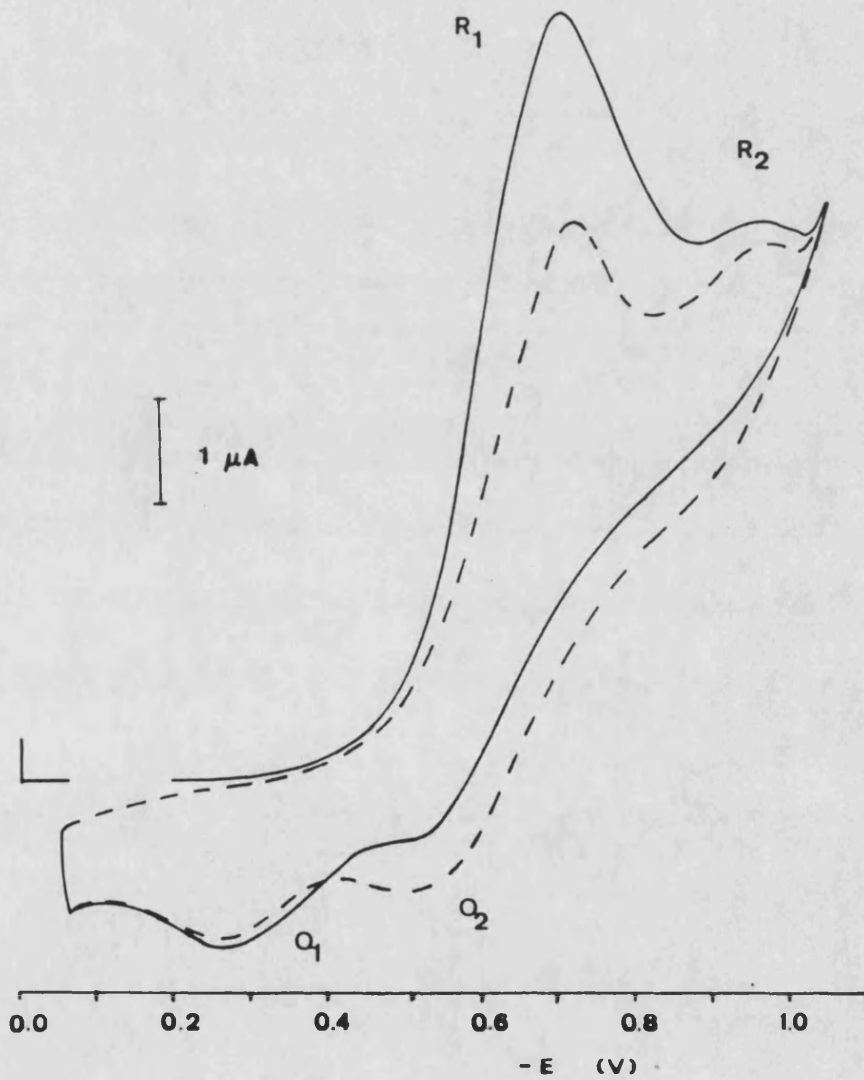


Tabla III-2-1. CV de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ 1.00 mM a $\text{pH}=4.39$; parámetros electroquímicos determinados para el pico catódico R₁.

v (V/s)	$v^{1/2}$	$-\log v^{1/2}$	$-E_p$ (mV)	$ E_p - E_{p/2} $	i_p (μA)
0.184	0.429	0.368	710	95	7.1
0.236	0.486	0.313	715	95	8.2
0.304	0.551	0.259	720	100	9.6
0.353	0.594	0.226	725	100	10.5
0.413	0.643	0.192	725	100	11.8
0.477	0.691	0.160	730	105	12.8
0.608	0.780	0.108	735	105	14.6
0.676	0.822	0.085	740	110	15.6

Estos datos permiten obtener una relación lineal entre la intensidad de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura III-2-2) (coeficiente de correlación 0.9996). Esta relación indica que el proceso de transferencia electrónica posee, en las condiciones de operación, un control esencialmente difusivo (250), lo que permite calcular un valor de la función corriente, I_p , ($I_p = i_p \cdot v^{-1/2} \cdot c^{-1} \cdot A^{-1}$, siendo A el área del electrodo y c la concentración de la especie electroactiva) de $1560 \text{ A.cm.s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1/2}$.

Por otra parte, el potencial de pico exhibe una variación asimismo lineal con el logaritmo de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo que permite evaluar nuevamente el factor $\alpha \cdot n_a$ (250) a partir de la pendiente de la representación lineal que aparece gráficamente mostrada en la Figura III-2-3. El valor obtenido para aquella resulta de $101.4 \pm 1.2 \text{ mV}$, lo que permite calcular un valor $\alpha \cdot n_a = 0.54$, de acuerdo con lo obtenido a partir de la diferencia $|E_p - E_p/2|$.

Como hemos indicado, la morfología de los CV se mantiene invariable en el intervalo de pH en que la especie $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ puede considerarse absolutamente mayoritaria, si bien los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos al aumentar el pH, lo que es indicativo de que los procesos de transferencia electrónica van acompañados de intercambio de protones. Sin embargo, por debajo de pH 4 el perfil ciclovoltamétrico experimenta ligeros cambios como

Figura III-2-2. Variación con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de la intensidad de pico, i_p , correspondiente a la reducción R_1 en los CV del sistema molibdeno-ácido aspártico a pH 4.65 (A), 4.92 (b) y 4.39 (C).

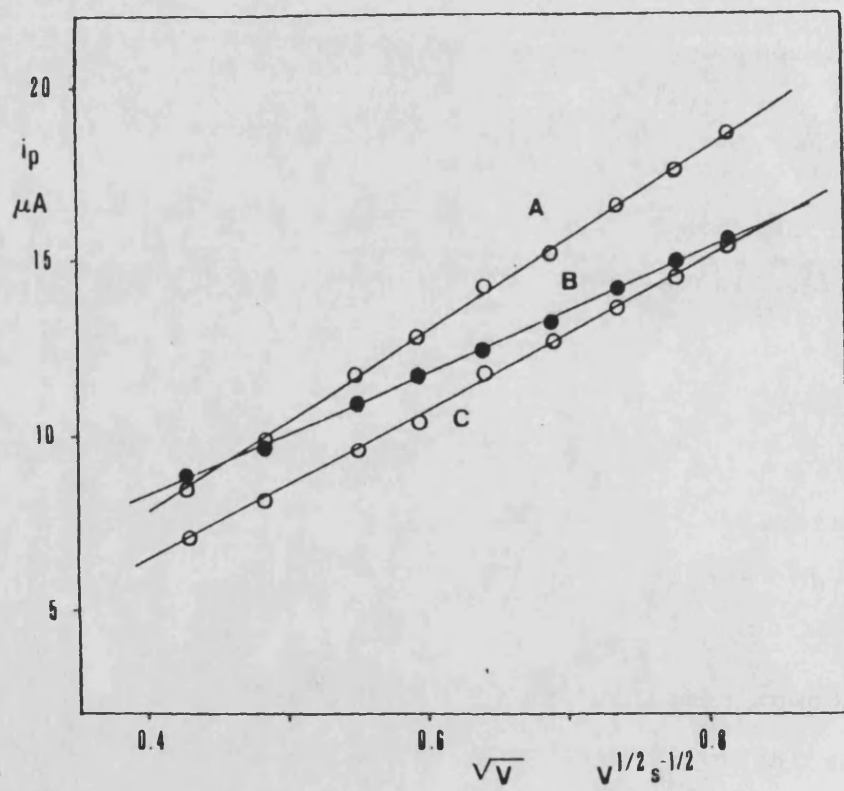
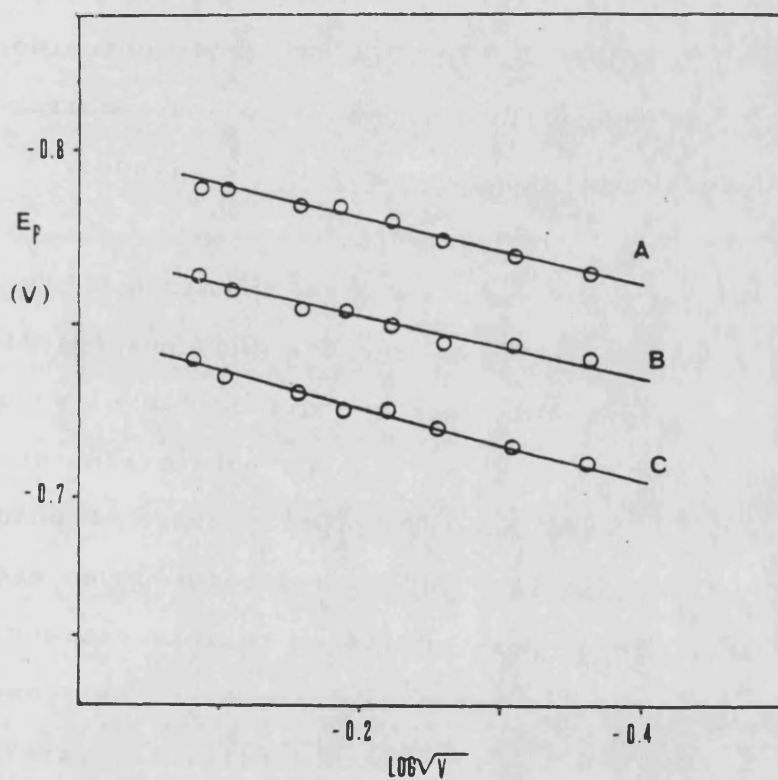


Figura III-2-3. Variación del potencial de pico con $\log v$ correspondiente a la reducción R_1 en los CV de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ 1.00 mM a pH 4.92 (A), 4.65 (B) y 4.39 (C).



puede apreciarse en la Figura III-2-4, que recoge los CV obtenidos a diferentes valores del pH. En la Figura III-2-5 se han representado los valores del potencial de pico catódico para el proceso de reducción principal en función del pH, observándose la definición de cuatro zonas que se ajustan muy bien a los intervalos de predominio de las cuatro especies complejas, tal y como quedaba expresado en el diagrama de distribución (Figura II-2-5) obtenido a partir de medidas potenciométricas, lo que corrobora nuevamente la cohesión interna de nuestros resultados.

Por otra parte, los polarogramas obtenidos sobre las disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ muestran una onda polarográfica bien marcada que podemos asignar sin dificultad al proceso R_1 , teniendo en cuenta el intervalo de potenciales en que aparece. La Figura III-2-6 muestra el polarograma obtenido a $\text{pH}=4.48$ sobre una disolución 2.00 mM del complejo en exceso de ligando. Sobre dicho polarograma es posible estimar los valores de la intensidad i sobre la línea base, así como la diferencia entre esta y la intensidad límite, i_L , para cada potencial aplicado, E . La Tabla III-2-2 recoge los valores de estos parámetros y los del factor $f(i)=\log((i_L-i)/i)$, cuya representación frente al potencial aplicado se ajusta a una línea recta.

De acuerdo con la teoría general de las ondas polarográficas (253)(254)(255)(256), los datos experimentales corresponden a un comportamiento irreversible según:

Figura III-2-4. CV obtenidos sobre disoluciones 1.00 mM en molibdato de sodio, 0.10 M en ácido aspártico a diferentes valores del pH, indicando primer (línea continua) y segundo barrido (línea discontinua).

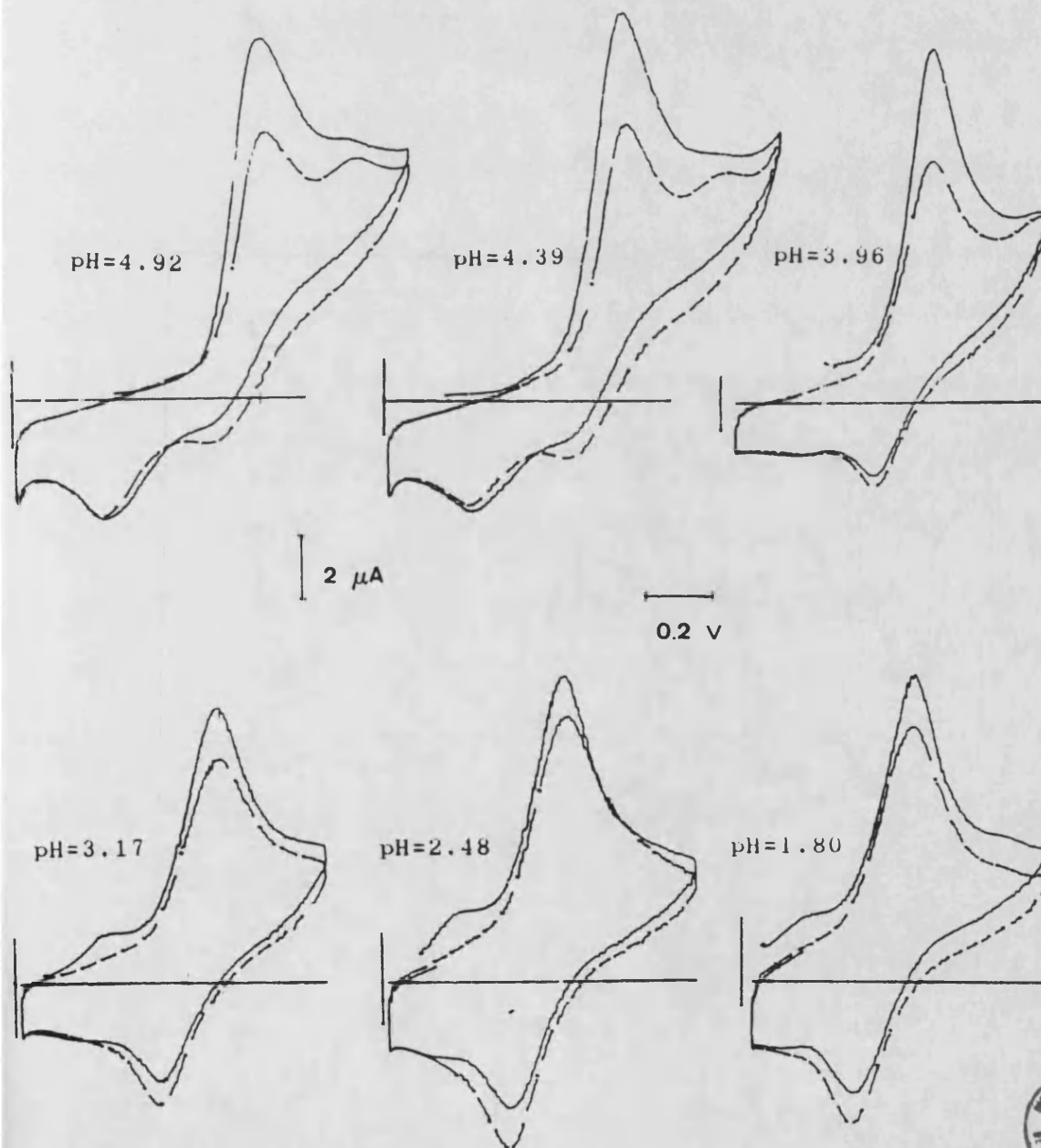


Figura III-2-5. Valores del potencial de pico catódico más acusado para disoluciones de molibdeno-ácido aspártico a diferentes valores del pH.

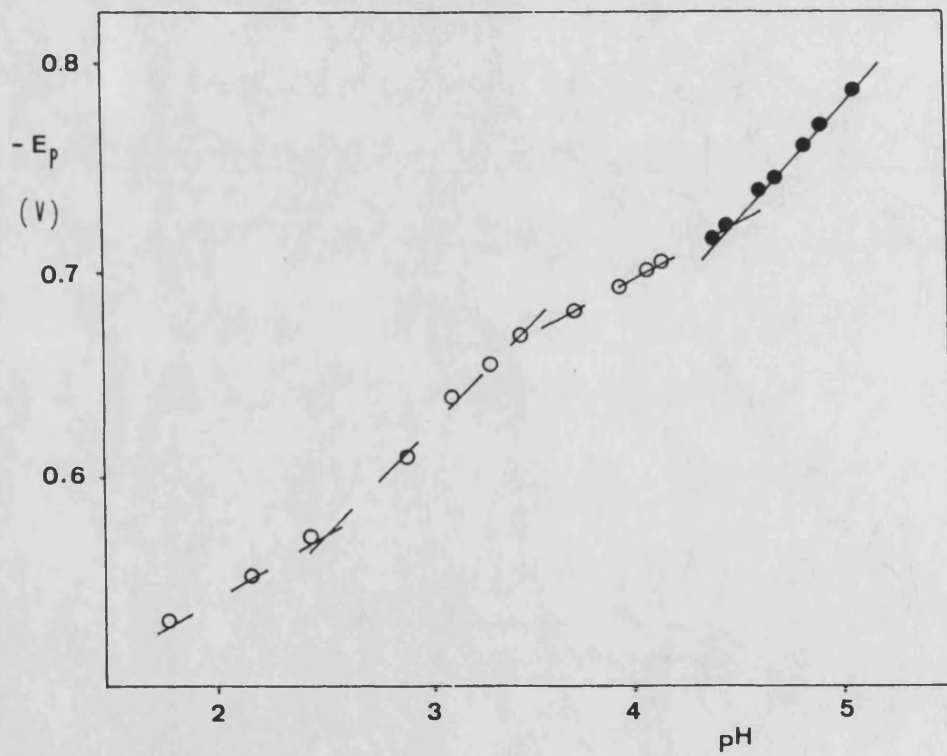


Figura III-2-6. Polarograma obtenido sobre una disolución 2.00 mM en molibdato de sodio y 0.20 M en ácido aspártico a pH=4.48. Tampón acético/acetato, 0.25 M.

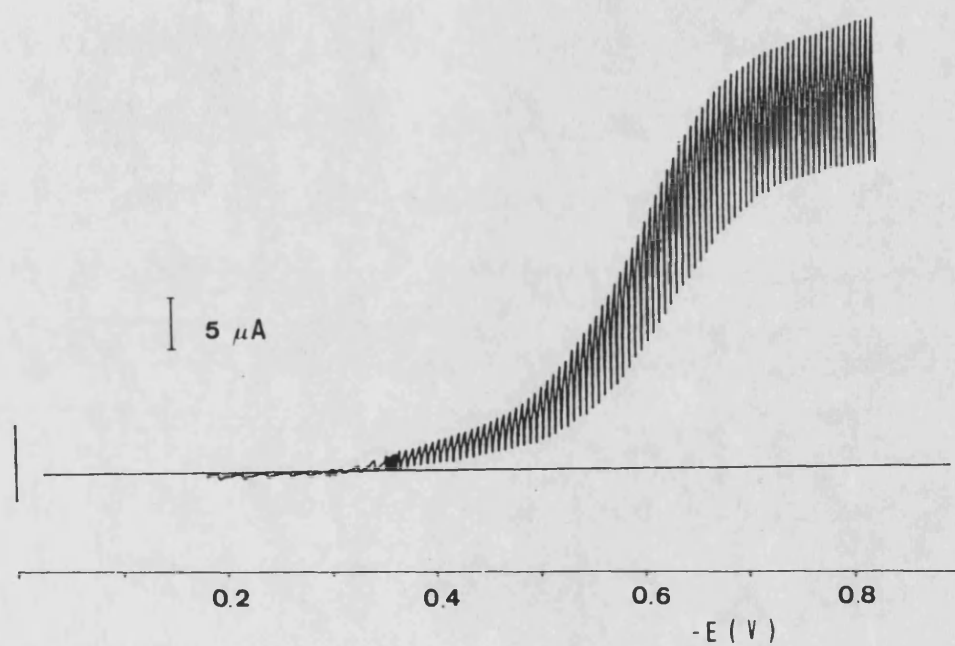


Tabla III-2-2. Datos polarográficos correspondientes a la onda R₁ obtenida sobre una disolución 2.00 mM en MoO₃(Asp)²⁻ a pH=4.48.

-E (mV)	(i _L -i) (μA)	i (μA)	log((i _L -i)/i)
550	23.5	2.5	0.973
575	22.0	4.0	0.740
600	19.5	6.0	0.512
625	16.5	9.5	0.240
650	13.0	13.5	-0.016
675	9.5	17.0	-0.253
700	6.0	20.5	-0.534
725	3.5	23.0	-0.818

$$\log((i_L - i)/i) = (\alpha.n_a/54.2)(E_{1/2} - E) \quad (\text{mV a } 25^\circ\text{C}),$$

por lo que es posible calcular el potencial de media onda polarográfico, $E_{1/2}$, y el factor $\alpha.n_a$ a partir de la abscisa en el origen y de la pendiente de las representaciones lineales de $f(i)$ frente a E . Con los datos de la Tabla III-2-2 obtenemos $E_{1/2} = -647.8 \pm 0.4$ mV y $\alpha.n_a = 0.55 \pm 0.02$ ($r=0.9995$), valor éste que concuerda con el obtenido a partir de los datos ciclovoltamétricos.

El perfil del registro polarográfico permanece sensiblemente inalterado en el intervalo $4.0 < \text{pH} < 5.5$, aunque se produce un desplazamiento hacia potenciales más negativos al aumentar el pH. La Figura III-2-7 muestra algunas de las representaciones de $f(i)$ en función del potencial E aplicado. Estos datos muestran que el factor $\alpha.n_a$ permanece sensiblemente constante en dicho intervalo de valores del pH, mientras que se produce una variación lineal del potencial de media onda con el pH, análoga a la presentada por los potenciales de pico ciclovoltamperométricos, como puede comprobarse tomando las medidas recogidas en la Tabla III-2-3. Los datos allí recogidos pueden ajustarse a las ecuaciones:

$$E_p = -248 - 105\text{pH} \quad (r=0.996),$$

$$E_{1/2} = -213 - 98\text{pH} \quad (r=0.998),$$

en las que hemos expresado los potenciales en mV.

Habida cuenta de la constancia del factor $\alpha.n_a$, indicativa del mantenimiento del mecanismo de electrotransferencia, podemos hacer una estimación del número de

hidrogeniones, q , que se transfieren acompañando al proceso electroquímico a partir de la pendiente de las rectas que expresan la dependencia de E_p y $E_{1/2}$ frente al pH (257), por aplicación de la relación $(\Delta E_p / \Delta \text{pH}) = 59(q/n)$ (mV a 25 °C). que conduce a un resultado de $q/n = 1.73$. Sin embargo, esta relación es aplicable estrictamente sólo a procesos de electrodo reversibles, por lo que este resultado es simplemente orientativo. Una estimación más ajustada podría deducirse de la aplicación de la relación correspondiente a los procesos irreversibles, $(\Delta E_p / \Delta \text{pH}) = 59q/\alpha.n_a$ (mV a 25 °C), que proporciona, en nuestro caso, valores próximos a la unidad. En una experiencia adicional, se registraron los ciclovoltamperogramas y polarogramas de disoluciones 1.50 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ con un exceso de ligando de 50 veces, utilizando concentraciones variables de tampón acético/acetato (pH=4.30) entre 0.0 y 0.8 M. Tanto el registro polarográfico como el ciclovoltamétrico del proceso R_1 se mantuvieron sin alteración sensible, lo que puede considerarse indicativo de que los procesos de transferencia de protones acoplados al proceso electroquímico son relativamente rápidos y no parecen influir en la cinética del proceso de electrotransferencia.

Para confirmar los valores de los parámetros electroquímicos del proceso de reducción R_1 podemos utilizar diferentes correlaciones experimentales (249)(250)(258)(259) y, en particular, las medidas de la intensidad a diferentes potenciales sobre la parte inicial del pico ciclovol-

Figura III-2-7. Representaciones de Tomes ($\log((i_l - i)/i) = f(E)$) correspondientes a los registros polarográficos de disoluciones 2.00 mM de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, en exceso de ligando. Tampón acético/acetato 0.25 M. A: pH=4.16, B: pH=4.61, C: pH=5.33.

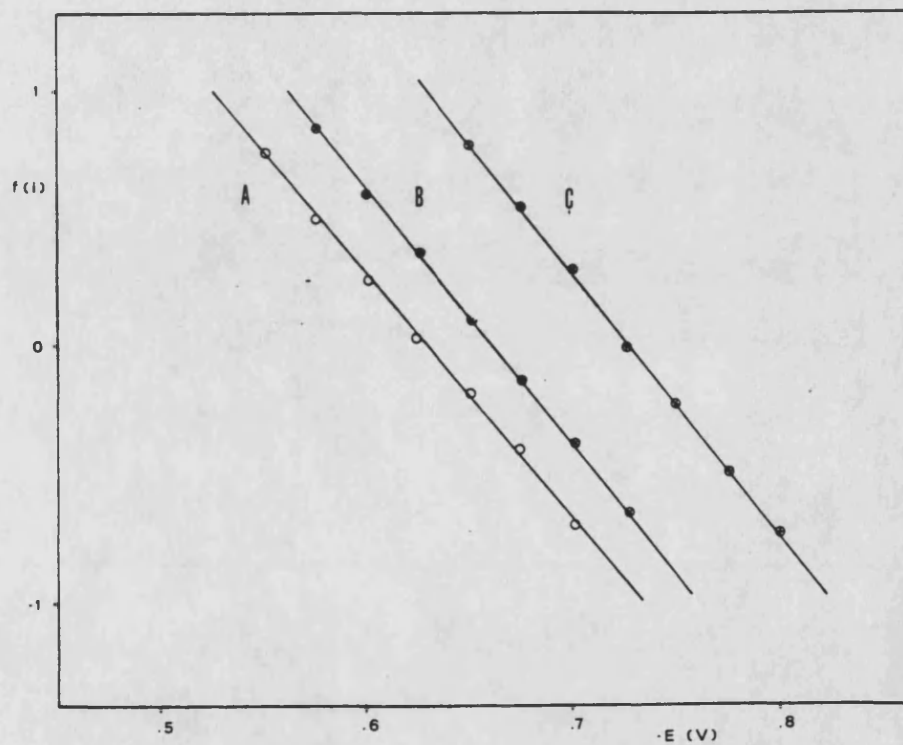


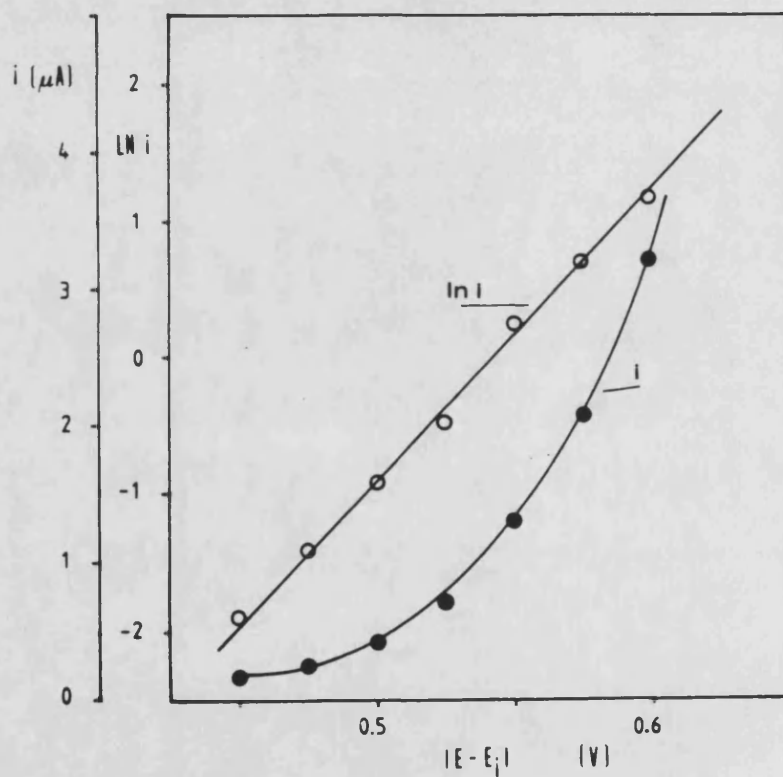
Tabla III-2-3. Valores de los potenciales de pico ciclovoltamperométricos, potenciales de media onda polarográficos y factores α_{Na} en disoluciones de $MoO_3(Asp)^{2-}$ para diferentes valores del pH.

pH	$-E_p$ (mV)	α_{Na} (CV)	pH	$-E_{1/2}$ (mV)	α_{Na} (POL)
4.39	715	0.54	4.26	629	0.52
4.48	720	0.54	4.38	644	0.53
4.65	740	0.53	4.48	648	0.55
4.71	745	0.55	4.61	659	0.55
4.85	760	0.56	4.92	692	0.53
4.92	770	0.54	5.12	712	0.53
5.07	785	0.55	5.23	725	0.54

Tabla III-2-4. Relación entre la intensidad y la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de partida en el CV de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ (0.30 M en Asp) a pH 4.92; $v=0.185$ V/s.

$ E-E_i $ (mV)	i (μA)	$\ln(i)$
450	0.15	-1.897
475	0.25	-1.386
500	0.40	-0.916
525	0.65	-0.431
550	1.30	0.262
575	2.05	0.718
600	3.20	1.163

Figura III-2-8. Representación de $\ln i$ frente a $E-E_i$ a partir de los datos ciclovoltamperométricos obtenidos para una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ con ligando en exceso (150 veces); $\text{pH}=4.92$, $v=0.185$ V/s.



tamperométrico, puesto que, de acuerdo con Nicholson y Shain (250), los valores de $\ln i$ deben ser una función lineal de la diferencia $|E-E_i|$, siendo E_i el potencial de arranque de la señal ciclovoltamperométrica (véase el Apéndice IV), según:

$$\ln i = \ln(n.F.A.c.k_s) - \alpha.n_a(E-E_i)F/RT,$$

relación que permite un nuevo procedimiento de cálculo del factor αn_a y una evaluación de la constante de velocidad estandar del proceso de transferencia electrónica, k_s , condicionada a la determinación del valor de n . La Tabla III-2-4 contiene los valores de intensidad y potencial para el CV a pH 4.92 de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ en 150 veces de ligando en exceso. Los datos recogidos exhiben una buena concordancia con la previsión teórica, tal como indica la Figura III-2-8, pudiendo obtener, a partir de ellos, $\alpha.n_a = 0.54$.

III-2-2. Experiencias a temperatura variable.

Con objeto de obtener una mayor información sobre el comportamiento electroquímico del sistema molibdeno(VI)-ácido aspártico, muy en particular para corroborar el control difusivo del proceso de reducción R_1 , apuntado por los datos ciclovoltamétricos, se ha procedido a la obtención de CV y P a diferentes temperaturas de una disolución 1.50 mM en Na_2MoO_4 y $7.5 \cdot 10^{-2}$ M en Asp en tampón acético/acetato, en concentración total 0.25 M. Como muestra la Figura III-2-9, el perfil polarográfico cambia de forma llamativa al

variar la temperatura, apareciendo una segunda onda, correlacionable con el pico catódico R₂ de los CV, que se hace progresivamente más acusada al aumentar la temperatura; en los CV se hace patente un incremento de la altura del pico O₁. La Tabla III-2-5 expone los valores del potencial de pico E_pc^I así como de la intensidades límite total, i_L^T, de la onda R₁, i_L^I y de la onda R₂, i_L^{II}, así como los de la intensidad de pico ciclovolta métrica para la reducción R₁, a diferentes temperaturas. La representación del logaritmo neperiano de las intensidades límite polarográficas de las ondas R₁ y R₂ en función de la inversa de la temperatura absoluta, T, muestra dependencias lineales de tipo Arrhenius, que responden a la ecuación:

$$\ln(i_L) = \text{Cte.} - E^*/RT,$$

en la que E* representa la energía de activación del proceso electroquímico considerado, evaluable a partir de la pendiente de las representaciones de ln(i_L) frente a 1/T. La Figura III-2-10 muestra gráficamente la dependencia lineal mencionada para las diferentes intensidades determinadas en nuestro sistema así como la obtenida para la intensidad de pico ciclovolta métrica para el proceso R₁. A partir de ellas es posible determinar valores de la energía de activación de 1.51 Kcal/mol y 1.70 Kcal/mol respectivamente a partir de los valores de i_L^I e i_p^I, así como de 5.15 Kcal/mol para el proceso R₂. Estos resultados apuntan hacia un control difusivo del proceso R₁, mientras que el proceso R₂ podría estar cinéticamente controlado por una etapa de reacción

química previa al proceso de electrotransferencia, de acuerdo con el criterio usual (259) de considerar como controlados esencialmente por difusión aquellos procesos electroquímicos cuya energía de activación no excede de 5 Kcal/mol.

Figura III-2-9. Polarogramas de disoluciones 1.50 mM en molibdato de sodio, $7.5 \cdot 10^{-2}$ en ácido aspártico, tamponadas a pH=4.25 (acético/acetato 0.25 M), a diferentes temperaturas.

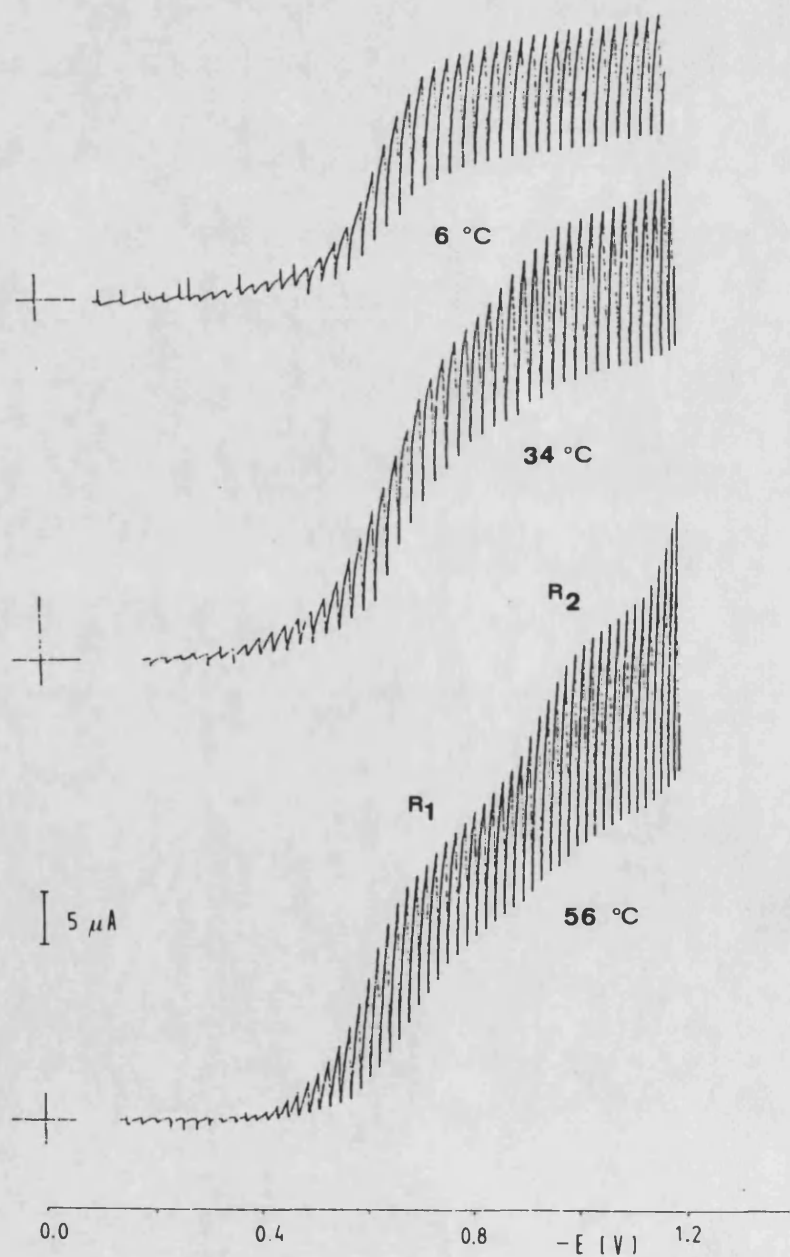
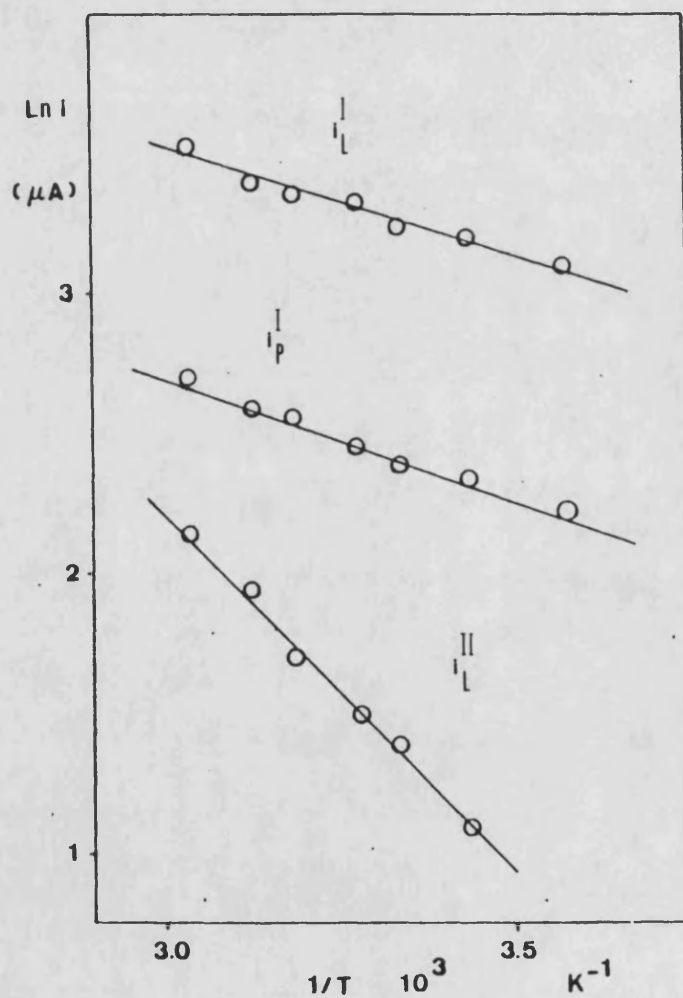


Tabla III-2-5. Intensidades llmite polarográficas e intensidad de pico ciclovoltamétrica a diferentes temperaturas. MoO₃(Asp)²⁻ 1.50 mM, pH=4.25.

t (°C)	1/T 10 ³ (K ⁻¹)	i _L ^I (μA)	ln(i _L ^I)	i _p ^I (μA)	ln(i _p ^I)
6	3.58	22.0	3.091	9.3	2.230
18	3.44	24.5	3.199	10.3	2.332
26	3.34	25.0	3.219	10.8	2.380
34	3.28	28.0	3.332	11.7	2.460
40	3.19	28.5	3.350	12.9	2.557
47	3.13	30.0	3.401	13.2	2.580
56	3.04	34.0	3.526	14.8	2.695

t (°C)	1/T 10 ³ (K ⁻¹)	i _L ^T (μA)	ln(i _L ^T)	i _L ^{II} (μA)	ln(i _L ^{II})
6	3.58	22.0	3.091	-	-
18	3.44	28.0	3.332	3.0	1.099
26	3.34	30.5	3.418	4.0	1.386
34	3.28	33.0	3.496	4.5	1.504
40	3.19	36.5	3.597	5.5	1.705
47	3.13	37.5	3.624	7.0	1.946
56	3.04	43.0	3.761	8.5	2.140

Figura III-2-10. Representación de los valores del logaritmo de las intensidades llmite polarográficas para las ondas R_1 y R_2 y de la intensidad de pico ciclovoltamétrica del pico R_1 , en función de $1/T$, para el sistema molibdeno-ácido aspártico.



III-2-3. Experiencias coulombimétricas.

Dado que la irreversibilidad del comportamiento electroquímico observado no permite una estimación directa del número de electrones transferido en los diferentes procesos de electrodo, se hace necesaria la realización de experiencias coulombimétricas para su determinación, lo que permitirá realizar una estimación del estado de oxidación del molibdeno en los productos resultantes de los diferentes procesos electroquímicos.

Con esta finalidad se han realizado diferentes experiencias de coulombimetría a potencial controlado sobre pozo de mercurio. En todas ellas se determinó la carga transferida en el electrodo durante diferentes intervalos de tiempo a partir de la medida del área bajo la curva intensidad/tiempo gráficamente registrada.

Las experiencias de electrolisis se completaron mediante la obtención de polarogramas y ciclovoltagramas a tiempo cero y a diferentes tiempos en el transcurso de las mismas.

Los resultados polarográficos y ciclovoltamperométricos previos indican que la reducción del complejo $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ tiene lugar en dos etapas sucesivas, R_1 y R_2 , por lo que la determinación del número de electrones que intervienen en las mismas requiere la realización de sendas electrolisis a los potenciales de salida de las respectivas ondas polarográficas, esto es, aproximadamente a los potenciales

Figura III-2-11. Registro gráfico intensidad/tiempo para la coulombimetría a potencial controlado de -0.75 V de una disolución 2.00 mM de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ a $\text{pH}=4.47$ (experiencia A).

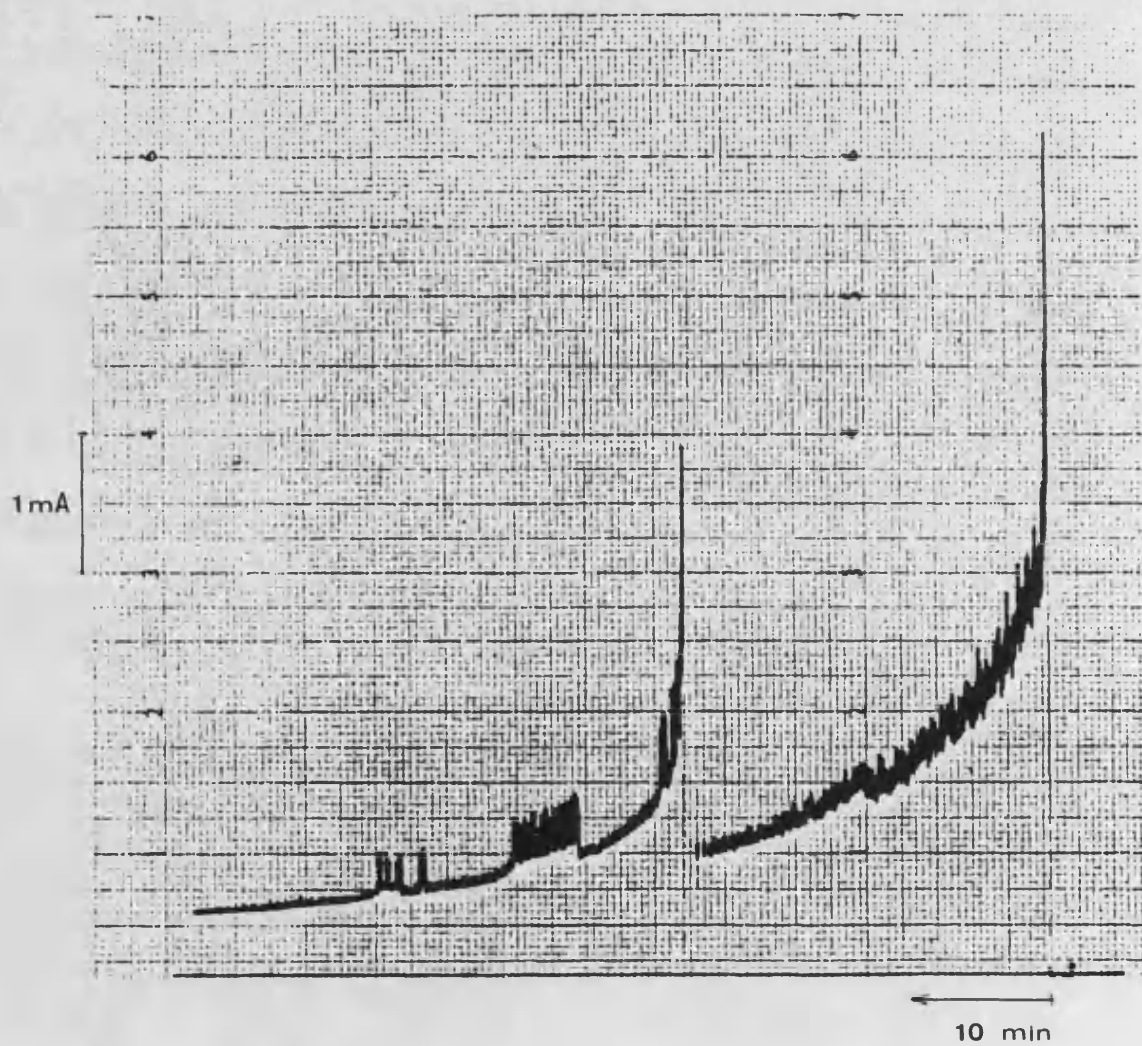


Tabla III-2-6. Culombimetrías a potencial controlado sobre disoluciones 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, 0.20 M en Asp, tamponadas a $\text{pH} \approx 4.5$ (acético/acetato, 0.25 M).

Experiencia	A	B
Potencial aplicado (V)	-0.75	-0.86
Moles iniciales Mo(VI)	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$
pH	4.47	4.48
Area (I/t) (cm^2)	44 ± 1	46 ± 1
Carga (1 cm^2 :0.120 C)	5.28 ± 0.12	5.52 ± 0.12
Faradays (10^5)	5.47 ± 0.13	5.72 ± 0.13
n	1.09 ± 0.03	1.14 ± 0.03

de pico ciclovoltamétricos. La Tabla III-2-6 contiene los datos más relevantes sobre las electrolisis a potencial controlado llevadas a cabo sobre disoluciones tamponadas a pH 4.47, de concentración 2.00 mM en el complejo y ligando en exceso (0.20 M).

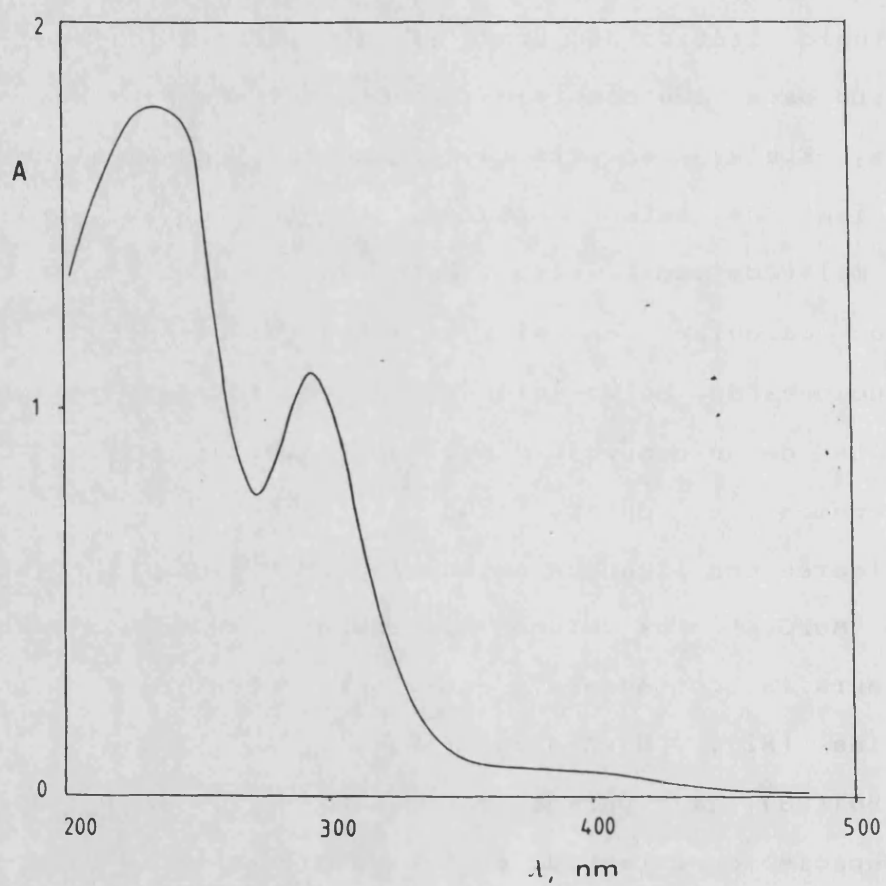
En una primera experiencia (A), se llevó a cabo una coulombimetría a potencial controlado bajo la aplicación de un potencial constante de -0.75 V respecto al ECS, obteniendo el registro gráfico de la Figura III-2-11. Las discontinuidades que en él se observan se deben a las sucesivas interrupciones y reanudaciones del proceso para registrar ciclovoltagramas y polarogramas. Como queda expuesto en la Tabla III-2-6, la coulombimetría al potencial de salida de la onda R_1 arroja como resultado el consumo de 1 mol de electrones por mol de complejo de Mo(VI) de partida, por lo que cabe deducir que el producto final del mismo es una especie estable de Mo(V). Una segunda experiencia (B), llevada a cabo a un potencial ligeramente más negativo confirma el resultado anterior.

III-2-4. Caracterización del sistema Mo(V)-ácido aspártico.

Como ya hemos indicado, las experiencias de electrolisis a potencial controlado sobre la reducción electródica R_1 en las disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ ponen de manifiesto que el resultado de dicho proceso de reducción es la formación de una especie estable de Mo(V). Las

disoluciones obtenidas por este procedimiento adquieren progresivamente un color amarillo que se intensifica con el avance de la electrolisis y que se mantiene estable al mantenerlas en atmósfera inerte. El espectro VIS-UV (Figura III-2-12) presenta una banda característica cuyo máximo se sitúa a 295 nm, representativo de la unidad $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, según el estudio teórico de Brown et al. (260)(261) y que se ha descrito para los complejos $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{L}^{2-}$ (L=EDTA) y $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{L}_2^{2-}$ (L=cis, Etcis) en disolución acuosa, con valores del coeficiente de extinción molar, ϵ , que son del orden de $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ (140). Este valor coincide con el que podemos calcular en el espectro electrónico de las disoluciones de Mo(V)-ácido aspártico sobre la base de que se trata de un complejo dinuclear ($\epsilon=10500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$). Si tenemos en cuenta que la formación de complejos dinucleares con ligandos aminopolicarboxílicos exhibiendo el grupo $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ ha sido ampliamente reportada en la bibliografía, contándose, entre otros, con los formados con Cisteína (82), Histidina (59), IDA, EDTA, MIDA, NTA (89)(96)(98)(144), parece razonable admitir la presencia de una especie de este tipo en las disoluciones de Mo(V)-ácido aspártico. Parece, por tanto incuestionable que el producto de reducción electroquímica de la especie $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3(\text{Asp})_2^-$ puede considerarse un complejo dímero de Mo(V) que formularemos como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{Asp})_2^{2-}$.

Figura III-2-12. Espectro VIS-UV de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ tras electrolisis a -0.75 V. $\text{pH}=4.47$.



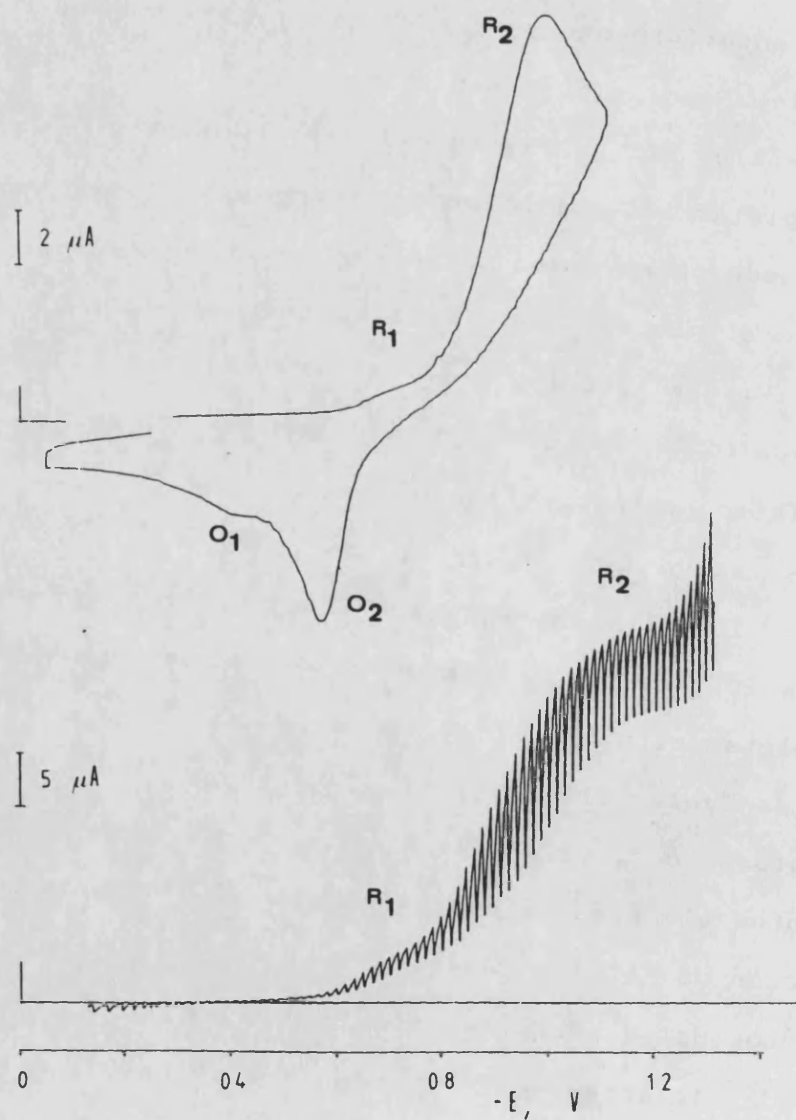
III-2-5 Respuesta ciclovoltamperométrica y polarográfica de las disoluciones de Mo(V)-Ácido aspártico.

Los CV y P de la disolución de molibdoaspartato se alteran sensiblemente a lo largo de los procesos de electrolisis anteriormente descritos, de manera que la altura de las señales R₁ disminuye paulatinamente, mientras aumenta la de las señales R₂. La Figura III-2-13 muestra el CV obtenido tras completar la coulombimetría a -0.75 V (experiencia A). En él puede observarse un acusado pico catódico a -1.00 V, asignable al proceso R₂, y un pico anódico principal situado a -0.56 V, que podemos hacer corresponder con la oxidación denominada O₂ en los CV de Mo(VI) previos. El perfil general del registro polarográfico no sufre variación en sucesivos barridos, salvo una ligera disminución de las intensidades de pico, lo que puede aceptarse como indicativo, en primera aproximación, de la regeneración de los productos iniciales al completar el ciclo electroquímico.

Las Tablas III-2-7 y III-2-8 recogen, respectivamente, los datos ciclovoltamétricos y polarográficos correspondientes al proceso designado como R₂, obtenidos sobre la disolución de Mo(V) a pH=4.47.

Los datos ciclovoltamétricos muestran una dependencia lineal de la intensidad de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en el intervalo utilizado de valores de esta magnitud, lo que sugiere un control por difusión del proceso de electrotransferencia en la reducción R₂ y permite

Figura III-2-13. Registros ciclovoltamétrico y polarográfico obtenidos sobre disoluciones de Mo(V) obtenidas por reducción a -0.75 V de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ en exceso de ligando. $\text{pH}=4.47$, velocidad de barrido en el CV, 0.166 V/s.



calcular un valor $I_p = 2254 \text{ A.cm.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$. A su vez, las diferencias entre el potencial de pico, E_p , y el potencial de semipico, $E_{p/2}$, permiten estimar un valor 0.46 para el factor $\alpha.n_a$, valor coincidente con el calculado a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar E_p frente a $\log(v^{1/2})$, lo que corresponde a un comportamiento electroquímicamente irreversible. La Figura III-2-14 permite observar esta representación junto a la de i_p frente a $v^{1/2}$. A su vez, la Figura III-2-15 representa los valores del logaritmo neperiano de la intensidad medida a diferentes potenciales sobre el CV en función de la diferencia $|E-E_i|$, a partir de los cuales es posible redeterminar el valor de $\alpha.n_a$. Los valores de intensidad y potencial están contenidos en la Tabla III-2-8, a partir de los cuales obtenemos $\alpha.n_a = 0.43$.

A su vez, los polarogramas registrados sobre las disoluciones de Mo(V) , del que es ejemplo el mostrado en la Figura III-2-13, exhiben una única onda para la cual la representación de $\log((i_L - i)/i)$ frente al potencial aplicado, E , proporciona una línea recta cuya pendiente permite corroborar el carácter irreversible del proceso con $\alpha.n_a = 0.45$. La Tabla III-2-9 expone los datos correspondientes a la polarografía llevada a cabo a $\text{pH} = 4.47$ sobre una disolución de Mo(V) . Algunas de estas representaciones se presentan en la Figura III-2-16.

La variación con el pH de los potenciales de pico catódico y anódico, así como del potencial formal, $E^{\circ'}$,

calculado como $(1/2)(E_{pc} + E_{pa})$, coincide con la del potencial de media onda polarográfico, $E_{1/2}$, al ofrecer rectas de pendiente en torno a los 100 mV en el intervalo $4 < \text{pH} < 6$. La Figura III-2-17 muestra los valores obtenidos (Tabla III-2-10) que podemos ajustar por mínimos cuadrados a las ecuaciones:

$$E_{pc} = -581 - 90\text{pH} \quad (r=0.993),$$

$$E_{pa} = -76 - 106\text{pH} \quad (r=0.997),$$

$$E_{o'} = -330 - 98\text{pH} \quad (r=0.9991),$$

$$E_{1/2} = -413 - 107\text{pH} \quad (r=0.993),$$

en las que los potenciales aparecen expresados en mV y referidos al electrodo de calomelanos saturado (ECS). Esta relación es similar a la obtenida para el proceso de reducción R_1 en las disoluciones de Mo(VI) y sugiere la captación de un protón acompañando al paso determinante de la velocidad de electrotransferencia.

La coulombimetría a potencial controlado sobre el potencial de salida de la onda polarográfica R_2 (potencial aplicado, -1.07 V) realizada en una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ (0.20 M en ácido aspártico) a $\text{pH}=4.58$, indica el consumo de tres Faradays por mol de complejo de Mo(VI) , lo que supone que el producto final de dicho proceso de reducción electródica es una especie estable de Mo(III) .

Estos resultados admiten una comparación directa con los reportados por Schultz et al. (86)(230)(231) acerca del comportamiento electroquímico, en disolución acuosa y sobre electrodo de mercurio, de los complejos dinucleares de Mo(V)

Tabla III-2-7. Parámetros electroquímicos pertenecientes al pico catódico R_2 de los CV registrados sobre una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, 0.20M en Asp, tamponada a pH=4.47 (AcH/AcNa 0.25M), tras electrolisis a -075 V.

v (V/s)	\sqrt{v}	$-\log\sqrt{v}$	E_{pc} (mV)	$ E_p - E_p/2 $	i_{pc} (μA)
0.157	0.396	0.402	990	105	11.6
0.166	0.407	0.390	995	110	12.0
0.212	0.460	0.337	1000	110	14.0
0.260	0.510	0.292	1005	110	15.4
0.353	0.594	0.226	1010	115	18.4
0.373	0.611	0.214	1015	115	18.8
0.464	0.681	0.167	1020	120	20.8
0.578	0.760	0.119	1025	120	23.4

Tabla III-2-8. Valores de la intensidad y de la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de arranque en el CV de una disolución de Mo(V) a pH 4.48; $v=0.166$ V/s.

$ E-E_i $ (mV)	i (μ A)	$\ln(i)$
650	0.35	-1.050
675	0.55	-0.600
700	0.80	-0.223
725	1.24	0.214
750	2.00	0.693
775	2.80	1.030
800	4.20	1.435

con EDTA, cis y Etcis, que muestran ciclovoltagramas de la misma morfología con potenciales de pico, diferencias con los potenciales de semipico y función corriente similares a los obtenidos para el sistema Mo(V)-ácido aspártico. De acuerdo con estos autores, los complejos $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{L}^{2-}$ sufren una reducción tetraelectrónica irreversible que origina complejos estables de Mo(III) para los que se propone una estructura igualmente dinuclear con un doble puente oxo entre los átomos de molibdeno, $\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{2-}$, y con grupos aquo terminales unidos a los centros metálicos. Esta interpretación está de acuerdo con las experiencias de electrosíntesis completadas por Kloubek y Podlaha (77) con la caracterización de complejos de Mo(III) con EDTA de este tipo.

De acuerdo con este conjunto de datos, el proceso R2 puede describirse como una reducción tetraelectrónica irreversible que implica la transferencia de protones según:

$$\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{Asp})_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Mo}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Asp})_2^{2-}.$$

Asimismo, estos resultados pueden compararse también con la reducción del molibdeno (V) no complejado en medio muy ácido. En particular, Paffett y Anson (262) han descrito el proceso de reducción sobre electrodo de mercurio de la especie formulada como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{aq})^{2+}$ como una transferencia tetraelectrónica irreversible a especies $\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{aq})^{2+}$. La morfología de los CV reportados por estos autores es sensiblemente semejante a los obtenidos para las disoluciones de complejos aminocarboxílicos. Muy en especial

resulta de interés señalar que la elevada separación entre los potenciales catódico y anódico (R_2 y O_2 , respectivamente), que es característica común en todos los casos citados, puede interpretarse por el control cinético ejercido por los procesos de deprotonación de la especie de $Mo(III)$ previos al proceso anódico de electrotransferencia.

Figura III-2-14. Representación de los valores de la intensidad de pico frente a \sqrt{v} y del potencial de pico catódicos frente a $\log\sqrt{v}$ para los CV de una disolución de Mo(V)-ácido aspártico a pH 4.48.

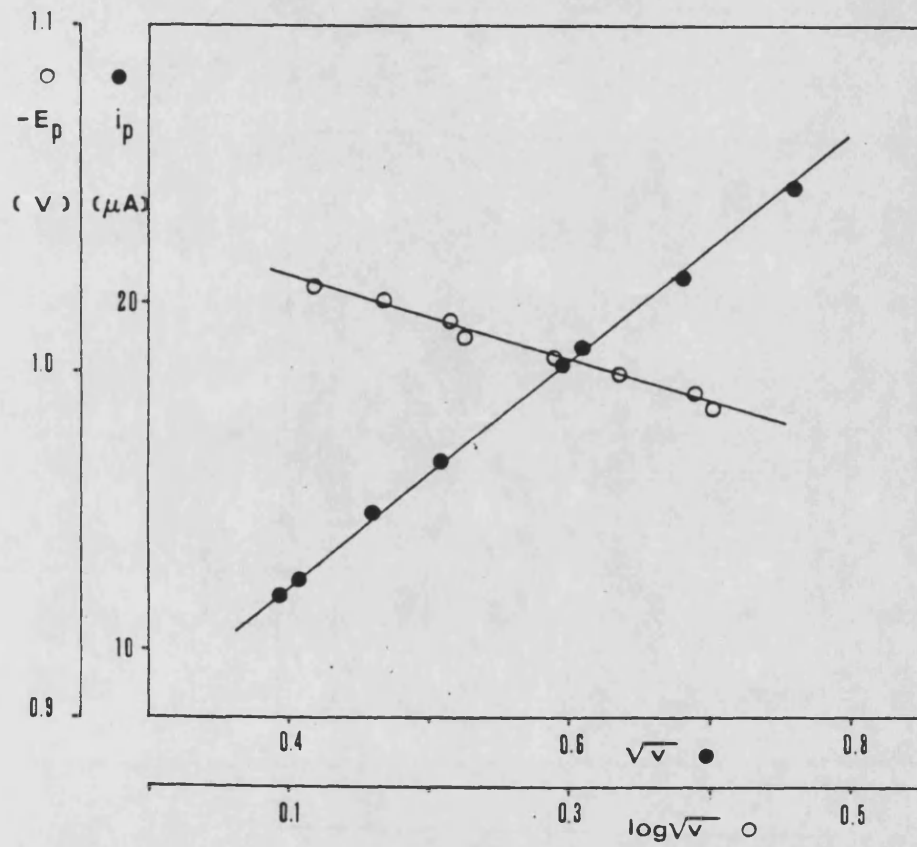


Figura III-2-15. Valores de $\ln(i)$ frente a $|E-E_i|$ medidos en el CV de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, tamponada a $\text{pH}=4.48$, en 100 veces de exceso de ligando, tras electrolisis a -0.75 V; $v=0.166$ V/s.

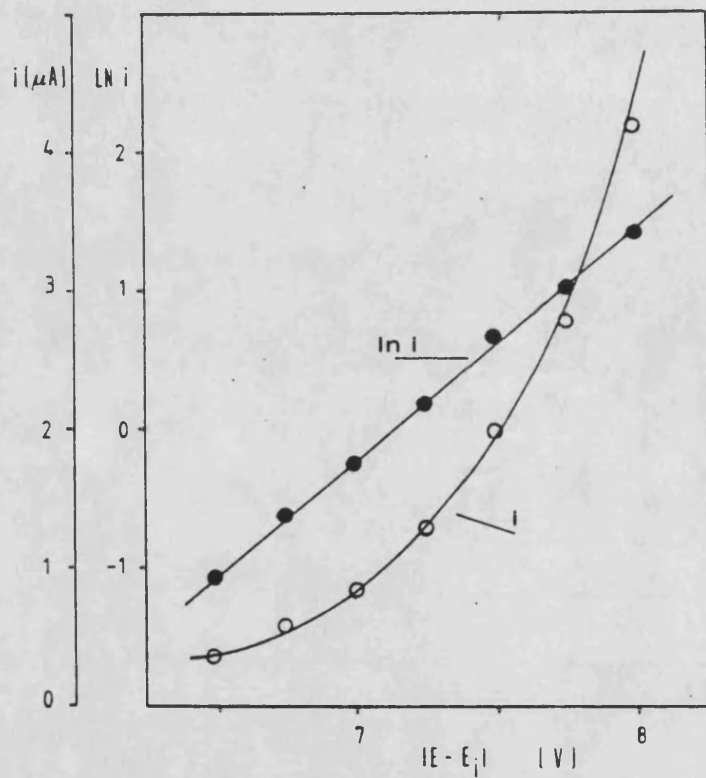


Tabla III-2-9. Polarografía sobre una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, 0.20 M en Asp, tras electrolisis a potencial controlado de -0.75 V. pH=4.47.

-E (mV)	$(i_L - i)$ (μA)	i (μA)	$\log((i_L - i)/i)$
750	22.5	2.0	1.051
775	22.0	3.0	0.865
800	21.5	4.5	0.704
825	20.5	7.0	0.467
850	18.0	9.0	0.301
875	15.0	12.0	0.097
900	12.0	15.5	-0.111
925	9.0	18.0	-0.301
950	7.5	21.5	-0.457
975	5.0	23.0	-0.663
1000	3.5	26.5	-0.879

Figura III-2-16. Representaciones de Tomes a pH=4.20 (A), pH=4.48 (B) y pH=5.25 (C), para los polarogramas del sistema Mo(V)-Asp, obtenido por electrolisis a -0.75 V de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$.

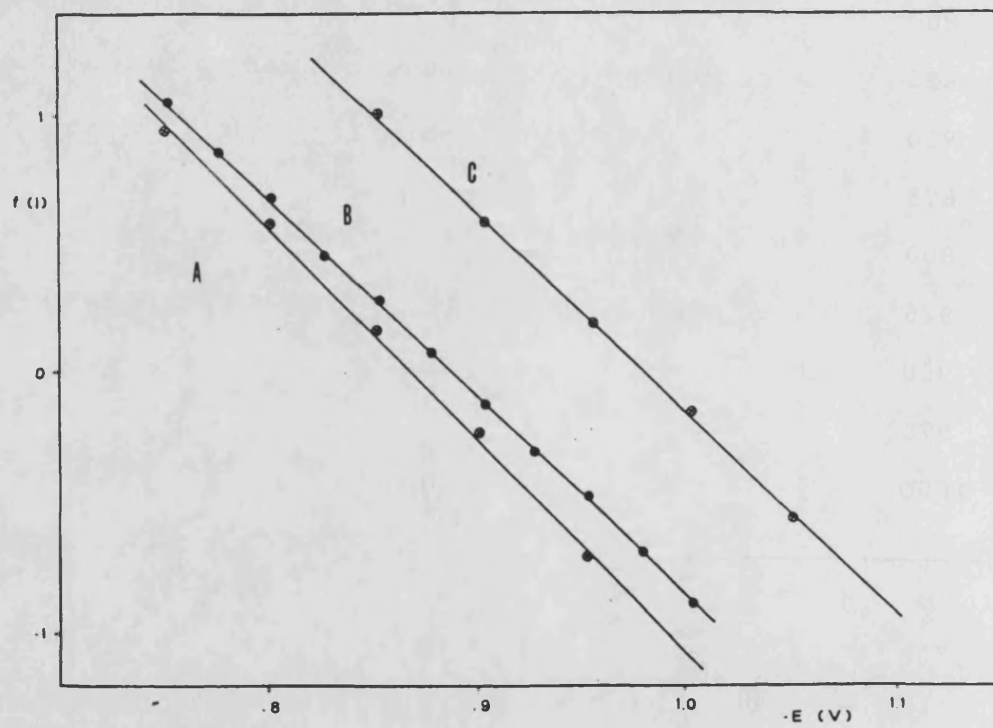
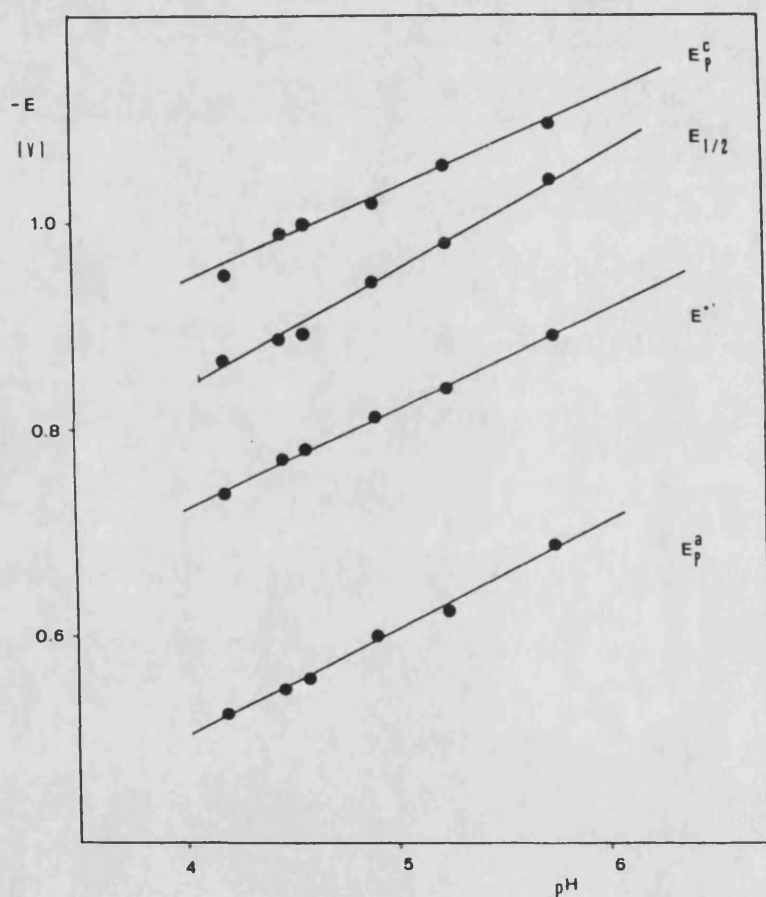


Tabla III-2-10. Potenciales de pico ciclovolтамperométricos y potencial de media onda polarográfico a diferentes valores del pH para las disoluciones de Mo(V). Todos los potenciales en V respecto al ECS.

pH	$-E_{pc}^{II}$	$\alpha.na$ (CV)	$-E_{pa}^{II}$	$-E^{\circ'}$	$E_{1/2}$	$\alpha.na$ (POL)
4.20	0.950	0.44	0.525	0.738	0.869	0.46
4.48	0.990	0.44	0.550	0.770	0.888	0.42
4.58	1.000	0.46	0.560	0.780	0.892	0.44
4.90	1.020	0.45	0.600	0.810	0.942	0.44
5.25	1.055	0.47	0.625	0.840	0.980	0.42
5.74	1.095	0.43	0.690	0.892	1.024	0.46

Figura III-2-17. Variación con el pH de los potenciales de pico catódico, E_{pc} , anódico, E_{pa} , y formal aparente, $E^{\circ'}$, ciclovoltamétricos y del potencial de media onda polarográfico en disoluciones de Mo(V)-ácido aspártico.



III-3. DISCUSION DE LOS PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

La electroquímica de los compuestos de coordinación del molibdeno con grupos oxo terminales y/o puente plantea, como hemos visto, numerosas dificultades y un buen número de interrogantes, al igual que el comportamiento electroquímico de las disoluciones de molibdatos alcalinos en ausencia de agentes complejantes. Buena muestra de ello son las divergencias, ya comentadas, en la interpretación de la respuesta electroquímica de las disoluciones de Mo(VI) no complejoado (237)(238)(239)(240) en relación a las cuales hay que señalar, como característica importante, la aparición de importantes fenómenos de adsorción, tanto sobre electrodo de mercurio como de platino, impidiendo o dificultando considerablemente la realización de coulombimetrías por la formación de películas adsorbidas (240). Si comparamos la respuesta electroquímica del complejo $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ con la de las disoluciones de molibdato de sodio, en ambos casos en tampón acético/acetato, podemos constatar una serie de diferencias significativas que podemos concretar en:

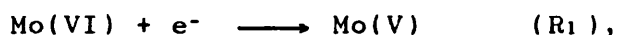
- a) Los CV de las disoluciones de molibdato de sodio muestran picos de adsorción, lo que se traduce en un marcado incremento de la intensidad de pico en el segundo y sucesivos barridos, comportamiento que no se da en las disoluciones de molibdoaspartato.
- b) El registro polarográfico y ciclovoltamperométrico de las disoluciones de molibdeno no complejoado está notablemente

influenciado por la concentración de tampón, mientras que ésta no resulta decisiva en el caso del sistema molibdeno ácido aspártico.

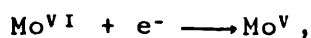
c) Los potenciales de reducción de las disoluciones de molibdeno libre y del complejo $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ son ligeramente diferentes, mostrando aquellas una variación más acusada con el pH.

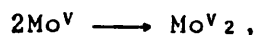
En suma, cabe distinguir claramente el comportamiento electroquímico de las disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ del reportado para las disoluciones de molibdeno libre.

Los resultados de las experiencias electroquímicas llevadas a cabo indican que la reducción sobre electrodo de mercurio de la especie $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3(\text{Asp})^{2-}$ en disolución acuosa débilmente ácida, da lugar a especies estables de Mo(V) y Mo(III) que poseen carácter dinuclear respecto al metal. La reducción tiene lugar en dos etapas, designadas por R_1 y R_2 , que pueden esquematizarse como:

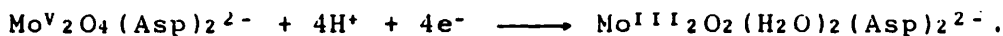
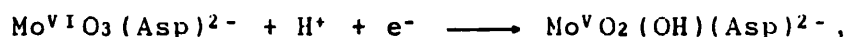


De acuerdo con ello, parecería viable describir el proceso electródico R_1 como una reducción monoelectrónica, acompañada de protonación, del complejo de Mo(VI) de partida para dar lugar inicialmente a una especie mononuclear de Mo(V) que sufriría un proceso de dimerización, tras el que sufriría la reducción R_2 , a una especie también dímera de Mo^{III} , lo que podría esquematizarse como:





Esto es, teniendo en cuenta las especies previamente formuladas:

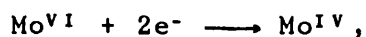


Sin embargo, a esta descripción se opone el hecho de que los valores de la función corriente ($I_{\text{pc}} = i_{\text{pc}}/v^{1/2}Ac$) son claramente superiores a los que son de esperar para un proceso de reducción monoelectrónica, de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía relativos a complejos de molibdeno en disolución acuosa, como puede observarse en la Tabla III-3-1, que recoge los potenciales de pico y funciones corriente reportadas para diferentes complejos del mismo. En particular, llama la atención que el valor de I_{p}^1 ($1560 \text{ A.cm.mol}^{-1}.\text{s}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$) es claramente superior al correspondiente a la reducción monoelectrónica reversible de la especie $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{cat})_2^{2-}$ para dar una especie monómera de Mo(V), para el que $I_{\text{p}} = 513 \text{ A.cm.mol}^{-1}.\text{s}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$ e incluso al valor atribuido al ulterior proceso de reducción de esta especie ($I_{\text{p}} = 908 \text{ A.cm.mol}^{-1}.\text{s}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$), que origina un complejo mononuclear de Mo(III) mediante un proceso bielectrónico reversible (246)(247).

Por contra, el valor ya citado de la función corriente en la reducción del $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3(\text{Asp})^{2-}$ resulta similar al que es posible atribuir a la reducción bielectrónica quasi-

reversible que experimenta la especie $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3(\text{tcn})^{2+}$ en medio fuertemente ácido ($I_p=1250 \text{ A.cm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}$) para dar una especie monómera de Mo(IV) que reacciona con el complejo de Mo(VI) de partida formando un complejo dinuclear de Mo(V) (85). Por otra parte, los relativamente elevados valores de la intensidad de pico parecen apuntar hacia la viabilidad de un mecanismo ECE (264)(265)(266)(267)(268)(269)(270)(271)(272) en el que tendrían lugar dos procesos monoeléctricos de reducción con una etapa de protonación intermedia.

Por tanto, todos los datos apuntan hacia la plausibilidad de un esquema alternativo, consistente en asignar un carácter aparente de reducción bielectrónica irreversible al proceso R₂, previsiblemente resultado de la sucesión de dos procesos monoeléctricos con etapa química intermedia, con formación de una especie mononuclear de Mo(IV) que reaccionaría con el complejo de Mo(VI) de partida con formación de la especie dimerica de Mo(V). A su vez, éste sufre una reducción posterior, también de forma electroquímicamente irreversible, dando lugar a un complejo de Mo(III) asimismo dinuclear:



Esquema que vendría directamente confirmado, en una primera aproximación, por el hecho de que la altura de los picos ciclovoltamétricos y de las ondas polarográficas R₁ y R₂

guardan una relación de ≈ 1 , lo que sugiere que ambos procesos poseen una misma relación número de electrones transferidos/molibdeno, habida cuenta de que no es razonable suponer grandes diferencias en los valores de los coeficientes de difusión de las especies electroactivas en cada uno de los procesos de reducción. Recordemos al respecto que los valores de las intensidades de pico ciclovoltamperométricas para procesos reversibles e irreversibles de reducción sobre electrodos planos son, respectivamente (249)(250)(252):

$$i_p^{rev} = (0.4463).602.n^{3/2}.A.D_{ox}^{1/2}.v^{1/2}.c,$$

$$i_p^{irrev} = (0.4958).602.n.(\alpha_{na})^{1/2}.A.D_{ox}^{1/2}.v^{1/2}.c,$$

expresiones en las que D_{ox} representa el coeficiente de difusión (expresado en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de la especie química que sufre el proceso de reducción electroquímica. despreciando la corrección por esfericidad del electrodo (250) obtenemos que la relación entre la intensidad de pico que corresponde al proceso irreversible y la que podríamos atribuir a dicho proceso si experimentase un comportamiento reversible sería:

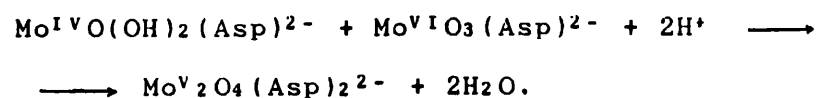
$$i_p^{rev} = 0.90.i_p^{irr}.n^{1/2}.(\alpha_{na})^{-1/2}.$$

De esta manera, podemos estimar los valores de las intensidades de pico, y por tanto, de las funciones corriente, que exhibirían los procesos R₁ y R₂ si experimentasen un comportamiento reversible, con el fin de comparar estos valores con los reportados en la bibliografía para otros complejos de molibdeno que muestran este tipo de comportamiento electroquímico. El resultado obtenido

sustituyendo los valores previamente calculados de a_{na} es concluyente al respecto: tanto tomando $n=1$ como $n=2$ los valores de la función corriente reversible equivalente resultan todavía más elevados que los calculados para el proceso irreversible. Este resultado indica que es razonable aceptar la hipótesis de que, globalmente, el proceso R_1 es de tipo bielectrónico, con un mecanismo ECE que involucraría una reacción de protonación intermedia entre dos transferencias monoelectrónicas, de acuerdo con los estudios teóricos de Saveant y Vianello, entre otros (2264)(268)269)(270)(271)(272). Sin embargo, la descripción detallada de los procesos electroquímicos resulta en este caso extremadamente compleja, ante la participación de la reacción del complejo inicial de Mo(VI) con el producto de Mo(IV), así como por la previsible existencia de un proceso de protonación previo a la primera etapa de electrotransferencia.

Es por todo ello que podemos considerar como una descripción del proceso R_1 más consistente con el conjunto de datos electroquímicos de que disponemos a la que supone una reducción bielectrónica inicial a una especie monómera de Mo(V), acompañada de protonación, que, tras una nueva protonación, sufriría una reducción monoelectrónica a una especie mononuclear de Mo(IV) que iría seguida de una reacción entre ésta y el complejo de partida de Mo(VI), dando lugar al ya citado complejo dímero de Mo(V). De acuerdo con los criterios de Murmann (273) para las especies

de Mo(V) no complejoado en disolución acuosa, formularemos estas especies en base a la presencia de grupos oxo e hidroxilo terminales sobre el centro metálico, proponiendo la siguiente serie de procesos electroquímicos:



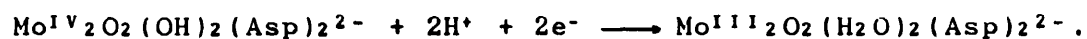
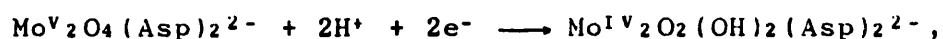
Posteriormente, el proceso electroquímico R₂ consistiría en la ya mencionada reducción tetraelectrónica irreversible:



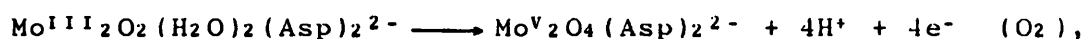
precedida, como ya hemos indicado de la reacción entre las especies mononucleares de Mo(VI) y Mo(IV). Globalmente considerado, el registro ciclovoltaométrico que comprende los procesos R₁ y R₂ podría describirse a su vez en base a un mecanismo ECE con sendos procesos irreversibles de transferencia electrónica acompañados de una reacción química intermedia que podríamos considerar lenta en relación a la escala de tiempos ciclovoltaométrica, como sugiere la escasa definición del pico R₂, de acuerdo con el análisis de Nicholson y Shain (266) para este tipo de procesos.

Como ya hemos indicado anteriormente, los valores de los potenciales de pico ciclovoltaométricos y de las funciones corriente correspondientes a dicho proceso de reducción ($I_p^{11} = 2254 \text{ A.cm.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$) son comparables a las obtenidos con ligandos semejantes (véase la Tabla III-

3-2). Estos valores de la función corriente resultan cercanos al doble del que corresponde al proceso R₁, lo que parece coherente con la atribución a éste de un carácter bielectrónico, teniendo en cuenta los valores de ana calculados para R₁ y R₂. Este hecho induce a suponer que, el proceso R₂ implica, verosimilmente, la sucesión de dos procesos bielectrónicos acompañados de protonación que podrían incorporar una especie dinuclear intermedia de Mo(IV), según:



Finalmente, el ciclo electroquímico mostrado en los registros voltamperométricos se completa mediante sucesivos procesos de oxidación, nombrados como O₂ y O₁, cinéticamente controlados. El proceso anódico O₂ puede describirse mediante la ecuación:



que correspondería a la regeneración del complejo de Mo(V) de partida, mientras que la descripción del proceso O₁ es incierta, habida cuenta del control cinético asociado a los procesos de deprotonación que acompañan a dichos procesos. El Cuadro III-3-1 muestra un esquema general de los procesos electroquímicos propuestos.

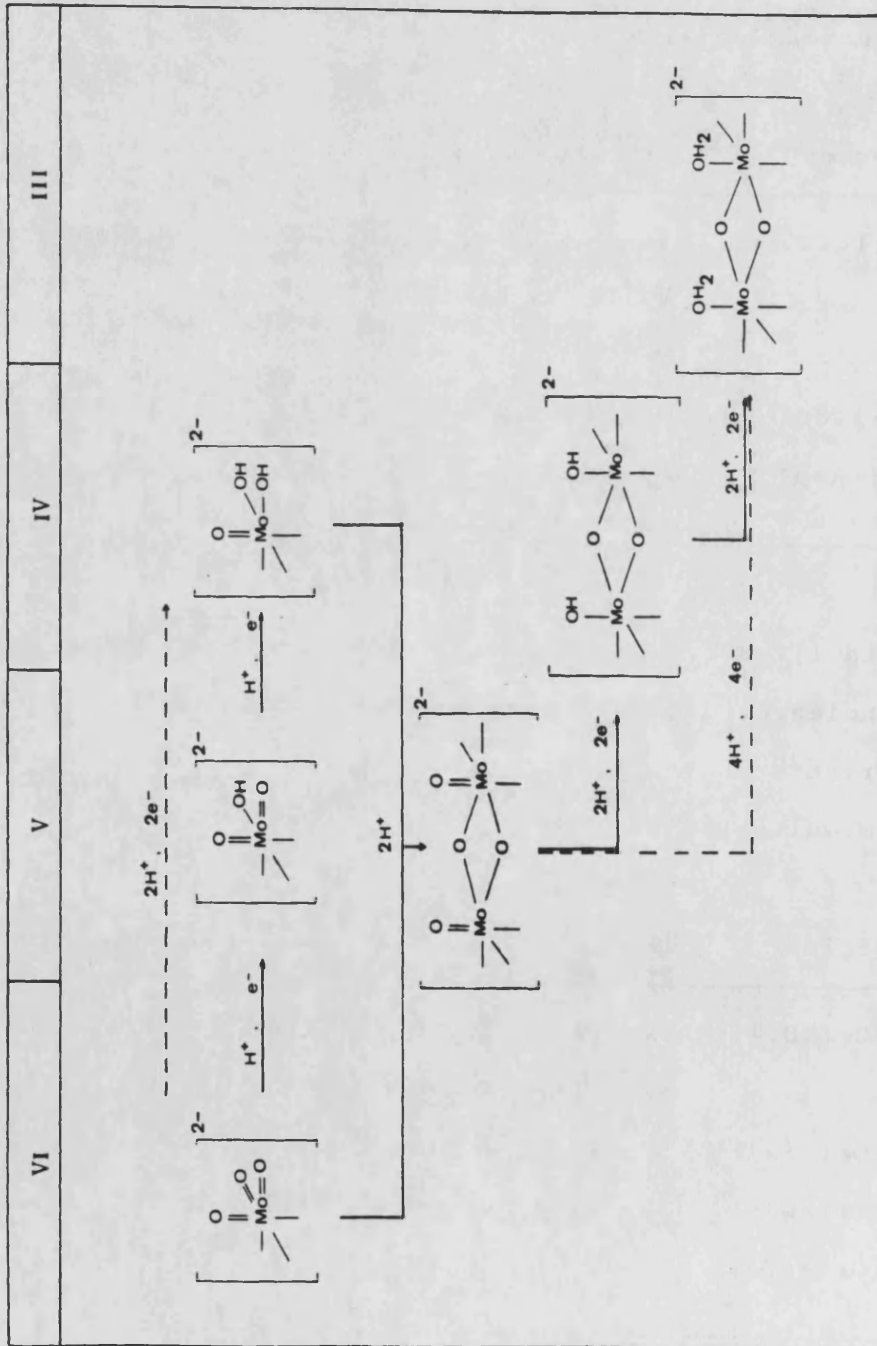
Tabla III-3-1. Parámetros ciclovoltamétricos para diferentes complejos mononucleares de molibdeno en disolución acuosa. Funciones corriente sobre electrodo de gota de mercurio expresadas en $A.cm.mol^{-1}.s^{1/2}.V^{-1/2}$.

Especies	Proceso redox	$-E_{pc}$ (V vs ECS)	I_{pc}	Condiciones (ref)
$MoO_2(cat)_2^{2-}$	VI-V	0.828	513	pH 9.6 (246)(247)
	V-III	1.035	908	id. id.
	IV-III	1.139	535	id id.
$MoO_3(tcn)^{2+}$	VI-IV	0.340	1250	2M CF_3SO_3H (85)
$MoO_3(Asp)^{2-}$	VI-IV	0.740	1560	pH 4.6

Tabla III-3-2. Parámetros ciclovoltamétricos de complejos dinucleares de molibdeno en disolución acuosa. Funciones corriente sobre electrodo de gota de mercurio expresadas en $A.cm.mol^{-1}.s^{1/2}.V^{-1/2}$.

Especies	Proceso redox	$-E_{pc}$ (V vs ECS)	I_{pc}	Condiciones (ref)
$Mo_2O_4(EDTA)^{2-}$	V-III	1.130	2440	pH 4.7 (86)
	V-III	1.248	2690	pH 9.2 (86)
$Mo_2O_4(cis)_2^{2-}$	V-III	1.310	2590	pH 9.2 (86)
$Mo_2O_4(aq)^{2+}$	V-III	0.695	1890	2M CF_3SO_3H (262)
$Mo_2O_4(Asp)_2^{2-}$	V-III	0.990	2254	pH 4.5

Cuadro III-3-1. Esquema para los procesos electroquímicos de reducción del sistema molibdeno-ácido aspártico en tampón acético/acetato.



**IV. PREPARACION Y ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS COMPLEJOS DE
Mo(VI) CON LOS ACIDOS IMINODIACETICO Y 2-METIL-MERCAPTOETIL-
IMINODIACETICO.**

IV-1. PLANTEAMIENTO GENERAL.

El estudio del comportamiento electroquímico del sistema molibdeno-ácido aspártico en disolución acuosa revela la existencia de especies complejas estables de Mo(V) y Mo(III) que añaden a los complejos de Mo(VI) de partida. Completado el esquema de los procesos electroquímicos que afectan a dicho sistema, nos hemos planteado el estudio del comportamiento electroquímico de los complejos formados por el molibdeno con otros ligandos de tipo aminocarboxílico en orden a determinar la aplicabilidad de dicho esquema a los mismos e investigar la influencia de las características estructurales del ligando en relación a los parámetros electroquímicos que definen dicho sistema y, en último término, comprobar si es posible tipificar un comportamiento electroquímico característico de este tipo de compuestos.

Bajo esta perspectiva, nos hemos planteado, de entrada, el estudio del comportamiento electroquímico de los complejos formados por el ácido iminodiacético (IDA) que, a la vista de los datos que reporta la bibliografía da lugar a una especie monómera con el molibdeno que posee una constante de estabilidad mayor (véase la sección II-5) que la formada por el metal con el ácido aspártico.

Si tenemos en cuenta que se han descrito especies complejas estables con derivados N-sustituídos del ácido iminodiacético, ya comentadas con anterioridad, (véase la sección I-5), parece interesante el estudio del

comportamiento electroquímico de algún derivado del ácido iminodiacético. Sin embargo, habida cuenta de las estrechas semejanzas entre los complejos anteriormente citados, hemos considerado de mayor interés el estudio de un derivado de aquél que posea un grupo sustituyente susceptible de ofrecer algún nuevo centro de coordinación con el metal. A tal efecto, hemos utilizado el ácido 2-metilmercaptoetiliminodiacético ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 = \text{TIDA}$), que incluye un grupo tioéter.

IV-2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE Mo(VI)
CON LOS ACIDOS IMINODIACETICO Y 2-METIL-MERCAPTOETIL-
IMINODIACETICO.

IV-2-1. Preparación de los complejos Mo(VI)-TIDA y Mo(VI)-
IDA.

En primer lugar se ha preparado el ácido 2-metil-mercaptoetil-iminodiacético siguiendo el procedimiento general de formación de alquil-sulfuroderivados descrito por Morris et al. (274). Se colocan 400 ml de disolución metanol-agua al 50% en un matraz de dos bocas, adicionando a continuación 1.331 g de ácido iminodiacético y 6.51 g de hidróxido de sodio, calentándose seguidamente a 60°C. En estas condiciones se añaden 5 ml de cloruro de 2-metil-tioetano ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), gota a gota y muy lentamente, durante un tiempo aproximado de media hora. A continuación, se añaden otros 6.51 g de hidróxido de sodio y se prosigue la adición de halogenuro orgánico hasta un total de 9.95 ml.

La disolución así obtenida se lleva hasta $\text{pH}=2.5$ por adición de ácido clorhídrico concentrado y su volumen se reduce a la mitad por calefacción suave, apareciendo un precipitado cristalino de cloruro de sodio que se separa por filtración. Las aguas madres se dejan en un cristallizador en el que, tras aproximadamente 24 horas, aparecen cristales blancos del producto que, tras filtración y lavado se almacenan en desecador.

La sal sódica del complejo de molibdeno con TIDA se prepara disuolviendo lentamente 2.0780 g de TIDA en unos 20 ml de metanol bidestilado tras lo cual se adicionan lentamente 2.420 g de molibdato de sodio dihidrato ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La disolución resultante se guarda en frigorífico durante 12 horas, apareciendo un precipitado blanco de aspecto cristalino que se filtra sobre placa porosa. El filtrado se redisuelve en otros 20 ml de metanol con ayuda de un ligero calentamiento. La disolución resultante se deja enfriar, vertiéndose sobre ella unos 10 ml de acetona lo que da lugar a la aparición de un precipitado blanco cristalino que se filtra y lava con metanol y acetona, guardándose en desecador. Composición centesimal C: 21.05%, H: 2.9%, S: 8.03%, consistente con la estequiometría $\text{Na}_2\text{MoO}_3(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)$, que correspondería a un trioxocomplejo análogo al formado con el ácido iminodiacético.

El complejo de molibdeno con el ácido iminodiacético se prepara por un procedimiento análogo al anterior; para ello se disuelven 0.666 g de ácido iminodiacético y 1.210 g de molibdato de sodio dihidrato en unos 25 ml de metanol calentando suavemente a reflujo. La disolución resultante se deja aproximadamente 12 horas en el frigorífico, apareciendo un precipitado blanco cristalino que se filtra y redisuelve en metanol. La disolución resultante se almacena en nevera precipitando un sólido blanco de aspecto cristalino que se

separa por filtración, lavándose finalmente con metanol y acetona.

Un procedimiento más rápido de preparación sigue el esquema apuntado por Butcher et al. (174) y parte de la disolución en unos 5 ml de agua de las cantidades de ligando y sal metálica anteriormente utilizadas. A continuación se añaden lentamente unos 3 ml de metanol, produciéndose la formación de un precipitado blanco que se separa por filtración. Posteriormente, se redissuelve en metanol con ayuda de una suave calefacción y la disolución se guarda en frigorífico. Al cabo de unas horas aparece un precipitado blanco de aspecto cristalino que se filtra y lava con metanol y acetona.

La correspondiente sal amónica del complejo puede obtenerse por análogo procedimiento a partir del ligando y de paramolibdato amónico.

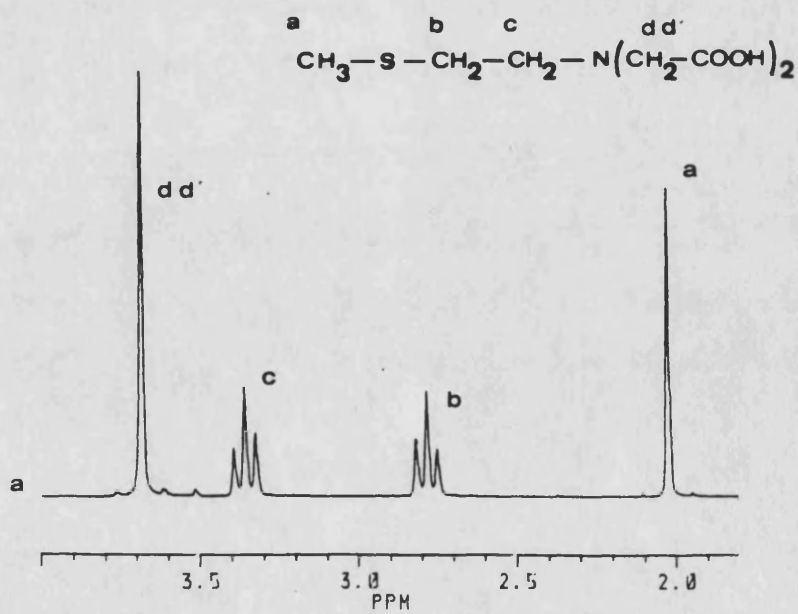
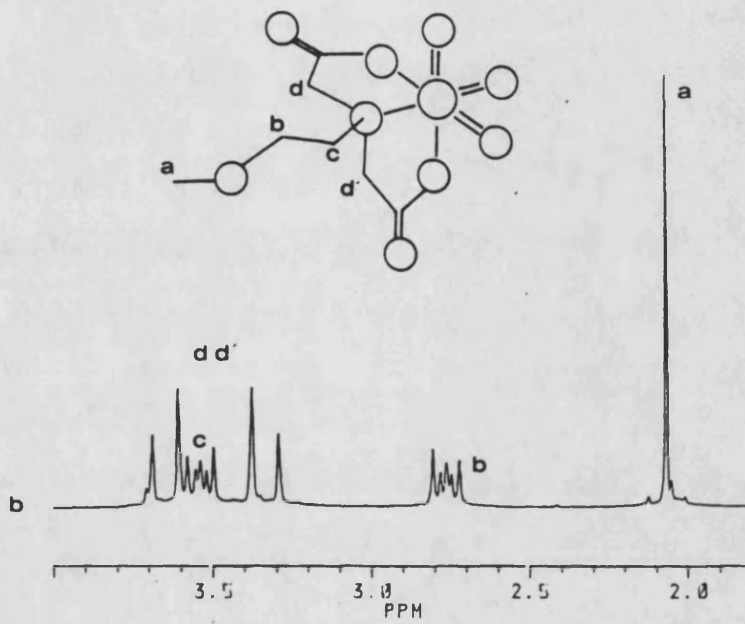
IV-2-2. Caracterización estructural mediante RMN.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas experimentales que permite caracterizar con mayor seguridad la formación o no de un compuesto de coordinación entre el Mo(VI) y el ligando orgánico, en base a las diferencias en el desplazamiento químico de ^1H y ^{13}C que sufren los átomos del ligando cuando éste pasa a formar parte de la esfera de coordinación del centro metálico.

En la Figura IV-2-1 se muestran los espectros de RMN de protón correspondientes al ligando libre y al trioxocomplejo ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 = \text{TIDA}$ y $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ respectivamente). Para el ligando libre la asignación de señales es inmediata, de modo que el grupo metilo del azufre ($\text{CH}_3\text{-S}$) aparece como un singlete a 2.03 ppm y los grupos metileno del azufre (-S-CH_2) y del nitrógeno ($\text{-CH}_2\text{-N}$) presentan, respectivamente, dos tripletes centrados a 2.78 y 3.35 ppm, con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, típica del acoplamiento entre protones vecinales. Finalmente, aparece un segundo singlete a 3.68 ppm que corresponde a los dos grupos metileno de los brazos acetato ($\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), y que indica que ambos grupos CH_2 y los dos protones de cada uno de dichos grupos son equivalentes.

La formación del complejo trioxo, $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, origina un desplazamiento de las señales correspondientes a los grupos próximos a los átomos dadores que se coordinan con el molibdeno. La coordinación del ligando a través de los dos grupos carboxílicos y del átomo de nitrógeno es evidente, ya que los grupos metilo y metileno unidos al átomo de S no cambian su desplazamiento químico, 2.06 y 2.76 ppm, respectivamente, mientras que el grupo metileno del nitrógeno ($\text{-CH}_2\text{-N}$) se desplaza hacia campo bajo (3.53 ppm) y se pierde la equivalencia de los dos protones de cada grupo metileno ($\text{-CH}_2\text{-COO}$) dando lugar a un multiplete AB centrado a 3.49 ppm, con una constante de acoplamiento de 16.3 Hz, típica entre protones geminales.

Figura IV-2-1. Espectros de ^1H del ligando TIDA (a) y del complejo $\text{MoO}_3(\text{TIDA})$ (b).



La misma conclusión se obtiene del análisis de los espectros de RMN de ^{13}C (Figura IV-2-2). Para el ligando las frecuencias de resonancia asignadas a cada átomo de carbono son: $(\text{CH}_3\text{-S})$ 13.69 ppm; (S-CH_2) 27.60 ppm; $(\text{CH}_2\text{-N})$ 52.94 ppm; $(\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)$ 56.60 ppm y (COOH) 170.06 ppm. En el complejo los desplazamientos químicos observados corresponden a 14.22 ppm $(\text{CH}_3\text{-S})$; 27.23 ppm (S-CH_2) ; 61.74 ppm $(\text{CH}_2\text{-N})$; 62.33 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)$ y 177.88 ppm (-COO-) , de tal modo que sólo los átomos de carbono unidos al nitrógeno y los grupos carboxílicos sufren una variación de desplazamiento químico hacia campo bajo entre 6 y 9 ppm, lo cual es una consecuencia directa de la coordinación al molibdeno de estos átomos dadores (N y O).

En la Figura VI-2-3 se muestran los espectros DEPT (Distorsionless Enhancement Polarization Transfer) de ambos, ligando y oxocomplejo, donde se confirma la asignación realizada para los grupos metilo y metileno. Con todo ello, resulta obligado aceptar que el complejo de molibdeno con TIDA es de tipo trioxometálico produciéndose la coordinación del metal por ambos grupos carboxilo y el átomo de nitrógeno del ligando; no hay indicio alguno de que tenga lugar coordinación por el grupo tioéter.

Figura IV-2-2. Espectros de ^{13}C del ligando TIDA (a) y del complejo $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ (b).

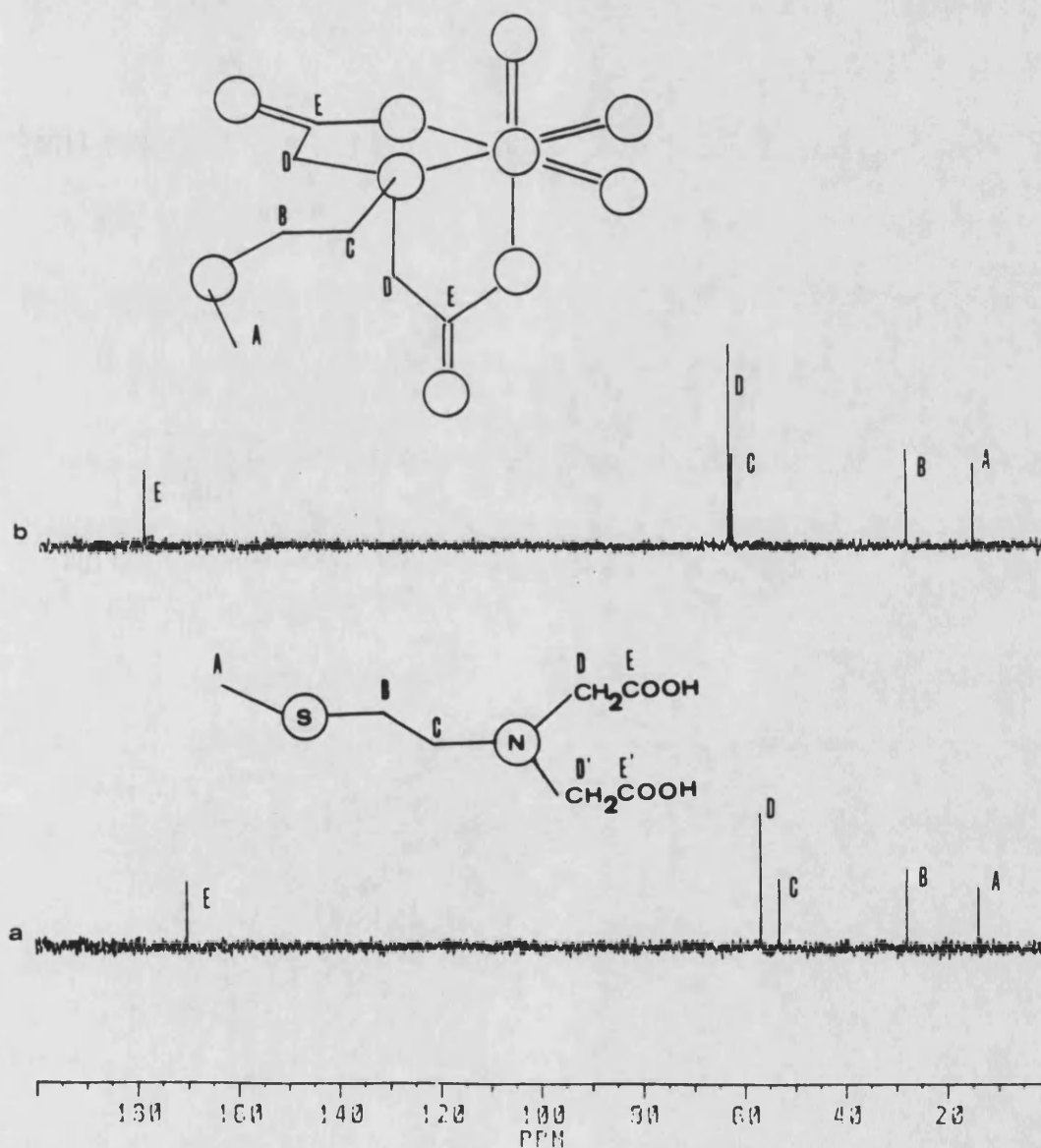
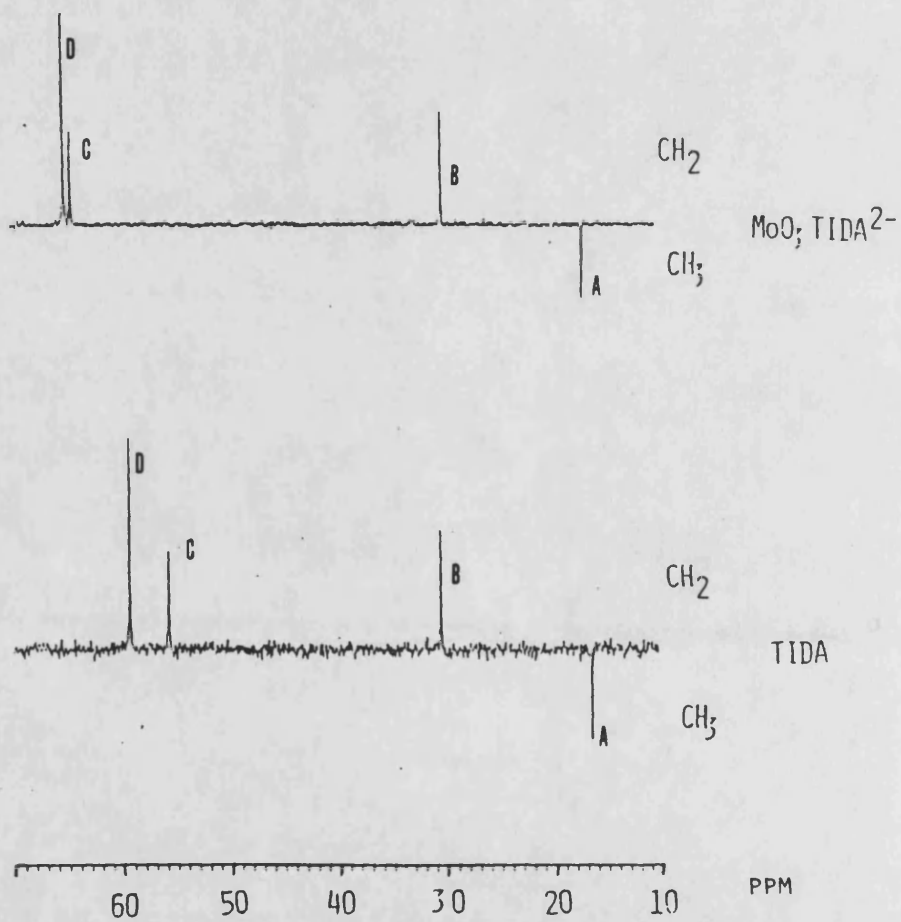
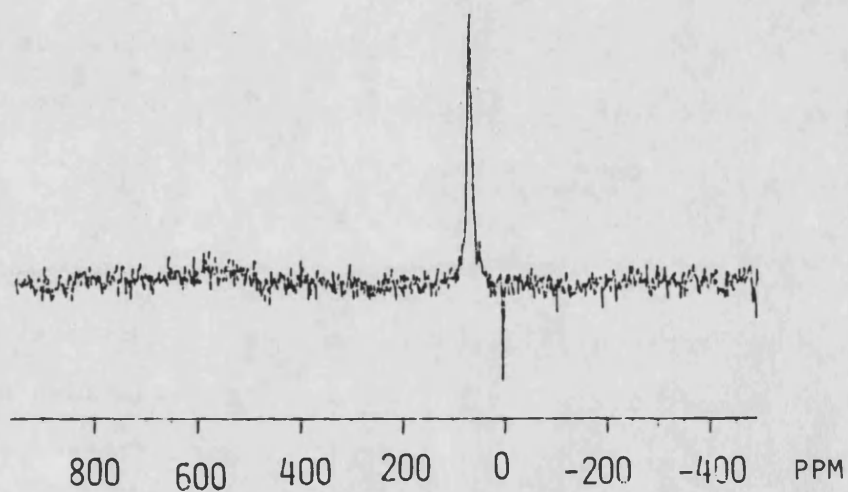


Figura IV-2-3. Espectros DEPT de ^{13}C del ligando complejo $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ (a) y del ligando TIDA (b).



Finalmente, señalemos que los espectros de RMN de ^{95}Mo muestran una señal desplazada respecto a la del molibdato de sodio, tomado como referencia interna, 63.2 ppm en el caso del $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ y 61.5 ppm, en el caso del $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, lo que está plenamente de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía (180). La Figura IV-4-4 muestra el correspondiente espectro para la segunda de estas especies.

Figura IV-2-4. Espectro de RMN de ^{95}Mo correspondiente a una disolución deuturada de $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ con molibdato de sodio como referencia interna.



IV-3. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS SISTEMAS MOLIBDENO-IDA Y MOLIBDENO-TIDA.

IV-3-1. Experimental.

El estudio del comportamiento electroquímico en disolución acuosa de los sistemas molibdeno-ácido iminodiacético y molibdeno-ácido 2-metil-mercaptoetil-iminodiacético se ha realizado en las mismas condiciones experimentales que en el caso del sistema molibdeno-ácido aspártico. Recordemos que las medidas polarográficas, ciclovoltamétricos y culombimétricas se han llevado a cabo en una celda de tres electrodos con utilización de un electrodo de trabajo de gotas de mercurio, un electrodo de control de platino y, como referencia, un electrodo de calomelanos saturado (ECS).

En todas las experiencias se ha ajustado el pH de la disolución con tampón acético/acetato de sodio en concentración total 0.20-0.40 M y las medidas se han llevado a cabo sobre disoluciones previamente desgasificadas por burbujeo de argón o dinitrógeno y termostatadas a 25 °C.

La misma instrumentación se ha utilizado en la realización de ciclovoltamperogramas en disolución metanólica, empleando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como sal de fondo y electrodos activos de oro ($A=0.018 \text{ cm}^2$ y de carbono ($A=0.071 \text{ cm}^2$).

IV-3-2. Resultados ciclovoltagramétricos y polarográficos.

Los ciclovoltagramas registrados sobre disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ y $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ presentan una morfología similar a la de los obtenidos en disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, permaneciendo asimismo sensiblemente invariables en el intervalo de concentraciones estudiado (entre 0.50 mM y 5.00 mM) a valores del pH comprendidos entre 4.0 y 6.0. Como ejemplo típico de su respuesta ciclovoltagramétrica, en la Figura IV-3-1 se muestran los CV obtenidos a diferentes velocidades de barrido en una disolución acuosa 3.20 mM de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ en tampón acético/acetato, pH=4.65. Los CV de la especie $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ son de la misma morfología y muestran prácticamente idénticos parámetros electroquímicos. Hemos empleado, en todos los casos, excesos de diez veces de ligando, condiciones en las que no cabe esperar una apreciable disociación del complejo mononuclear ni la coexistencia con otras especies complejas. Como comprobación, se obtuvieron los ciclovoltagramas en disoluciones de molibdato de sodio a las que se adicionaron excesos crecientes de los respectivos ligandos, obteniéndose una respuesta invariable a partir de relaciones ligando:metal superiores a 5.

Como puede apreciarse en la Figura IV-3-1, los CV exhiben un pico catódico, R_1 , claramente marcado, seguido de un segundo pico, R_2 , poco perfilado, de forma análoga a los obtenidos para el sistema molibdeno-ácido aspártico. La

porción anódica de los CV, correspondiente al barrido reverso, tampoco muestra alteraciones significativas en los diferentes complejos, lo que apunta hacia un mantenimiento del esquema electroquímico global, confirmado por la observación de una respuesta en el segundo y sucesivos barridos que reproduce fielmente la observada en el sistema molibdeno-ácido aspártico.

Voltagramas de este tipo se han obtenido para distintos valores del pH, midiéndose para todos ellos los potenciales de pico, las diferencias en valor absoluto entre el potencial de pico, E_p , y el de semipico, $E_p/2$, así como las intensidades de pico a diferentes velocidades de barrido, v , para el proceso catódico R_1 . La Tabla IV-3-1 contiene los valores determinados para una disolución 2.00 mM en $MoO_3(TIDA)^{2-}$ a pH=4.26, mientras que la Tabla IV-3-2 muestra los valores de los parámetros electroquímicos registrados sobre una disolución de $MoO_3(IDA)^{2-}$ 3.20 mM a pH=4.65.

Figura IV-3-1. CV a diferentes velocidades de barrido correspondientes a una disolución 3.20 mM en $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ en diez veces de exceso de ligando. Tampón acético acetato 0.25 M, $\text{pH}=4.65$.

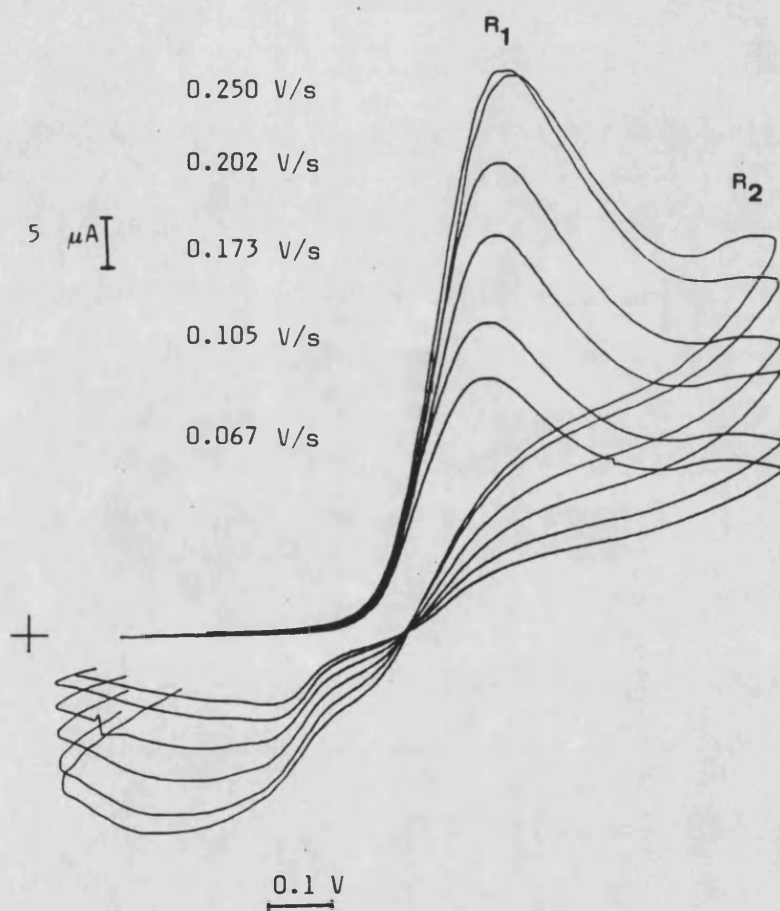


Tabla IV-3-1. Parámetros electroquímicos correspondientes a los CV de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.26$, en diez veces de exceso de ligando.

$v(\text{V/s})$	\sqrt{v}	$-\log\sqrt{v}$	$E_p(\text{mV})$	$ E_p - E_p/2 (\text{mV})$	$i_p(\mu\text{A})$
0.169	0.411	0.386	700	90	14.8
0.184	0.429	0.368	700	90	15.2
0.236	0.486	0.313	705	95	18.0
0.279	0.528	0.277	710	95	19.6
0.304	0.551	0.259	710	100	21.0
0.380	0.616	0.210	715	105	24.0
0.413	0.643	0.192	720	110	25.4
0.500	0.707	0.151	720	115	29.0
0.621	0.788	0.104	725	120	32.0

Tabla IV-3-2. Parámetros ciclovoltamperométricos obtenidos para una disolución 3.20 mM en $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{4-}$ en tampón acético/acetato 0.40 M, pH=4.65; relación ligando:metal=10.

v (V/s)	$v^{1/2}$	$-\log v^{1/2}$	E_p (mV)	$ E_p - E_p/2 $	i_p (μA)
0.067	0.259	0.587	735	95	19.5
0.105	0.324	0.490	740	100	24.5
0.173	0.416	0.381	745	100	31.5
0.202	0.450	0.347	745	110	34.0
0.250	0.500	0.301	750	110	38.0
0.287	0.536	0.271	750	110	41.0
0.390	0.624	0.205	755	115	47.5

Los valores de $|E_p - E_p/2|$ correspondientes al pico R_1 le atribuyen un comportamiento irreversible con valores del factor $\alpha.n_a$ del orden de 0.55. La Figura IV-3-2 muestra la representación de la intensidad de pico frente a $v^{1/2}$ y la del potencial de pico frente a $\log v^{1/2}$ para la especie de $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, utilizando los datos de la Tabla IV-3-1. Como puede observarse, la linealidad en la dependencia de i_p frente a $v^{1/2}$ es indicativa del control por difusión del proceso R_1 , permitiendo calcular para la función corriente un valor $1680 \text{ A.cm.mol}^{-1}.\text{s}^{1/2}.\text{V}^{-1/2}$ para la reducción R_1 del complejo $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, semejante al calculado ($I_p = 1710 \text{ A.cm.mol}^{-1}.\text{s}^{-1/2}.\text{V}^{-1/2}$) para la reducción del correspondiente complejo con IDA. A su vez, la relación lineal entre los potenciales de pico y $\log v^{1/2}$ permite estimar para el factor $\alpha.n_a$ valores de 0.55 ± 0.03 para dichos complejos, de acuerdo con los resultados obtenidos para el sistema molibdeno-ácido aspártico. Al igual que sucedía en el mencionado sistema, los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos al aumentar el pH del medio, lo que es indicativo de la participación de transferencia de hidrogeniones acompañando al proceso de reducción de las especies complejas. La variación del potencial de pico R_1 con el pH es lineal en el rango de pH estudiado, como se desprende de la observación de la Tabla IV-3-3 que contiene los valores del potencial de pico a $v = 0.184 \text{ V/s}$ a diferentes valores del pH en disoluciones 1.00 mM de los complejos de

molibdeno con IDA y TIDA, representados en la Figura IV-3-3 incluyendo, como comparación, los correspondientes a la especie $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, contenidos en la Tabla III-2-3.

Las representaciones de E_p frente al pH se ajustan por mínimos cuadrados a rectas:

$$E_p (\text{Mo-IDA}) = -251-104\text{pH} \quad (r=0.997),$$

$$E_p (\text{Mo-TIDA}) = -284-106\text{pH} \quad (r=0.992),$$

análogas a las obtenidas en el sistema molibdeno-ácido aspártico. Conviene destacar, además, la elevada semejanza, dentro del margen de error experimental, que exhiben los potenciales de pico de los diferentes complejos, lo que cabe interpretar en términos de una mínima influencia del cambio de ligando en el comportamiento electroquímico de estas especies químicas, confirmado por la estrecha semejanza entre los valores de los restantes parámetros electroquímicos (función corriente, factor $\alpha.n_a$, etc.) que podemos calcular para cada uno de los mencionados sistemas.

Por otra parte, los polarogramas registrados sobre las disoluciones anteriores exhiben una morfología similar a la obtenida en el sistema molibdeno-ácido aspártico, mostrando como única onda bien marcada la que hemos denominado R_1 . Los potenciales de media onda obtenidos a diferentes valores del pH, así como los valores del factor $\alpha.n_a$ obtenidos sobre disoluciones 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ se exponen en la Tabla IV-3-3, pudiendo observarse un excelente acuerdo con los datos ciclovoltamperométricos. Los datos de la Tabla IV-3-4

Figura IV-3-2. Representación de i_p frente a $v^{1/2}$ y de E_p frente a $\log v^{1/2}$ a partir de los datos ciclovoltamétricos correspondientes a una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.26$. Exceso de ligando, diez veces; tampón acético/acetato, 0.25 M.

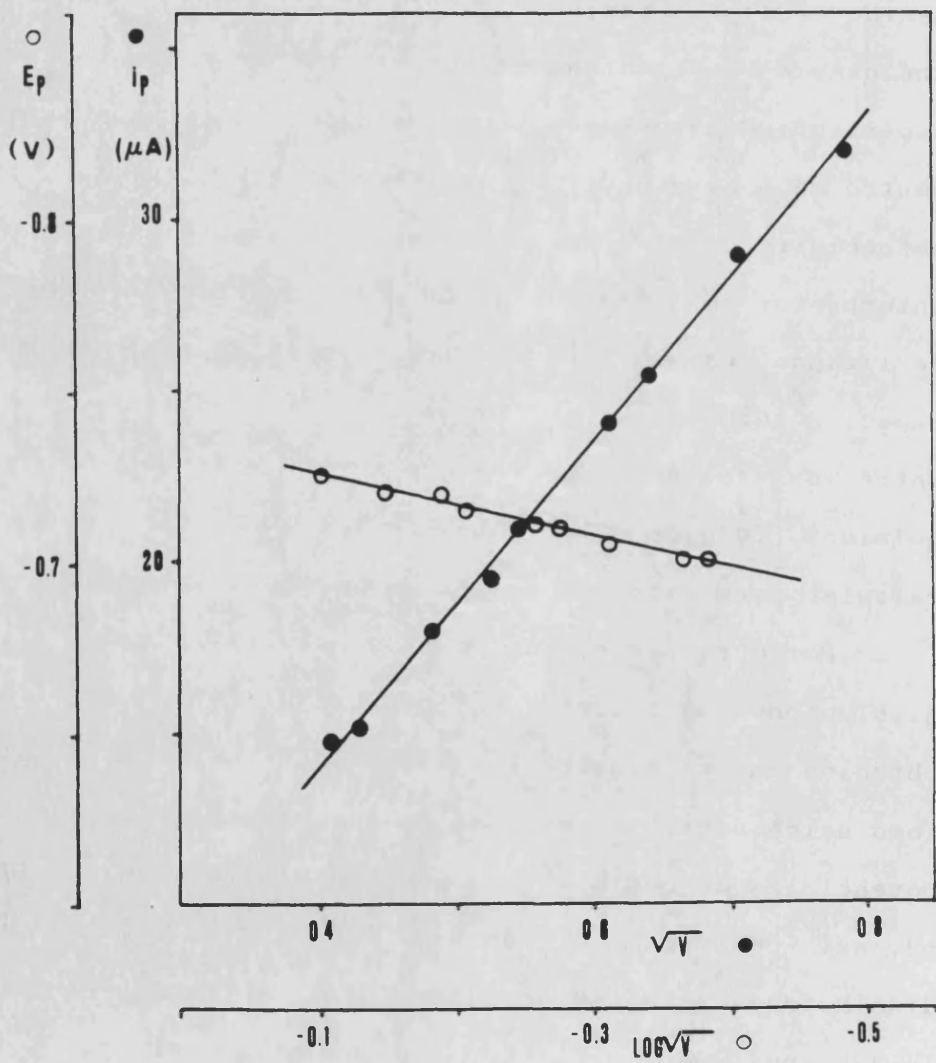


Tabla IV-3-3. Potenciales de pico ciclovoltamétricos, de media onda polarográficos y factores $\alpha.na$ determinados para la reducción R_1 en disoluciones 1.00 mM de MoO_3L^{2-} (L=IDA (a), TIDA (b)).

pH	$E_p^{(a)}$ (mV)	pH	$\alpha.na$	$E_{1/2}^{(a)}$ (mV)	pH	$E_p^{(b)}$ (mV)
3.42	610	4.03	0.56	606	4.42	725
3.77	640	4.12	0.57	616	4.84	750
4.03	670	4.26	0.52	620	5.16	790
4.12	680	4.75	0.53	670	5.60	830
4.26	700	4.96	0.52	692	5.85	900
4.42	705	5.12	0.54	706	6.35	920
4.60	725	5.40	0.54	736	6.56	935
4.72	735					
4.99	765					
5.12	790					
5.40	815					



Figura IV-3-3. Potenciales de pico ciclovolтамperométricos para la reducción R_1 de las especies $Mo^{VI}O_3L^{2-}$ (L=Asp, IDA, TIDA) en concentración 1.0 mM

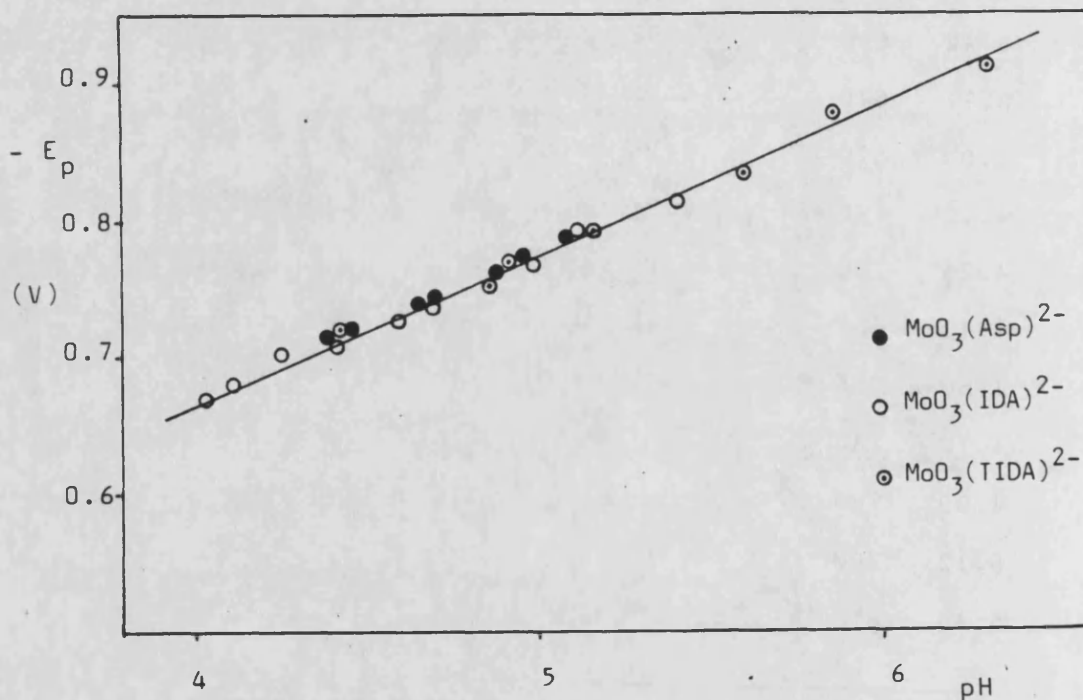
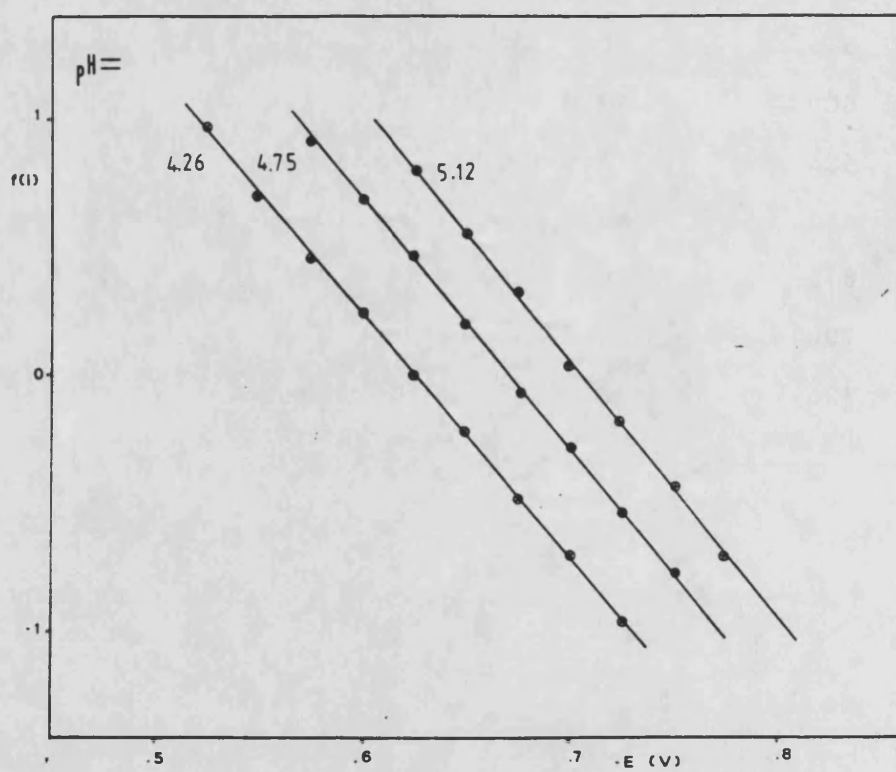


Tabla IV-3-4. Datos polarográficos para una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.26$ en exceso de ligando (10 veces).

$-E(\text{mV})$	$(i_L - i) (\mu\text{A})$	$i (\mu\text{A})$	$\log((i_L - i)/i)$
525	24.0	2.5	0.982
550	23.0	4.0	0.760
575	20.0	7.0	0.456
600	17.0	11.0	0.189
625	13.0	16.0	-0.090
650	10.0	20.0	-0.301
675	6.5	24.0	-0.567
700	4.0	27.0	-0.829
725	2.5	29.0	-1.064

Figura IV-3-4. Representaciones de Tómes obtenidas a partir de los datos polarográficos correspondientes a disoluciones 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$, 0.02 M en IDA, para diferentes valores del pH.



corresponden a una disolución 2.00 mM de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.26$, para los que la correspondiente representación de Tomes se ajusta a una recta ($r=0.9991$) definidora de un comportamiento electroquímico irreversible con $\alpha.n_a=0.56$ y $E_{1/2}=-620$ mV.

En la Figura IV-3-4 mostramos las representaciones de Tomes para disoluciones 2.00 mM de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ a diferentes valores del pH. Puede observarse el desplazamiento de los potenciales de semionda hacia valores más negativos al aumentar el pH. A partir de estos valores, tabulados en la Tabla IV-3-4, se obtiene nuevamente una variación aproximadamente lineal de $E_{1/2}$ frente al pH que resulta similar a la obtenida a para los potenciales de pico ciclo-voltamétricos $E_{1/2}=-222-95\text{pH}$ ($r=0.998$).

Todos estos resultados coinciden con los obtenidos para la onda R_1 del sistema molibdeno-ácido aspártico, por lo que podemos esperar razonablemente que sea aplicable el mismo esquema de procesos electroquímicos. Con objeto de corroborar esta suposición, se ha procedido al estudio de la respuesta electroquímica del sistema $\text{Mo(V)}-\text{IDA}$ previa electrolisis a potencial controlado de disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ en exceso de ligando.

IV-3-3. Estudio del sistema $\text{Mo(V)}-\text{IDA}$.

La coulombimetría al potencial de salida de la onda polarográfica R_1 sobre disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ en 10

veces de exceso de ligando muestran el consumo de un Faraday por mol de complejo de Mo(VI) de acuerdo con lo esperado, obteniéndose disoluciones amarillas cuyo espectro VIS-UV es análogo al registrado en las disoluciones de Mo(V)-ácido aspártico. Consecuentemente, podemos admitir la formación de una especie compleja dinuclear de Mo(V) que podríamos formular como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{IDA})_2^{2-}$, resultado final del proceso electroquímico R₁. La respuesta ciclovoltamperométrica y polarográfica de las disoluciones de Mo(V)-IDA es análoga a la registrada en el sistema Mo(V)-ácido aspártico. Como puede observarse en la Figura IV-3-5, que recoge los CV de una disolución obtenida por electrolisis a -0.82 V de una disolución de $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3(\text{IDA})_2^{2-}$ 2.55 mM a pH=5.10 y en la que puede observarse que el pico catódico R₂ aparece claramente marcado hacia -1.15 V. En dicha figura aparecen los CV obtenidos a diferentes velocidades de barrido, para los que se han determinado los principales parámetros electroquímicos, de los que da cuenta la Tabla IV-3-5. De ellos se deduce que el pico R₂ está controlado por difusión (intensidad de pico proporcional a $v^{1/2}$) y posee un carácter de reducción irreversible con $\alpha.n_a=0.44$, valor que puede calcularse a partir de la diferencia entre los potenciales de pico y semipico y de la variación lineal del potencial de pico frente al logaritmo de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Las Figuras IV-3-6 y IV-3-7 recogen las correspondientes representaciones junto a las obtenidas para

el pico R_1 en disoluciones de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ a partir de los parámetros ciclovoltamperométricos contenidos en la Tabla IV-3-2. Las experiencias coulombimétricas realizadas en disoluciones de dicha especie bajo la aplicación del potencial de salida de la onda R_2 indican el consumo de tres Faradays por mol de Mo(VI) , respectivamente, lo que indica la formación de alguna especie estable de Mo(III) en disolución bajo las condiciones experimentales utilizadas.

Estos datos confirman el esquema de los procesos electroquímicos propuesto para el sistema molibdeno-ácido aspártico, por lo que parece plausible la aceptación del mismo como característico de dichos sistemas. En este sentido, cabe apuntar que no ha sido posible establecer diferencias significativas en las pautas de comportamiento electroquímico que pudieran depender de las características del ligando aminocarboxílico empleado, permitiendo tipificar la respuesta electroquímica de estos sistemas nucleados en torno a la unidad MoO_3 .

Como experiencia adicional, se ha llevado a cabo el estudio ciclovoltamperométrico del sistema molibdeno-IDA en metanol, con el fin de obtener una mayor información acerca del mecanismo de oxidorreducción electroquímica ya que, dado que este involucra procesos de transferencia protónica acoplados con los procesos de electrodo, la utilización de un disolvente con un muy escaso carácter prótico podría mostrar algún contraste con respecto a la electroquímica de estos sistemas en medio acuoso.

Figura IV-3-5. CV a diferentes velocidades de barrido tras electrolisis de una disolución 2.55 mM de $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ con diez veces de exceso de ligando, tras electrolisis al potencial de salida de la onda R_1 . $\text{pH}=5.10$.

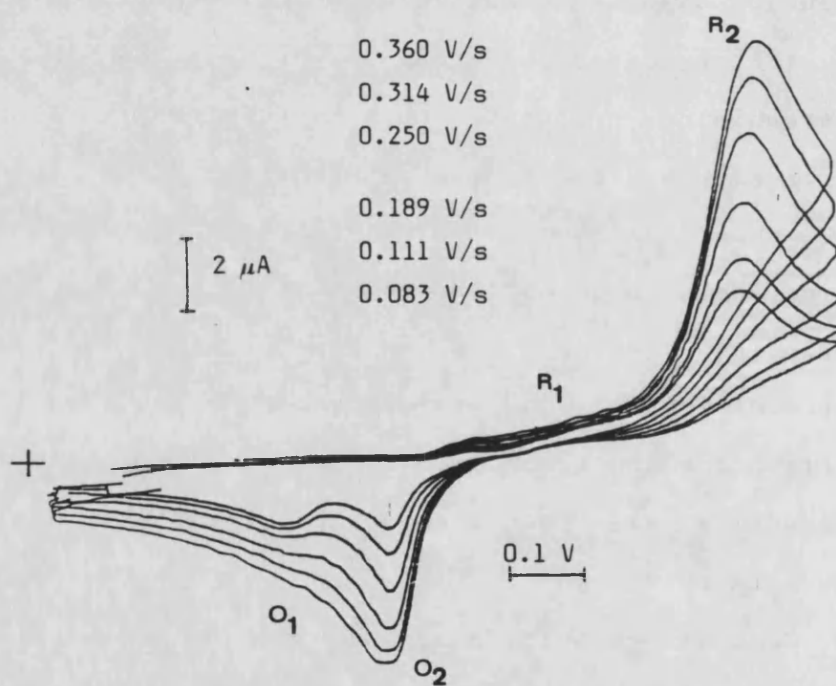


Tabla IV-3-5. Datos ciclovoltamperométricos para el pico R₂ del sistema molibdeno-IDA, correspondientes a una disolución 2.55 mM en MoO₃(IDA)²⁻ (L/M=10) en tampón acético/acetato 0.40 M), tras electrolisis al potencial de salida de la onda R₁. pH=5.10.

v (V/s)	$v^{1/2}$	$-\log v^{1/2}$	E_p (mV)	$ E_p - E_p/2 $	i_p (μ A)
0.083	0.288	0.541	1145	95	14.0
0.111	0.333	0.478	1150	95	16.5
0.189	0.435	0.362	1160	95	21.0
0.250	0.500	0.301	1160	95	24.0
0.314	0.560	0.252	1165	100	27.0
0.426	0.653	0.185	1170	100	31.5
0.561	0.749	0.126	1175	105	35.5

Figura IV-3-6. Representaciones de la intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido correspondientes a los datos ciclovoltamétricos de las ondas R_1 (a) y R_2 (b) del sistema molibdeno-IDA en tampón acético acetato. Datos contenidos en las Tablas IV-3-2 y IV-3-5, respectivamente.

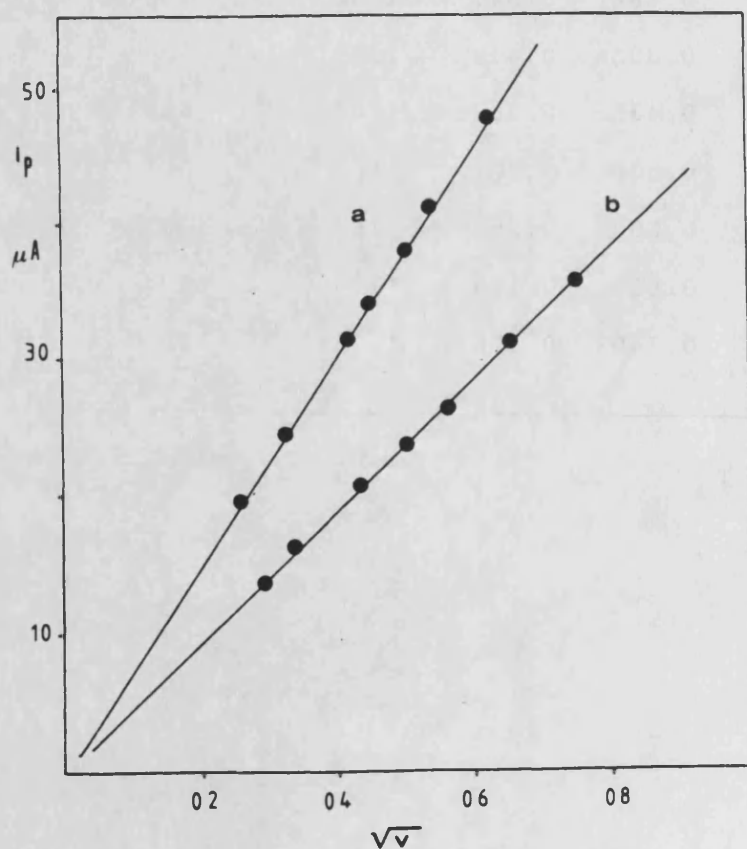
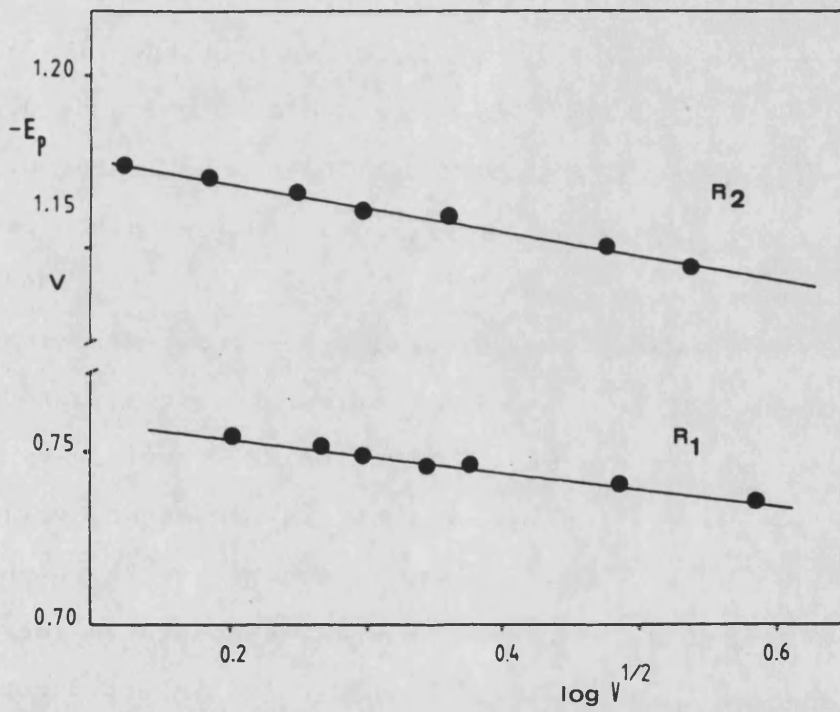


Figura IV-3-7. Representaciones del potencial de pico frente a $\log v^{1/2}$ para las ondas R₁ y R₂ del sistema molibdeno-IDA a partir de los datos ciclovolтамperométricos contenidos en las Tablas IV-3-2 y IV-3-5.



IV-3-4. Respuesta electroquímica en metanol.

Los ciclovoltamperogramas sobre electrodo de carbono de las disoluciones metanólicas de los complejos de Mo(VI) con IDA y TIDA muestran picos de reducción a -0.77, -0.96 y -1.34 V respecto al ECS mientras que sobre electrodo de oro solo se aprecian con claridad los dos primeros, aproximadamente a -0.72 y -1.07 V. La Figura IV-3-8 muestra los CV recogidos a una velocidad de barrido de 0.11 V/s en una disolución 2 mM de $\text{MoO}_3(\text{TIDA})_2^-$ en TBAPF_6 0.1 M sobre electrodos de carbono (a) y oro (b); en ambos casos puede observarse la escasa definición de la porción anódica, para la que no pueden individualizarse picos de oxidación. Las intensidades de los dos primeros picos catódicos son semejantes y sugieren la reducción del complejo de Mo(VI) de partida en dos etapas sucesivas a especies de Mo(V) y Mo(IV) que serían, al igual que aquel, monómeras. La intensidad del tercer pico de reducción parece semejante a de los dos anteriores conjuntamente, aunque la incertidumbre en el trazado de una línea base impide una estimación concluyente. Una propuesta posible sería la reducción a formas dinucleares de Mo(III) previa formación de dímero de Mo(V), lo que estaría en consonancia con la sucesión de etapas de reducción propuestas en disolución acuosa.

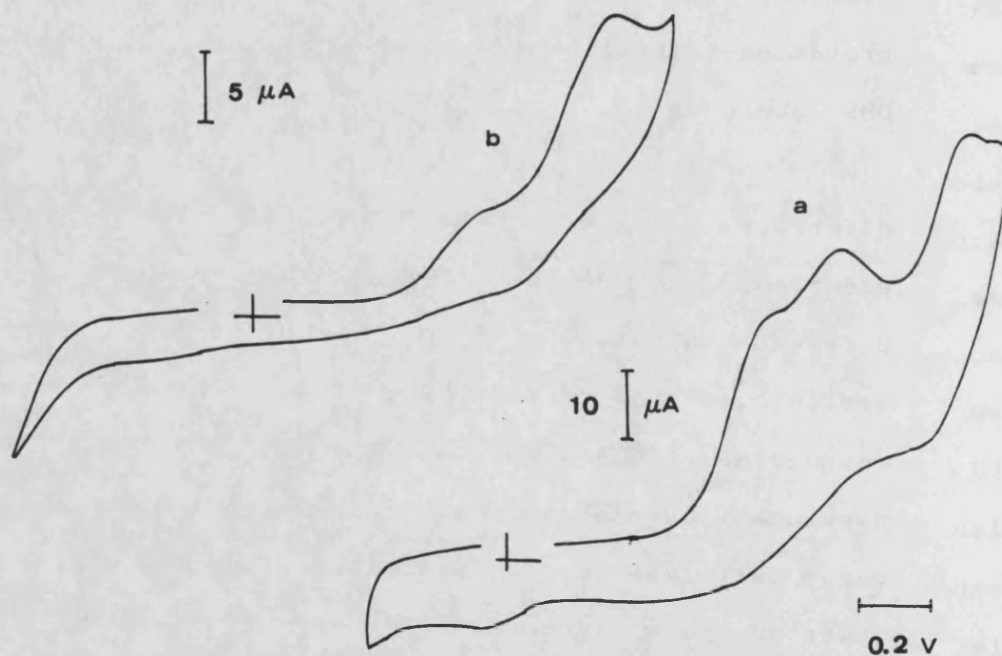
En particular, el perfil ciclovoltamperométrico observado para la primera etapa de reducción admitiría una interpretación sencilla en términos de la separación del

proceso bielectrónico R_1 en dos etapas monoelectrónicas previsiblemente con una etapa química intermedia de protonación particularmente sensible al disolvente. Este comportamiento sería análogo al observado en otros sistemas, siendo un ejemplo ya clásico el de la reducción del ciclooctatetraeno que muestra una única onda ciclovoltamperométrica en mezclas etanol/agua y dioxano/agua mientras que en disolventes con escasa disponibilidad protónica (dimetil-sulfóxido, DMSO, N,N-dimetil-formaamida, DMF) aparecen dos ondas (275)(276)(277).

En este sentido, cabe precisar que el empleo de diferentes disolventes afecta el comportamiento electroquímico de una determinada especie debido a la diferente solvatación y movilidad iónica, disponibilidad protónica, etc. (278)(279), lo que puede dar lugar a respuestas polarográficas o ciclovoltamétricas bien distintas. Además, la posible coordinación por el disolvente o su participación en reacciones químicas acopladas pueden jugar un papel importante en el mecanismo de los procesos electroquímicos, como se ha puesto de manifiesto para diferentes especies complejas de molibdeno en DMF y DMSO (28)(281).

En cualquier caso, y teniendo en cuenta que el empleo de metanol como disolvente no debe introducir cambios drásticos con respecto al agua, los anteriores resultados apoyan inequívocamente las conclusiones básicas establecidas en el estudio de su respuesta electroquímica en disolución

Figura IV-3-8. Ciclovoltamperogramas a 0.11 V/s correspondientes a una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ en metanol, sobre electrodos de carbono (a) y oro (b). Como sal de fondo se ha utilizado TBAPF_6 en concentración 0.1 M.



acuosa en las secciones precedentes, siempre a expensas de un estudio pormenorizado de la electroquímica de estos complejos en medios no acuosos.

IV-3-5. Consideraciones en torno a la electroquímica de los complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos.

De acuerdo con el conjunto de datos electroquímicos previos, la reducción sobre electrodo de mercurio de las especies $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{L}^{2-}$ (L=Asp, IDA, TIDA) transcurre en dos etapas sucesivas entre las que existe una reacción química intermedia. La primera etapa, R_1 , puede describirse como una transferencia bielectrónica acompañada de protonación que podría consistir en dos etapas monoeléctricas sucesivas involucrando la formación de especies mononucleares de Mo(V) y Mo(IV). La segunda etapa, R_2 , iría precedida de la reacción entre la especie de Mo(IV) y el complejo de Mo(VI) de partida, dando lugar a un complejo dinuclear estable de Mo(V), que sufriría una reducción tetraelectrónica irreversible, igualmente acompañada de protonación, originando una especie dinuclear de Mo(III).

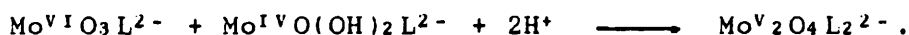
De forma semejante a la descrita en el proceso R_1 , la reducción R_2 podría consistir en la sucesión de dos etapas bielectrónicas acopladas con reacciones de protonación, que incorporarían una especie dinuclear intermedia de Mo(IV). Las etapas de oxidación implican procesos de deprotonación determinantes de un control cinético de aquellas.

Si tenemos en cuenta que las especies dinucleares mencionadas exhiben con toda probabilidad un doble puente oxometálico, el conjunto de etapas de reducción electroquímica puede representarse por:

Proceso R₁:



Dimerización:



Proceso R₂:



Procesos que han sido esquematizados en el Cuadro III-3-1, referido al caso del ácido aspártico. A destacar la práctica coincidencia de los diferentes parámetros electroquímicos (potenciales de pico, funciones corriente, coeficientes de transferencia) determinados experimentalmente para los diferentes complejos, lo que es indicativo de la generalidad del comportamiento electroquímico descrito para las mencionadas especies.

Sin embargo, a la vista de los resultados ciclo-voltamétricos y polarográficos previamente expuestos, parece claro que los complejos formados por el molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos no exhiben potenciales de

reducción lo suficientemente bajos para poder ser considerados compuestos susceptibles de una eficiente modelización del comportamiento químico de los enzimas de molibdeno. La reconocida irreversibilidad de sus procesos de reducción electroquímica expresa la existencia de dificultades cinéticas en la transferencia de electrones con el electrodo lo que puede considerarse como un factor disuasorio para su utilización como compuestos modelo.

En relación a ello puede ser útil comparar los valores de los potenciales formales de reducción que se han determinado para diferentes molibdoenzimas en medio neutro o ligeramente básico, con los que corresponden a varios oxocomplejos de molibdeno, también calculados, o extrapolados, a pH 8 y que aparecen contenidos en la Tabla IV-3-6. Como puede observarse, los complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos muestran potenciales de reducción relativamente alejados de los exhibidos por los molibdoenzimas citados, muy en particular de la nitrato reductasa, que presenta su misma unidad oxometálica, el grupo cis-trioxo MoO_3 .

Es por ello que parece aconsejable intentar la introducción de cambios más importantes en el entorno de coordinación del molibdeno que permitan recoger respuestas electroquímicas potencialmente más acordes con las expectativas trazadas en la modelización de los biocatalizadores de molibdeno. La sección siguiente presenta nuestros esfuerzos en esa línea, dirigidos a la obtención de

derivados sulfosustituídos con ligandos aminopoli-carboxílicos.

Tabla IV-5-1. Potenciales de reducción extrapolados a pH=8 para diferentes complejos oxomolibdénicos en disolución acuosa y valores correspondientes a algunos molibdoenzimas.

Enzima/Complejo	Proceso	-E (V)	Cond.	(ref.)
Nitrato reductasa	VI-V	0.022	(calc. pH 7)	(283)
id.	V-IV	0.062	id.	
Sulfito oxidasa	VI-V	0.202	(calc. pH 7)	(284)
id.	V-IV	0.405	id.	
Xantina oxidasa (*)	VI-V	0.597	(calc. pH 8)	(285)
id.	V-IV	0.597	id.	
Xantina oxidasa (**)	VI-V	0.682	(calc. pH 8)	(285)
id.	V-IV	0.722	id.	
MoO ₂ (cat) ₂ ²⁻	VI-V	0.722	(extrap. pH 8)	(246)
id.	V-III	1.011	id.	
MoO ₃ (ntc) ²⁺	VI-IV	0.957	(extrap. pH 7)	(85)
MoO ₃ (Asp) ²⁻	VI-IV	0.912	id.	

(*) Enzima nativo. (**) Enzima desulfurado.

V. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON LIGANDOS
AMINOPOLICARBOXILICOS CONTENIENDO GRUPOS SULFO TERMINALES.

V-1. PLANTEAMIENTO GENERAL.

V-1-1. Antecedentes.

Habida cuenta del incumplimiento, por parte de los complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxilicos, de algunos de los requisitos principales que cabe imponer a los compuestos modelo de los molibdoenzimas, nos hemos planteado la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de molibdeno con ligandos aminocarboxilicos conteniendo grupos sulfo terminales, así como el estudio de su comportamiento electroquímico y reactividad frente a determinados sustratos.

Como hemos mencionado con anterioridad, se ha constatado la presencia de uno o varios grupos sulfo terminales sobre el átomo de molibdeno en algunos de los enzimas que presentan el llamado cofactor-molibdeno (120)(121)(122)(123). De acuerdo con la bibliografía, los únicos complejos de Mo(VI) bien caracterizados que poseen uno o dos grupos sulfo terminales son el $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})_2$ y el $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})_2$ ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO} = 1, \text{hidroxipiperidina} = \text{pip}$), preparados y caracterizados por difracción de rayos X y espectroscopia ^1H y ^{95}Mo RMN, por Wieghardt et al. (165)(166)). Los datos estructurales (286) y electroquímicos (287) determinados para estos compuestos coinciden en atribuirles un elevado interés como modelos enzimáticos, siendo sus características más sobresalientes:

a) El entorno de coordinación del metal en estos complejos puede describirse en base a la unidad estructural quasi-tetraédrica $\text{MoX}_2(\text{O},\text{N})_2$, donde X=O,S terminales y (O,N) representan los átomos dadores del ligando piperidina directamente unidos al centro metálico. Los dos enlaces Mo-N son aproximadamente colineares y se encuentran en el mismo plano que los enlaces que unen al metal con el oxígeno del ligando. Las distancias de enlace Mo=O y Mo=S son del orden de 1.7 Å y 2.1 Å, respectivamente, lo que está de acuerdo, en especial por lo que respecta a las segundas, con los valores determinados en los molibdoenzimas (121).

b) El grupo MoS_2^{2+} muestra una relativamente intensa banda de absorción a 512 nm ($\epsilon=1070 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), pero no existe acuerdo en la bibliografía en la asignación de las frecuencias de vibración en el espectro infrarrojo (165)(166)(286)(287)).

c) Mucho más clara ha sido la caracterización por medio de la espectroscopía de RMN multinuclear. Los espectros de ^1H y ^{13}C correspondientes a los compuestos sulfoderivados muestran resonancias similares a las del ligando libre, e intermedias entre las de éste y las correspondientes al complejo dioxomolibdénico, lo que ha sido interpretado admitiendo la no rigidez estereoquímica de la especie que posee grupos sulfo terminales. Sin embargo, la sustitución de un grupo oxo terminal por un azufre provoca un gran cambio en el desplazamiento químico de ^{95}Mo (>500 ppm), lo

que permite una clara identificación de los complejos sulfosustituídos (287). Los espectros de RMN de ^{95}Mo para los compuestos con grupos sulfo mencionados exhiben resonancias a -177 ppm (MoO_2L_2), $+537$ ppm (MoOSL_2) y $+1229$ ppm (MoS_2L_2) referidas al molibdato de sodio (287). Estos valores se hallan en concordancia con los reseñados para los iones tiomolibdato, MoX_4^{2-} ($\text{X}=\text{O},\text{S}$): -497 ppm ($\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$), $+1067$ ppm ($\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$), $+1654$ ppm ($\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$) y $+2259$ ppm (MoS_4^{2-}) (288)(289).

d) Otra característica importante que poseen estos complejos es que presentan potenciales de reducción en DMF más bajos que los compuestos dioxo homólogos. Los potenciales de reducción (286) sobre electrodo de carbono respecto al ferroceno (sobre cuyo uso como referencia interna puede verse la ref. (290)) son de -2.50 V (MoO_2L_2), -1.94 V (MoOSL_2) y -1.59 V (MoS_2L_2). La reducción tiene lugar de forma irreversible aunque los derivados sulfosustituídos exhiben un manifiesto aumento de la reversibilidad que se evidencia a velocidades de barrido relativamente elevadas o a bajas temperaturas. En estas condiciones se detecta una reducción monoelectrónica presumiblemente a una especie mononuclear de Mo(V) . Sin embargo, las experiencias de coulombimetría a potencial controlado parecen indicar la formación de dímeros de Mo(V) como producto final.

Este hecho está de acuerdo con la tendencia general observada en la sustitución de grupos oxo por grupos sulfo en los cores oxometálicos de los complejos de molibdeno, que

se traduce, en una disminución de los potenciales de reducción electródica y en un aumento de la reversibilidad de dichos procesos en todos los casos estudiados (291); citemos al respecto los estudios comparativos de la electroquímica de los complejos de Mo(V) con puentes di- μ -oxo, di- μ -oxotio y di- μ -tio con ditiocarbamatos (87)(146), EDTA, Cis y Etcis (86) y derivados de la quinoleína (84), así como los trabajos efectuados sobre el comportamiento electroquímico de los tiomolibdatos alcalinos y de amonio (292)(293).

e) Un requisito adicional que deben cumplir los compuestos modelo de molibdoenzimas es la capacidad de transferir un átomo de oxígeno o azufre a ciertos sustratos. En este sentido, recordemos que reacciones de este tipo caracterizan el comportamiento químico de los molibdoenzimas; en particular, la bien conocida desulfuración de la xantina oxidasa por reacción con los iones cianuro.

V-1-2. Objetivos.

De acuerdo con los anteriores hechos experimentales, resulta evidente la importancia de preparar y estudiar compuestos de coordinación de Mo(VI) que posean uno o más grupos sulfo terminales.

La síntesis de los derivados sulfosustituidos de los complejos de Mo(VI) con ligandos aminopolicarboxílicos puede considerarse de extraordinario interés, ya que poseen el

grupo oxometálico MoO_3 , que, en principio, permitirá la sustitución de un mayor número de grupos oxo terminales por grupos sulfo que los complejos anteriormente citados que poseen el core MoO_2^{2+} . Al mismo tiempo, los complejos de tipo $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$ formados con ligandos aminocarboxílicos son iónicos y muy solubles en medios polares, lo que incrementa considerablemente el interés de sus sulfoderivados como modelos enzimáticos, habida cuenta de que un buen número de los compuestos utilizados como modelos enzimáticos son neutros y, por tanto, escasamente solubles en medios acuosos (que son los biológicamente importantes).

A su vez, el estudio de la electroquímica de estos nuevos compuestos sulfosustituidos será un objetivo fundamental. En particular, son interesantes las expectativas de que la sustitución de grupos oxo por grupos sulfo determine una disminución en los potenciales de reducción, condición que se considera necesaria para disponer de posibles compuestos modelo.

Por otra parte, habida cuenta de que los complejos cis-trioxo-aminodicarboxílicos poseen un comportamiento electroquímico marcadamente uniforme, cabe esperar una cierta homogeneidad en la respuesta electroquímica de las especies sulfosustituidas, lo que, naturalmente, debe ser comprobado por vía experimental.

Finalmente, en el caso de que los nuevos complejos presenten potenciales de reducción suficientemente bajos, será de gran interés el estudio de la reactividad de estos

complejos frente a sustratos orgánicos. En este sentido, el grupo de las organofosfinas ha sido extensamente utilizado como sustrato en los últimos años en el estudio de reacciones de oxotransferencia desde compuestos de molibdeno (150)(151)(152)(153), entre otras propiedades por su fácil identificación y seguimiento a partir de la espectroscopia de RMN de ^{31}P .

En suma, podemos resumir los objetivos planteados en esta sección como:

- a) Síntesis y caracterización de complejos de molibdeno con ligandos aminodicarboxílicos que posean grupos sulfo terminales. Como ligandos se utilizarán los ácidos iminodiacético y 2-metil-mercaptoetil-iminodiacético, ya que ambos forman oxocomplejos estables con el molibdeno.
- b) Estudio electroquímico de los complejos obtenidos y comprobación de una eventual uniformidad en la respuesta electroquímica de los complejos formados con ligandos diferentes.
- c) Estudio de la reactividad de los derivados sulfo-sustituídos con organofosfinas, contrastando la posibilidad de llevar a cabo reacciones de sulfotransferencia.

V-2. SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.

V-2-1. Sintesis de los compuestos.

La síntesis de los sulfocompuestos se ha llevado a cabo partiendo de los respectivos trioxocomplejos por reacción con sulfuro de boro (B_2S_3) en disolución metanólica. Este método ha sido utilizado en la obtención de tiovanadatos (VS^{2+}) a partir de oxovanadatos (VO^{2+}) (294)(295)(296). y se ha reportado como particularmente ventajoso para reemplazar grupos terminales oxo por grupos sulfo sobre el poliedro de coordinación del molibdeno en comparación con el tratamiento con SH_2 (286). De hecho, la reacción con SH_2 de los complejos de Mo(VI) conduce mayoritariamente a la formación de especies dimeras de Mo(V) con puentes disulfo y oxo-sulfo, habiéndose preparado un cierto número de estas especies por dicha vía de síntesis (83)(85)(86)(164).

Una vía de síntesis alternativa partiría de la preparación de tiomolibdatos alcalinos, $M_2MoO_xS_{4-x}$ ($x=0-4$), para los que se han descrito diversos procedimientos de obtención (297)(298)(299)(300)(301). Sin embargo, este procedimiento se ha desechado por cuanto su empleo como reactivo de síntesis da proporcionalmente especies dinucleares de Mo(V) con dobles puentes oxo-tio o ditio (146)(302).

El procedimiento concreto utilizado por nosotros ha sido el siguiente: en primer lugar se aislaron las sales

sódicas o amónicas de los oxocomplejos $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$ (L=IDA, TIDA) mediante los procedimientos previamente descritos (sección IV -2). Una vez aislados, se disuelven en metanol absoluto y se añaden diferentes cantidades de B_2S_3 en pequeñas porciones, manteniéndose la disolución agitada bajo atmósfera inerte. La adición de sulfuro de boro trae consigo la aparición de una intensa coloración roja que resulta ser estable con el tiempo. A las 24 horas se filtra y la disolución y se separa un fino precipitado marrón que se desecha. Las aguas madres se concentran a vacío, obteniéndose un sólido rojo de apariencia cristalina muy soluble en agua y metanol, e higroscópico al aire. El análisis elemental del sólido obtenido con TIDA mediante la adición de tres o más equivalentes de B_2S_3 está de acuerdo con la fórmula $\text{Na}_2\text{MoOS}_2(\text{TIDA})$ (C: 18.9%, H: 2.7%, S: 22.0%).

Según estos resultados, puede concluirse que este procedimiento de síntesis no ha permitido una completa sustitución de los tres grupos oxo terminales del complejo oxomolibdénico de partida.

V-2-2. Caracterización estructural mediante RMN.

La resonancia magnética nuclear es, como ya hemos indicado, una potente técnica experimental para la caracterización de compuestos de coordinación en disolución. En la Figura V-2-1 se muestran los espectros de RMN de protón para una serie de productos sulfoderivados (MoO_xS_3-

$x(TIDA)^{2-}$) obtenidos por tratamiento sucesivo del trioxocomplejo con un número creciente de equivalentes de B_2S_3 . Se observa que la adición de un equivalente de sulfuro de boro (espectro b) proporciona una parcial sulfuración del oxocomplejo (espectro a), ya que, junto a las señales correspondientes al complejo de partida ($MoO_3(TIDA)^{2-}$), aparece un grupo de resonancias que deben ser asignadas a la nueva especie o especies en los que probablemente se han introducido grupos sulfo terminales. La adición de dos equivalentes de B_2S_3 (espectro c), proporciona un producto cuyo espectro de RMN de protón presenta una mayor proporción de las resonancias asignadas al complejo sulfosustituido, siendo particularmente significativa en la señal correspondiente al grupo metilo (CH_3-S) que resuena a una frecuencia próxima a 2.0 ppm y es diferente a la del complejo con tres átomos de oxígeno terminales. De acuerdo con esta asignación, el producto obtenido estará formado por una mezcla de especies conteniendo aproximadamente un 50% de trioxocomplejo inicial y un 50% de especies sulfosustituidas.

Al añadir un tercer equivalente de sulfuro de boro se obtiene un sólido rojo oscuro en cuyo espectro de protón (espectro d) no aparece prácticamente ninguna de las señales correspondientes al complejo trioxomolibdénico. Este espectro coincide con el obtenido con el correspondiente al producto tratado con un exceso de B_2S_3 (espectro e) y, además, es idéntico al correspondiente al ligando sin

corrdinar (véase la Figura IV-2-1) con la única diferencia de que en este espectro aparece una señal adicional a 3.25 ppm que puede ser asignada a moléculas de metanol (ya que la síntesis se ha realizado en dicho disolvente).

Análogas conclusiones cabe extraer de los espectros de RMN de carbono que muestran, como puede observarse en la Figura V-2-2, similares características; las señales atribuidas al complejo sulfurado son prácticamente coincidentes con las del ligando libre (cuyo espectro se ha reproducido en la parte superior de la figura) a excepción de la señal adicional correspondiente al metanol, mientras que unas y otras se diferencian marcadamente de las que presenta el oxocomplejo de partida, también representado.

Un resultado similar se ha observado para el oxocomplejo formado por el ácido iminodiacético (IDA) al hacerlo reaccionar con sulfuro de boro. A modo de ejemplo, en la Figura V-2-3 hemos representado el espectro de protón correspondiente al producto obtenido por una parcial sulfuración de aquél. En este caso se observa junto al multiplete AB (centrado a 3.05 ppm y con una constante de acoplamiento $J_{AB}=17.3$ Hz) que corresponde a los únicos grupos metileno que posee el ligando $(HN(CH_2COOH)_2)$, un singlete a 3.09 ppm que se asignará al complejo con grupos sulfo terminales.

Conforme a estos resultados, podemos concluir que la sustitución de oxígeno por azufre origina un cambio drástico en todas las señales del espectro, dando como resultado

Figura V-2-1. Espectros de RMN de ^1H para la serie de sulfoderivados $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}(\text{TIDA})^{2-}$; (a) complejo inicial trioxo. Producto obtenido al añadir: (b) un equivalente de B_2S_3 , (c) dos equiv., (d) tres equiv., (e) exceso de B_2S_3 .

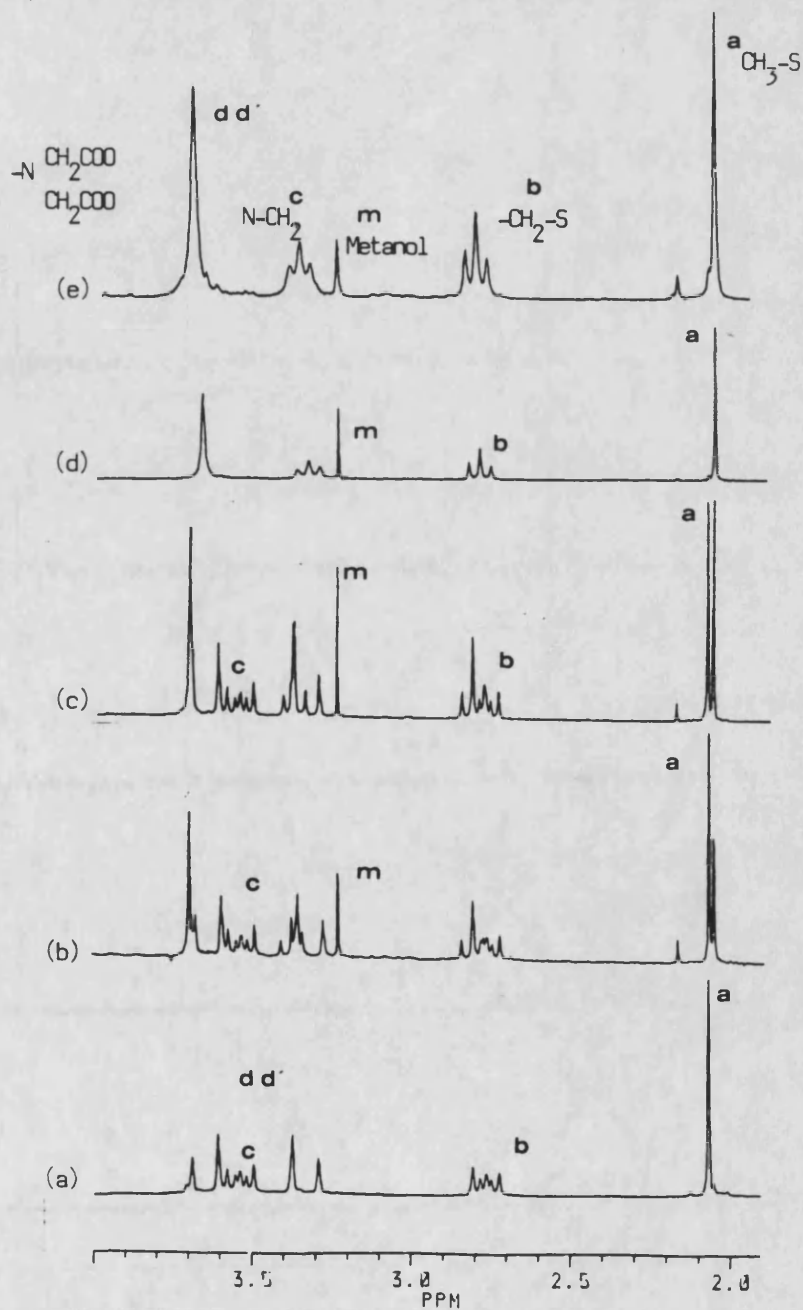
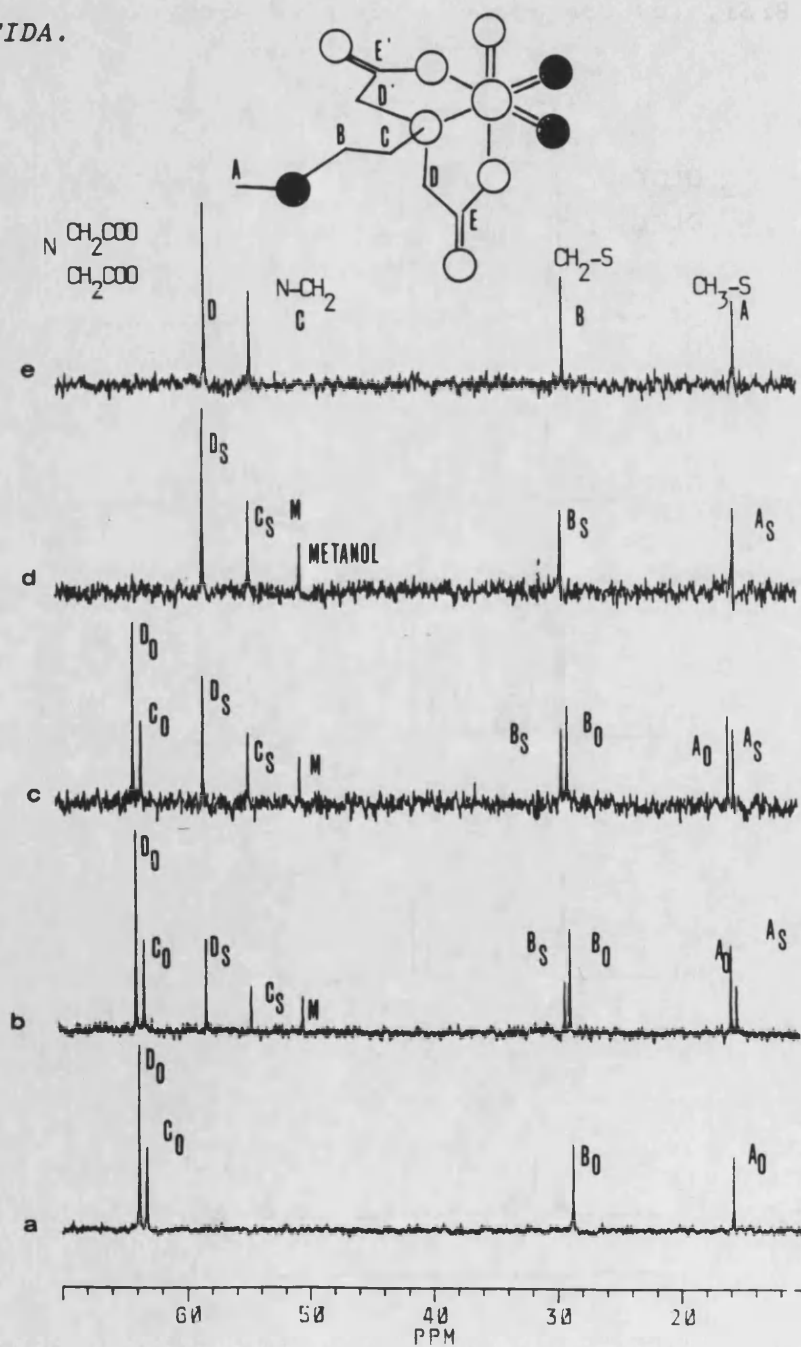


Figura V-2-2. Espectros de RMN de ^{13}C para la serie de los sulfoderivados $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}(\text{TIDA})^{2-}$. (a) complejo inicial trioxo. Producto obtenido al añadir: (b) un equivalente de B_2S_3 , (c) dos equiv., (d) tres equiv., (e) espectro del ligando TIDA.

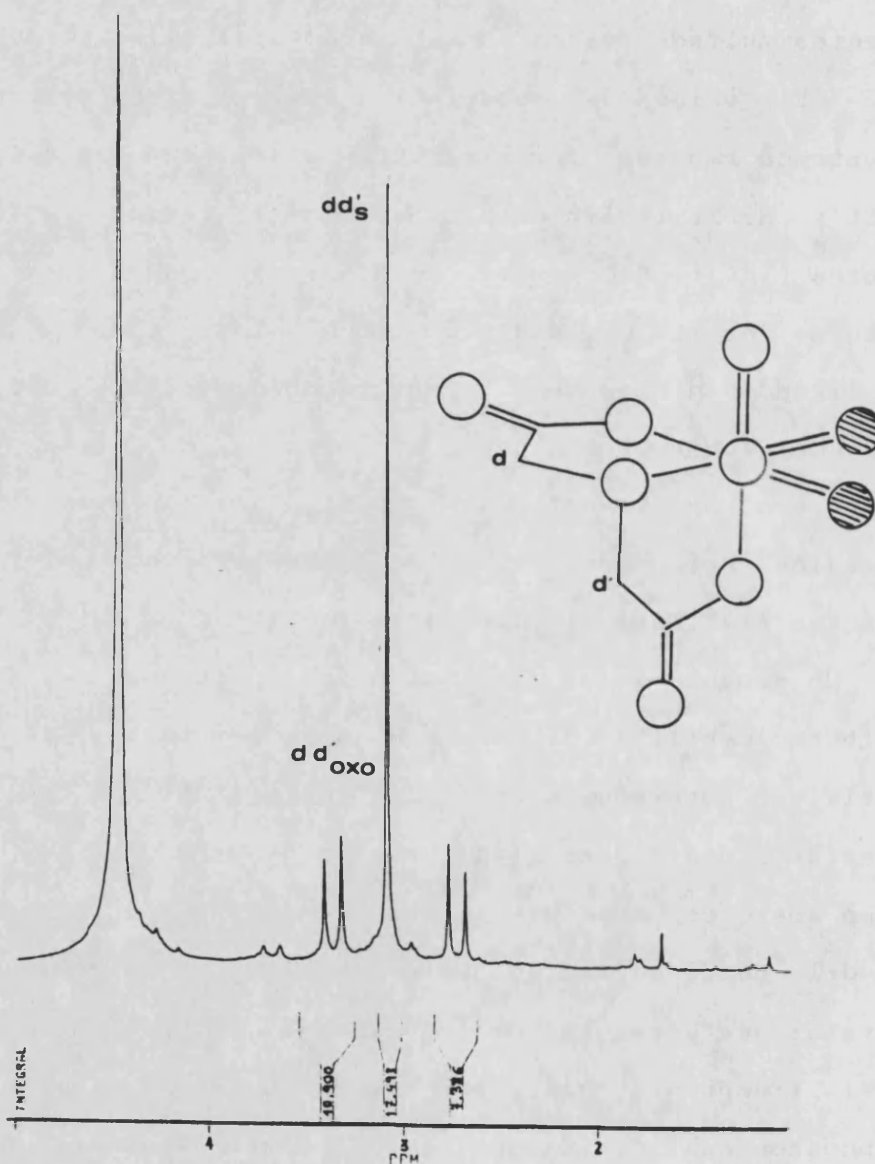


final un conjunto de resonancias muy próximas a las que presenta el ligando no coordinado. Este hecho experimental sólo puede interpretarse considerando que las nuevas especies sulfoderivadas posean carácter fluxional.

El origen de esta falta de rigidez estereoquímica, encontrada también por Wieghardt et al. en los compuestos MoOSL y MoS₂L (L=1-hidroxipiperidina), reside, según estos autores (165)(166), en el hecho de que cuando existe un átomo de azufre en posición trans al nitrógeno coordinado del ligando disminuye la barrera de disociación del enlace Mo-N, de forma que éste deja de ser rígido, experimentando un proceso de isomerización configuracional por rotación-inversión rápida del átomo de nitrógeno que proporciona carácter fluxional al complejo.

Un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de molibdeno debilita el enlace Mo-N y, por tanto, favorece la no rigidez estereoquímica de los compuestos de coordinación. En estas condiciones, las señales de RMN para el ligando deben aparecer a desplazamientos químicos intermedios entre los del complejo rígido y los del ligando no coordinado, a un valor que dependerá de la velocidad del proceso fluxional y del tiempo de escala del espectro de RMN. Para nuestros compuestos sulfoderivados, este proceso fluxional debe ser particularmente rápido a temperatura ambiente, por cuanto sus señales coinciden prácticamente con las del ligando no coordinado.

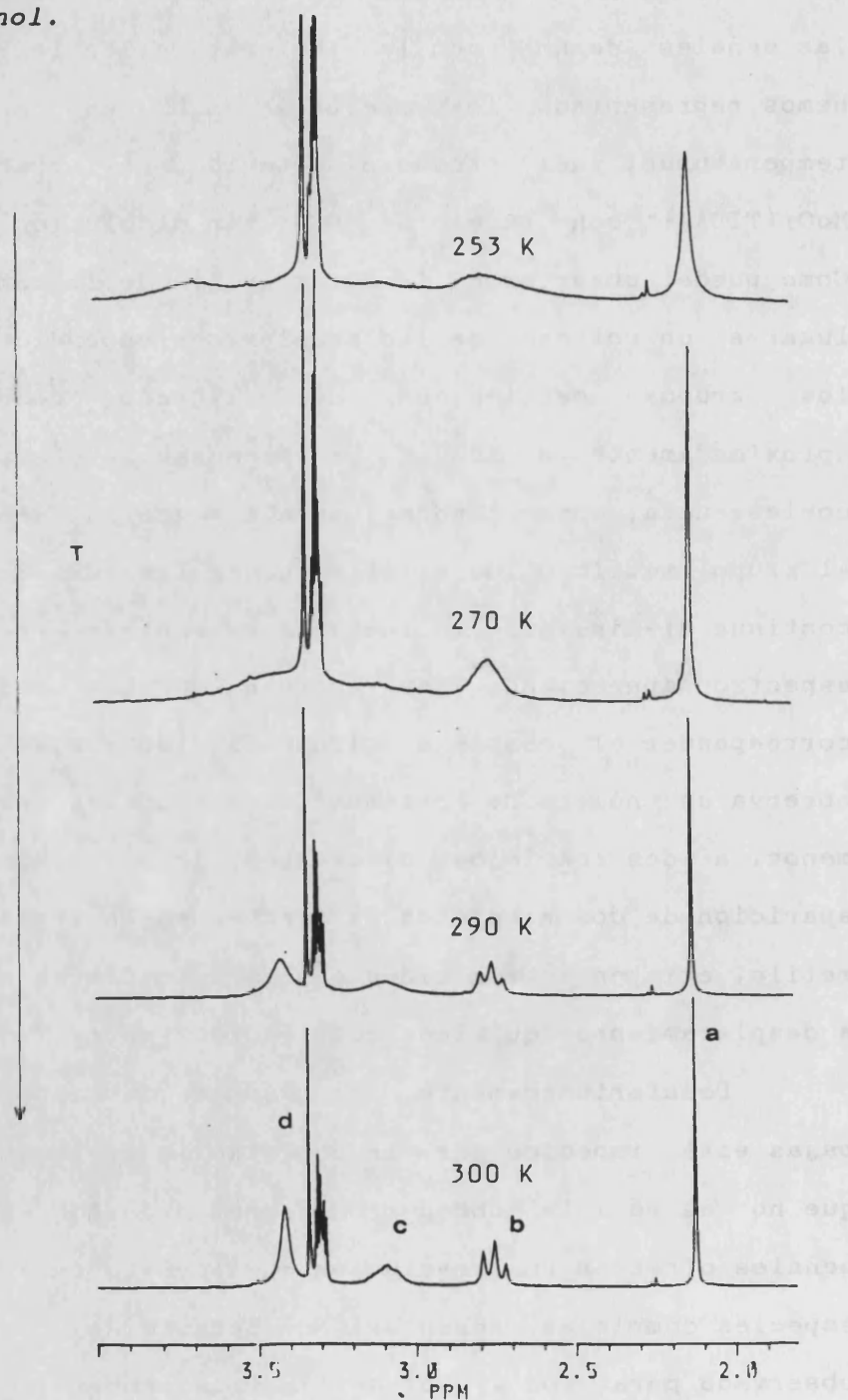
Figura V-2-3. Espectro de RMN de protón del derivado sulfosustituido de molibdeno-IDA.

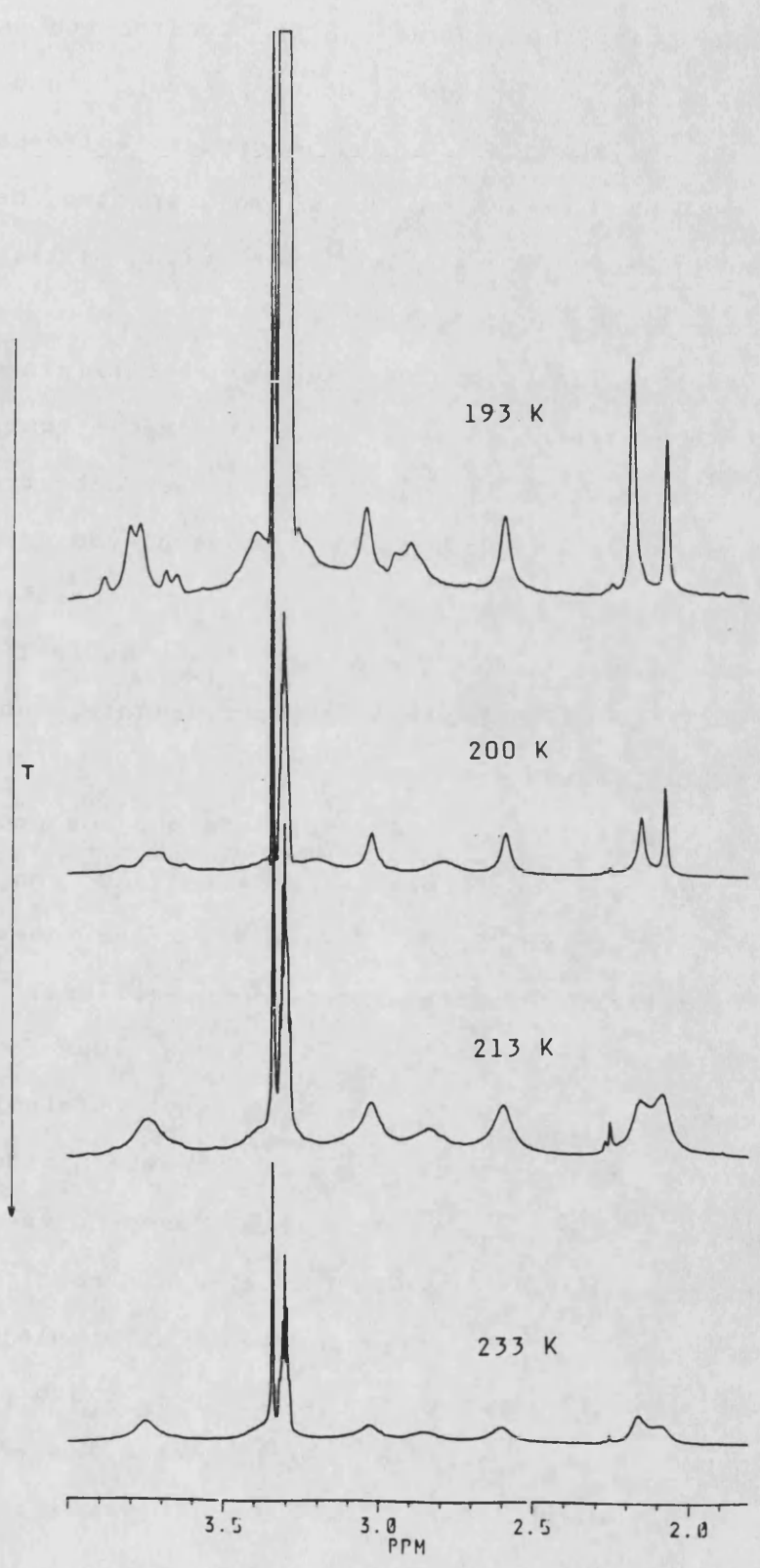


La falta de rigidez estereoquímica de estas especies queda demostrada al estudiar la variación que experimentan las señales de RMN con la temperatura. En la Figura V-2-4 hemos representado los espectros de ^1H RMN a diferentes temperaturas, del producto obtenido por tratamiento de $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ con exceso de B_2S_3 , en disolución metanólica. Como puede observarse, la disminución de la temperatura da lugar a un colapso de las señales correspondientes a todos los grupos metilénicos del ligando coordinado, y aproximadamente a 253 K se alcanza la temperatura de coalescencia, ensanchándose notablemente la señal asignada al grupo metilo unido al átomo de azufre ($\text{CH}_3\text{-S}$). Cuando se continúa disminuyendo la temperatura empieza a resolverse el espectro apareciendo nuevas señales que podemos hacer corresponder al complejo sulfosustituido rígido. A 193 K se observa un número de resonancias que deben pertenecer, al menos, a dos complejos diferentes, ya que además de la aparición de dos singletes diferentes en la región del grupo metilo, existen otros cinco o seis multipletes no resueltos a desplazamientos químicos comprendidos entre 2.5 y 4.0 ppm.

Desafortunadamente, el alcance de temperaturas más bajas está impedido por la congelación del metanol, por lo que no es posible obtener un espectro de RMN en el que las señales ofrezcan una resolución que permita caracterizar las especies complejas presentes. No obstante, el desdoblamiento observado para los grupos metilo y la tendencia de la señal correspondiente a los grupos metileno de los brazos acetato

Figura V-2-4. Espectros de RMN de ^1H a diferentes temperaturas del compuesto sulfoderivado de molibdeno-TIDA en metanol.



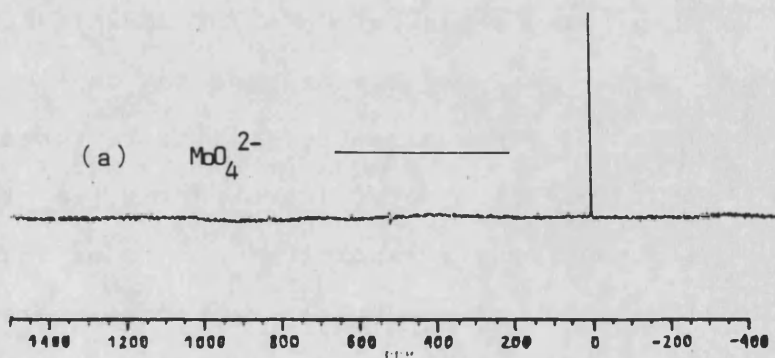
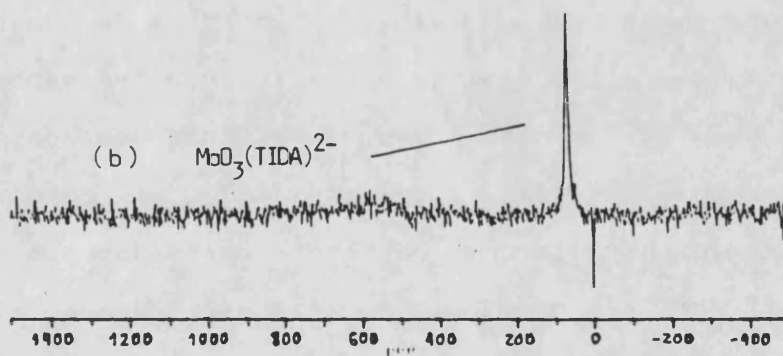
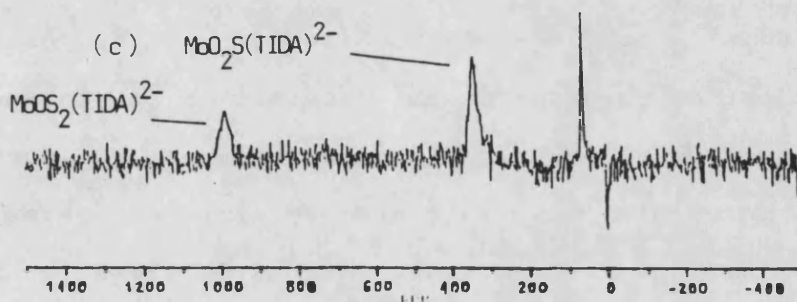


del ligando hacia un multiplete AB (indicativo de la no equivalencia de los protones de dicho grupo), nos permiten suponer la existencia de dos especies sulfosustituídas diferentes que presentan un mismo espectro de RMN a temperatura ambiente, similar, por otra parte, al que muestra el ligando no coordinado.

Por otro lado, considerando que el análisis elemental para este producto no corresponde a la especie completamente sulfosustituída, $\text{MoS}_3\text{L}^{2-}$, sino que más bien debe tratarse de mezclas de especies $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}\text{L}^{2-}$, conteniendo grupos oxo terminales, cabe atribuir a las dos especies observadas a baja temperatura las estequiometrías $\text{MoO}_2\text{S}(\text{TIDA})^{2-}$ y $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$, conteniendo, respectivamente, uno y dos grupos sulfo terminales.

Esta atribución queda confirmada por los espectros de RMN de ^{95}Mo , que confirman la existencia de una mezcla de diferentes especies. En la Figura V-2-5 se muestran los espectros correspondientes a los iones molibdato (a), al trioxocomplejo $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ (b) y a una disolución conteniendo el producto obtenido por tratamiento del anterior con un exceso de B_2S_3 (c). En este último espectro se observa que, además de las resonancias a 0 ppm (correspondiente al Na_2MoO_4 utilizado como referencia interna) y a 61.5 ppm (correspondiente al complejo trioxo), aparecen señales mayoritarias a 343 ppm y 990 ppm que, de acuerdo con la bibliografía (303), deben corresponder a especies sulfosustituídas: MoO_2S y MoOS_2 , respectivamente.

Figura V-2-5. Espectros de RMN de ^{95}Mo a temperatura ambiente de: (a) Na_2MoO_4 , (b) $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, (c) mezcla de complejos $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}(\text{TIDA})^{2-}$.



Además, de acuerdo con las escasas observaciones experimentales relativas a compuesto con grupos sulfo terminales, el desplazamiento a campos más bajos de la frecuencia de resonancia (desapantallamiento) de los centros de molibdeno debido a la sustitución de grupos oxo por grupos sulfo, provocará una disminución en la anchura de línea de las señales (304). Teniendo en cuenta esta constatación, la mayor anchura de línea que muestran las resonancias de los derivados sulfosustituidos ($W_{1/2}=400$ Hz) con respecto a la del complejo trioxo ($W_{1/2}=150$ Hz) puede considerarse indicativa de la existencia de un proceso de fluxionalidad a temperatura ambiente en estas especies.

Las mismas conclusiones se obtienen con los compuestos formados por el IDA (Figura V-2-6), en cuyo caso los desplazamientos químicos de ^{95}Mo observados son 63.2 ppm para el complejo $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$, 344 ppm para el complejo $\text{MoO}_2\text{S}(\text{IDA})^{2-}$ y 926 ppm para el $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$.

Un resultado particularmente interesante es el que se obtiene a partir de los espectros de RMN de ^{17}O para estos compuestos. En el caso del $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, representado en la Figura V-2-7, ha sido posible observar, a temperatura ambiente, las señales correspondientes a todos los átomos de oxígeno del complejo. De hecho, la señal que aparece a 299.4 ppm con una anchura media de unos 400 Hz, corresponde a dos grupos carboxilo equivalentes, mientras que los grupos oxo terminales presentan resonancias a 688.6 y 709.4 ppm (anchuras medias 160 Hz) con una relación de intensidades

1:2. De acuerdo con los datos de la bibliografía (180), la aparición de estas señales es consecuencia de la no equivalencia de los tres grupos oxo del complejo, ratificando su carácter rígido.

Contrasta este resultado con el obtenido para el complejo $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$, cuyo espectro, representado en la Figura V-2-8, muestra únicamente una resonancia a 702.3 ppm ($W_{1/2}=180$ Hz). En este caso, y aunque la simetría de ambos complejos es idéntica y, por tanto, con sólo dos de los tres grupos oxo equivalentes, la observación de una resonancia simple ha sido interpretada admitiendo la existencia de un proceso de intercambio entre los átomos de oxígeno del complejo $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ y del disolvente (H_2O) (305), a pesar de que las señales de ^1H y ^{13}C indican que esta especie posee naturaleza rígida (171).

Por otra parte, la no observación de la resonancia correspondiente a los grupos carboxílicos ha sido interpretada en términos de la menor facilidad de estos grupos para la incorporación de ^{17}O (305).

Para los complejos sulfosustituídos, los espectros de RMN de oxígeno (Figura V-2-9) muestran, a temperatura ambiente una única resonancia ligeramente desplazada hacia campo alto con respecto a la de los grupos oxo de los trioxocomplejos; concretamente, para los derivados del TIDA aparece una señal a 740 ppm, mientras que, para los derivados del IDA se presenta a 735 ppm. En ambos casos, la

anchura media es de unos 250 Hz, mayor, por tanto, que la observada para los correspondientes oxocomplejos.

El hecho de que se observe un única señal de oxígeno en la región de los grupos oxo terminales sobre molibdeno confirma nuestras anteriores conclusiones sobre la no total sustitución de grupos oxo por sulfo en la reacción de los trioxocomplejos con sulfuro de boro en nuestras condiciones experimentales.

En suma, y de acuerdo con todos los resultados obtenidos en este estudio por RMN multinuclear, podemos concluir que el tratamiento sucesivo de los complejos $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$ (L=IDA, TIDA) con sulfuro de boro, proporciona una mezcla de derivados sulfosustituídos $\text{MoO}_2\text{L}^{2-}$ y $\text{MoOS}_2\text{L}^{2-}$, dotados de una marcada falta de rigidez estereoquímica, puesta de manifiesto por la indistinguibilidad de sus espectros de protón y carbono a temperatura ambiente, coincidentes, además, con los del ligando no coordinado. Con ello cabe esperar una elevada velocidad de intercambio entre los grupos carboxilo y nitrógeno coordinados al metal, lo que se ve confirmado por la observación de una señal única para los grupos oxo de ambos derivados sulfosustituídos en sus espectros de ^{17}O . Sin embargo, ya que no existe posibilidad de intercambio intermolecular entre ambas especies, el espectro de ^{95}Mo muestra claramente resonancias diferentes para cada especie compleja, concordantes, por otra parte, con los escasos datos existentes en la bibliografía en relación a la presencia de grupos sulfo terminales.

Figura V-2-6. Espectro de RMN de ^{95}Mo , a temperatura ambiente, de una disolución conteniendo una mezcla de compuestos $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}(\text{IDA})^{2-}$.

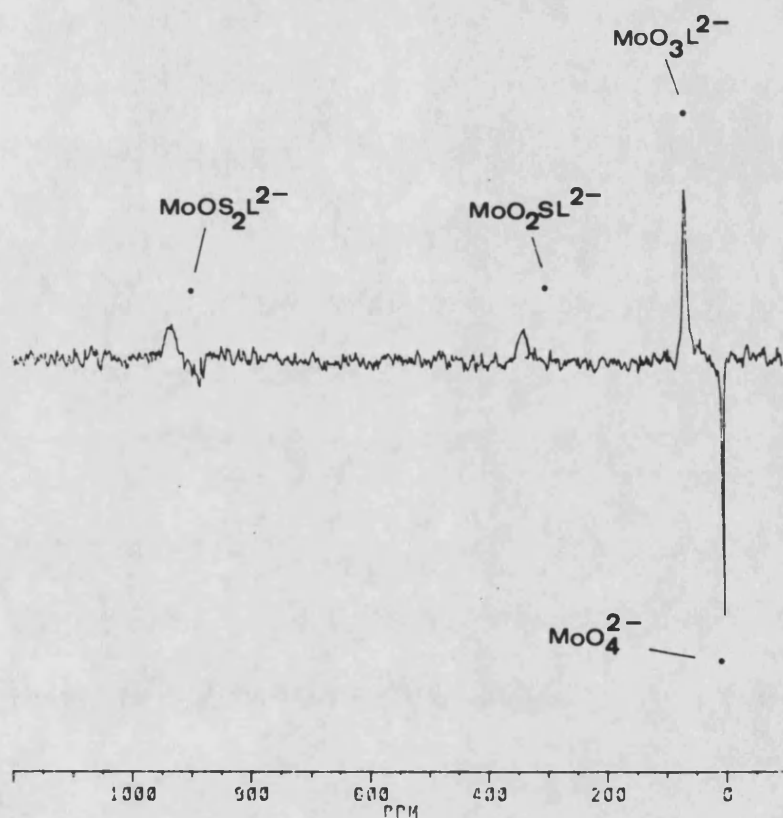


Figura V-2-7. Espectro de RMn de ^{17}O a temperatura ambiente para el complejo $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$.

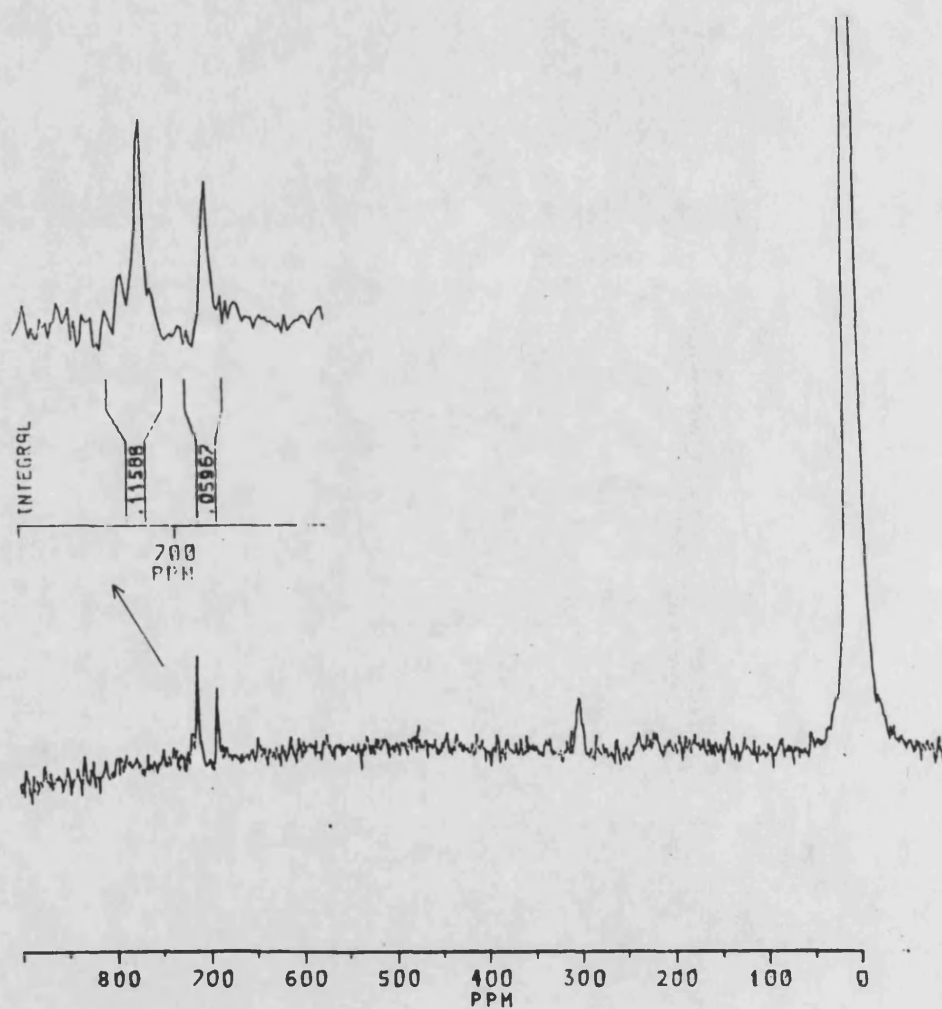
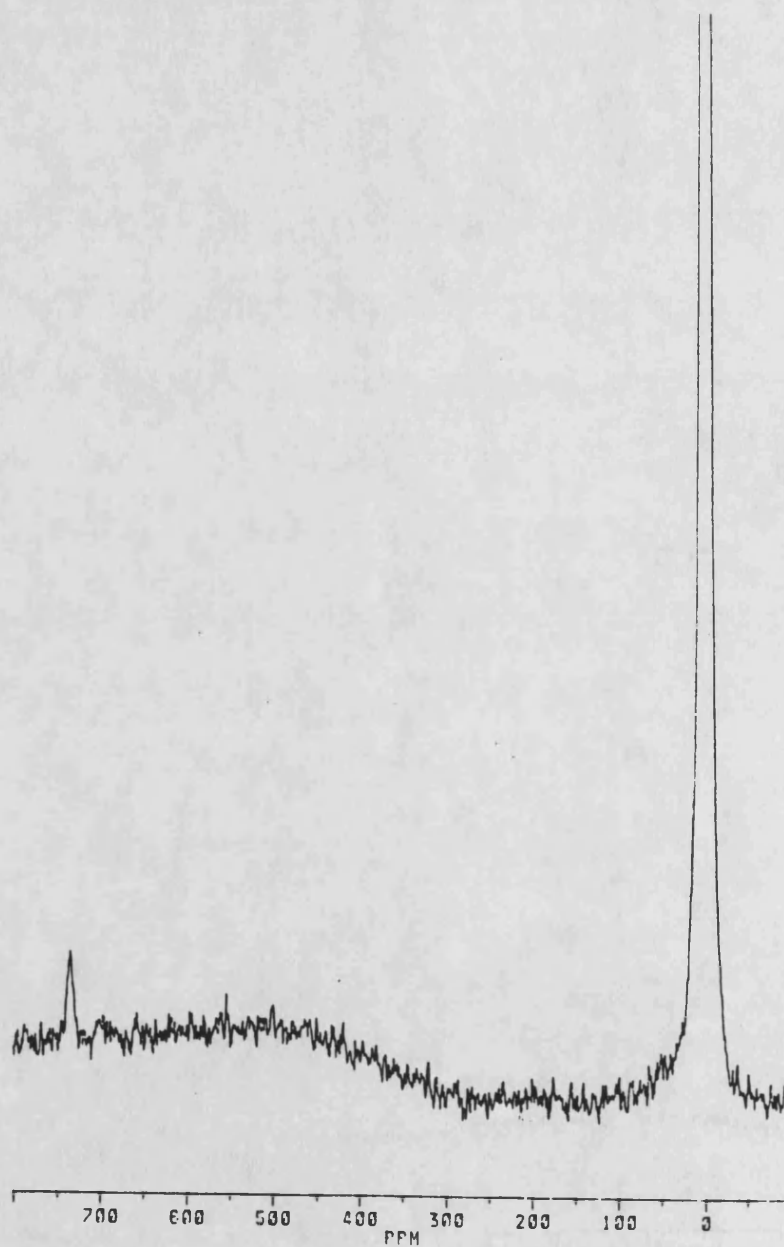


Figura V-2-8. Espectro de RMN de ^{17}O a temperatura ambiente para el complejo $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$.



Figura V-2-9. Espectro de RMN de ^{17}O a temperatura ambiente para los complejos $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}(\text{TIDA})^{2-}$.



V-3. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS SISTEMAS Mo-IDA Y Mo-TIDA.

V-3-1. Introducción.

El estudio electroquímico de los sistemas $\text{MoO}_x\text{S}_3-x\text{L}^{2-}$ (L=IDA, TIDA; $x=1,2$) se ha efectuado mediante técnicas ciclovoltamétricas, polarográficas y coulombimétricas aplicadas a disoluciones acuosas de las especies complejas en concentraciones entre 5.0 mM y 0.5 mM. El pH de las disoluciones se ha ajustado con tampón ácido acético/acetato de sodio en concentración total 0.20-0.40 M en el intervalo entre pH=3.5 y pH=6.5 tanto en disolución acuosa como en mezclas metanol-agua. Eventualmente se ha utilizado KCl como sal de fondo en concentración 1.0 M.

Al igual que en la serie $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$, cuya electroquímica ha sido descrita previamente, se ha trabajado en una celda de tres electrodos, empleando como referencia el de calomelanos saturado y un electrodo auxiliar de platino. Como electrodo activo se ha empleado el de gota colgante de mercurio ($A=0.014 \text{ cm}^2$) y electrodos discoidales de oro ($A=0.018 \text{ cm}^2$) y carbono ($A=0.071 \text{ cm}^2$). También se han realizado experiencias en disoluciones preparadas en metanol (MeOH) en las que se ha utilizado hexafluorofosfato de tetrabutylamonio (TBAPF₆) como sal de fondo. Todas las disoluciones fueron previamente desgasificadas y termostatadas a 25 °C.

Habida cuenta de la dificultad de evitar la coexistencia de complejos con diferente grado de sulfosustitución, en lo que sigue expresaremos las concentraciones de los complejos sulfosustituídos como concentración formal de $\text{MoO}_2\text{SL}^{2-}$ o $\text{MoOS}_2\text{L}^{2-}$, según la composición teórica del producto empleado, teniendo en cuenta el número de equivalentes de B_2S_3 empleados en su preparación a partir del correspondiente trioxocomplejo.

V-3-2. Comportamiento electroquímico en disolución acuosa.

La sustitución de grupos oxo por grupos sulfuro en la esfera de coordinación del molibdeno produce un cambio acusado en el comportamiento electroquímico de los complejos estudiados. No obstante, la concentración y sobre todo la preparación del complejo de partida afectan parcialmente el registro ciclovoltamétrico obtenido, lo que actúa, como veremos más detalladamente, en favor de la idea de que existen especies con diferente grado de sulfosustitución.

Como ejemplo típico de la respuesta ciclovoltamétrica de las disoluciones acuosas de los complejos sulfosustituídos podemos referirnos a los CV expuestos en la Figura V-3-1, obtenidos sobre una disolución 2.50 mM de $\text{Na}_2\text{MoOS}_2(\text{TIDA})$ a $\text{pH}=5.00$. En él se puede apreciar un primer pico de reducción, que designaremos por C_1 , situado a -550 mV. seguido de otro a -790 mV, que denominaremos C_2 , y que aparece menos acusado. En el barrido reverso se distingue un

único pico de oxidación, A_1 , a -435 mV. Este pico se mantiene sin variación apreciable en su altura relativa a la del pico C_1 si el potencial de retorno se sitúa inmediatamente a continuación de éste, lo que sugiere una relación directa entre ambos procesos.

La Tabla V-3-1 presenta los principales parámetros electroquímicos determinados en los ciclovoltagramas de la disolución indicada a diferentes velocidades de barrido. Como puede observarse, los valores de $|E_p - E_p/2|$ son del orden de 30 mV y corresponden a los de un proceso bielectrónico reversible. Sin embargo, las diferencias entre los potenciales de los picos C_1 y A_1 son claramente superiores a los que serían de esperar para una reoxidación reversible en el barrido reverso, lo que, unido a la muy diferente intensidad de pico de las respectivas curvas, puede atribuirse a la existencia de una reacción química posterior al proceso de reducción C_1 . Si a ello añadimos que los potenciales de pico catódicos C_1 sufren un desplazamiento hacia valores más negativos al aumentar la velocidad de barrido, parece evidente la existencia de procesos químicos acoplados a dicha reducción reversible.

Por otra parte, la variación de la intensidad de pico catódico (C_1) con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido muestra una buena aproximación a la linealidad en el rango utilizado de valores de esta magnitud, lo que resultaría indicativo del control difusivo del proceso electroquímico y permite calcular para la función corriente

Figura V-3-1. Ciclovoltamperogramas correspondientes a una disolución 2.50 mM de $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ a $\text{pH}=5.00$. Velocidades de barrido 0.31 (a), 0.24 (b) v 0.30 (c) V/s.

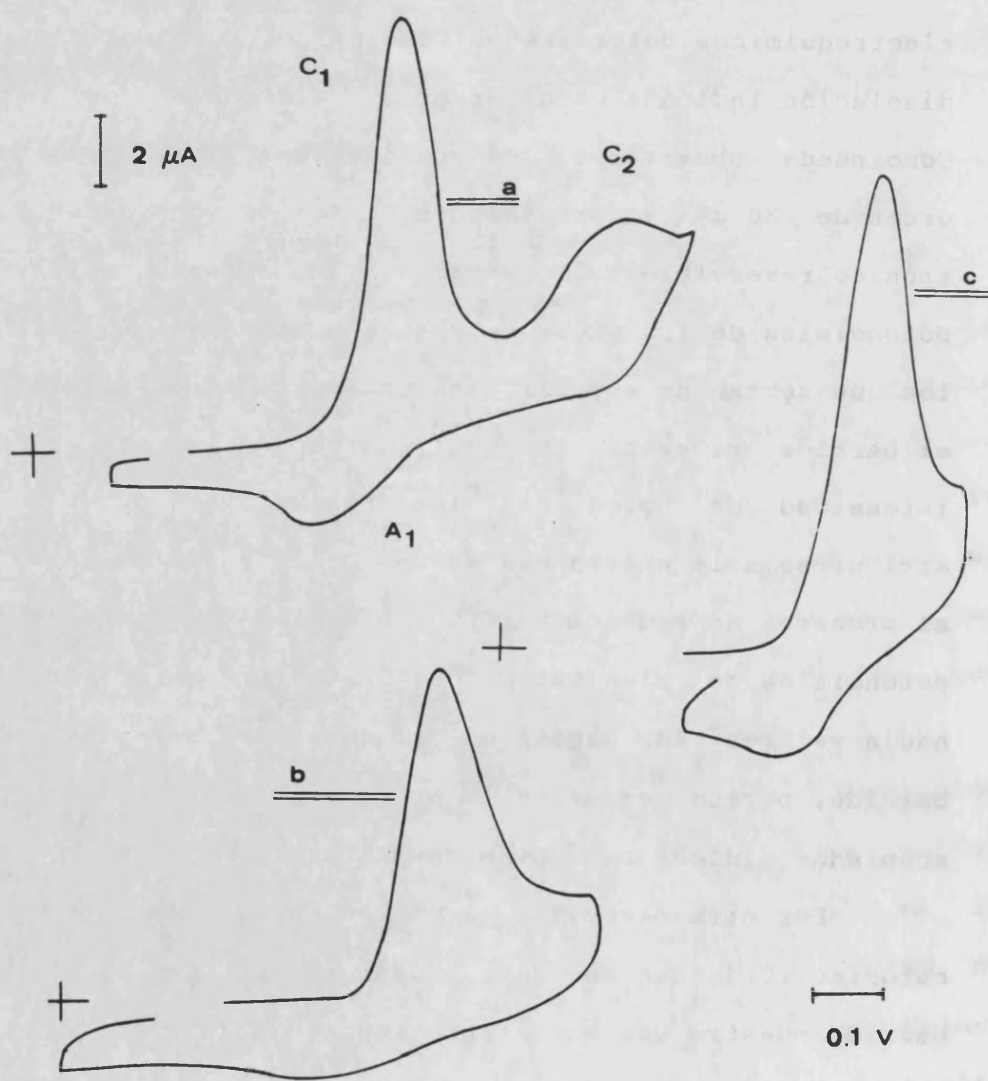


Tabla V-3-1. Parámetros electroquímicos a diferentes velocidades de barrido en los CV de una disolución 2.50 mM de MoOS₂(IDA)²⁻ a pH=5.00. Todos los potenciales en mV.

v (V/s)	$v^{1/2}$	$-E_{pc}^I$	$ E_{pc} - E_{pc}/2 $	$-E_{pa}^I$	$ E_{pc} - E_{pa} $	i_p (μ A)
0.121	0.348	540	35	425	115	5.0
0.136	0.369	550	40	445	105	6.3
0.224	0.473	545	35	455	90	10.2
0.273	0.522	550	30	460	90	12.3
0.315	0.561	555	40	455	100	14.3
0.343	0.586	560	45	450	110	15.0
0.418	0.646	565	45	460	105	17.5

un valor de $1200 \text{ A.cm.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{v}^{-1/2}$, concordante con el que sería de esperar para un proceso bielectrónico reversible (véase la sección III-3). Los CV de las disoluciones de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ muestran idénticas características morfológicas y prácticamente iguales valores de los parámetros electroquímicos; como ejemplo, la Tabla V-3-2 contiene los parámetros electroquímicos determinados para una disolución 3.00 mM en $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.65$, pudiendo observarse una clara concordancia con los obtenidos para el sistema molibdeno-TIDA, no viéndose afectados por la adición de ligando en exceso.

En los CV recogidos a bajas velocidades de barrido sobre las disoluciones de $\text{MoOS}_2\text{L}^{2-}$ aparece un segundo pico catódico a un potencial situado entre los correspondientes a los picos C_1 y C_2 . Este pico, que designaremos por G, se ve tanto más marcado cuanto mayor sea el grado previsible de sulfosustitución, disminuyendo paralelamente el pico C_2 que, sin embargo, se hace patente en un segundo barrido. Por su parte, el pico anódico se desplaza hacia potenciales menos negativos al disminuir la velocidad de barrido. En la Figura V-3-2 se han representado registros ciclovoltamperométricos típicos, en los que se pone de manifiesto este comportamiento.

El registro polarográfico de los complejos sulfosustituidos de IDA y TIDA es asimismo prácticamente idéntico, presentando una onda C_1 bien marcada junto a una segunda onda, asignable al pico C_2 , peor definida. La Figura

Tabla V-3-2. datos ciclovoltamperométricos para una disolución 3.00 mM de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ en tampón acético/acetato 0.40 M, pH=4.65.

$v(\text{V/s})$	$v^{1/2}$	$-E_{pc}^I$ (mV)	$-E_{pa}^I$	$ E_p - E_p/2 $	i_{pc}^I (μA)	i_{pa}/i_{pc}
0.055	0.234	465	370	30	2.9	0.38
0.077	0.277	465	380	35	4.2	0.26
0.093	0.305	480	375	30	6.8	0.22
0.127	0.357	485	385	30	8.2	0.22
0.154	0.392	490	390	35	11.2	0.20
0.173	0.416	495	395	40	13.2	0.21
0.210	0.458	500	395	35	13.8	0.20
0.289	0.538	510	400	40	16.0	0.21

V-3-3 muestra un polarograma típico, obtenido para una disolución 0.50 mM de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=6.48$, en el que se hace patente la existencia de una importante corriente anódica inicial. La Tabla V-3-3 contiene los valores de las intensidades y potenciales determinados para el pico C_1 que proporcionan una gráfica de Tomes lineal formalmente correspondiente a un comportamiento bielectrónico reversible. La Figura V-3-4 muestra las representaciones de $f(i)=\log((i_L-i)/i)$ frente al potencial aplicado para diferentes valores del pH.

Por su parte, las ondas polarográficas C_2 y G muestran un perfil menos acusado y no es posible realizar un análisis satisfactorio de las mismas, aunque puede realizarse una estimación aproximada del potencial de media onda.

Para todos estos procesos, tanto los potenciales de pico ciclovolтамperométricos como los potenciales de media onda polarográficos se desplazan hacia valores más negativos al aumentar el pH de la disolución, lo que indica la intervención de procesos de transferencia de protones acoplados a los procesos de electrotransferencia. La Tabla V-3-4 contiene los valores de estos potenciales a $v=0.125$ V/s para disoluciones de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$, pudiendo apreciarse que exhiben una variación lineal con el pH que puede ajustarse por mínimos cuadrados a las ecuaciones siguientes:

$$E_{1/2}(C_1) = -201-57\text{pH} \quad (r=0.9998),$$

$$E_p(C_1) = -261-59\text{pH} \quad (r=0.9997),$$

$$E_p(C_2) = -471-60\text{pH} \quad (r=0.996),$$

Figura V-3-2. CV a diferentes velocidades de barrido correspondientes a una disolución 1.00 mM de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$. A: 0.047 V/s; B: 0.104 V/s, ambos a pH=5.16. C: CV registrado a 0.081 V/s a pH=5.02.

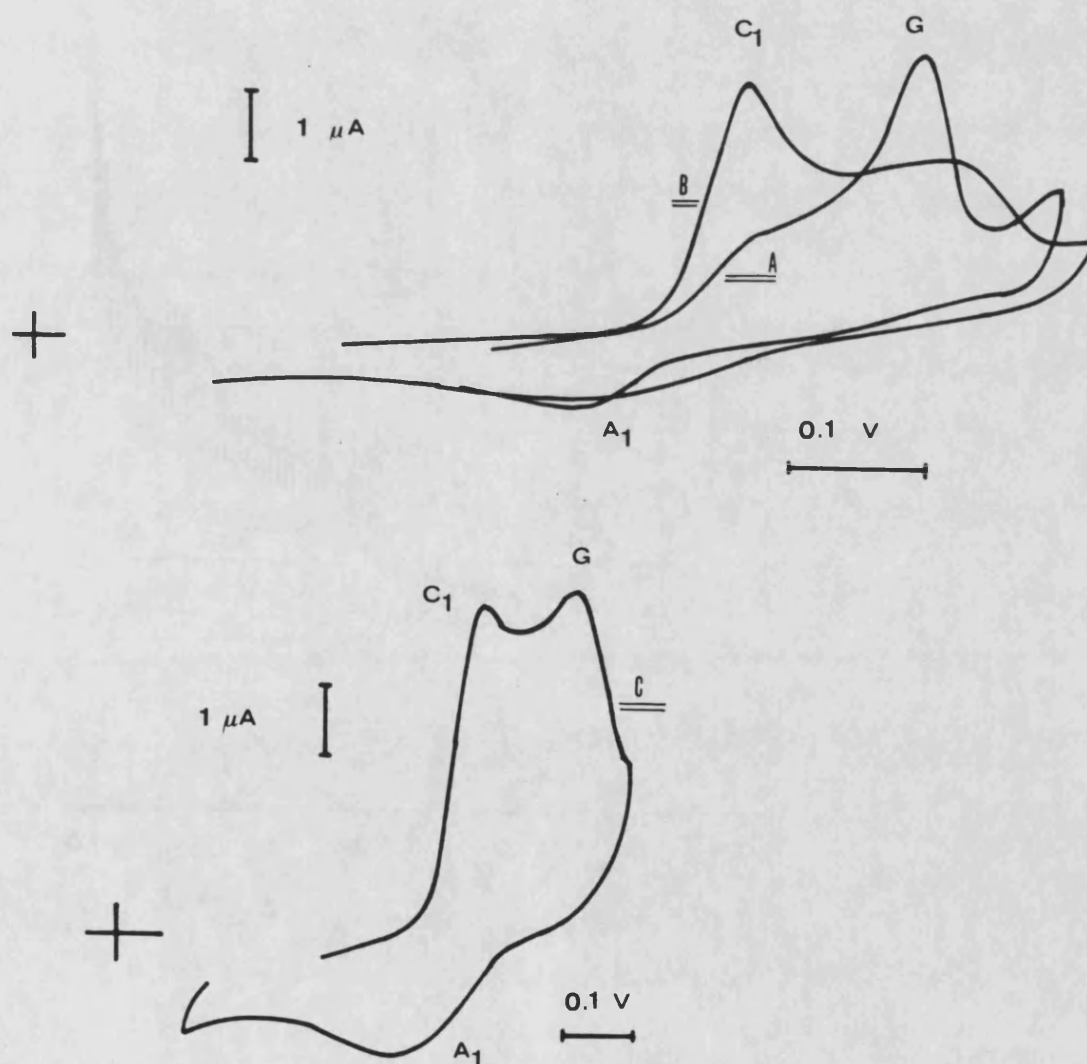


Figura V-3-3. Polarografía de una disolución 0.50 mM de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=6.48$ en tampón acético/acetato 0.40 M.

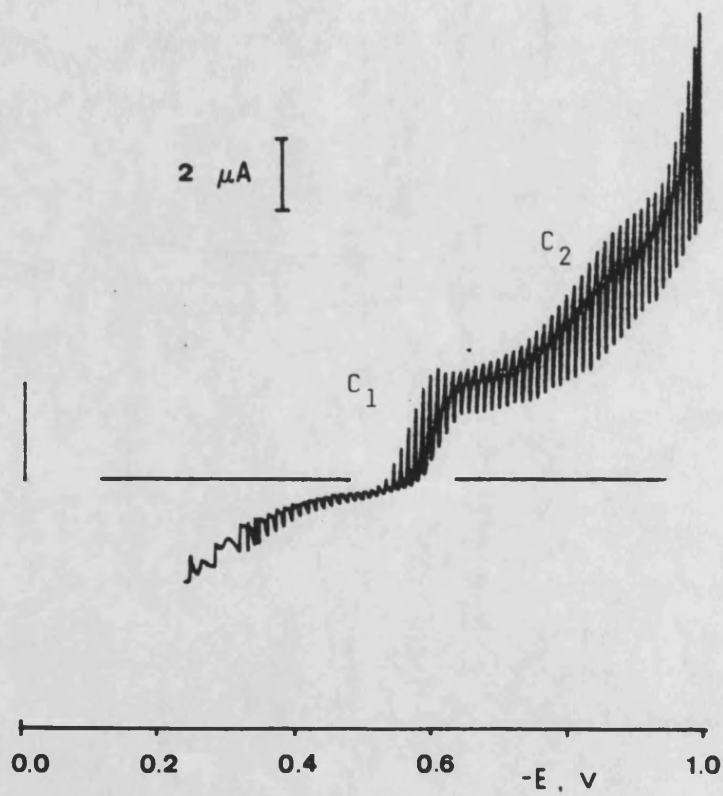


Tabla V-3-3. Polarografía de una disolución 0.50 mM en $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=6.48$.

$-E(\text{mV})$	$(i_L - i)(\mu\text{A})$	$i(\mu\text{A})$	$\log((i_L - i)/i)$
560	2.7	0.3	0.954
570	2.2	0.7	0.497
580	1.8	1.0	0.255
590	1.3	1.5	-0.062
600	0.9	1.9	-0.324
610	0.6	2.1	-0.544
620	0.3	2.4	-0.903

para los procesos catódicos, y,

$$E_p(A_1) = -172 - 56\text{pH} \quad (r=0.996),$$

para el pico anódico. Si aceptamos que el proceso C_1 es reversible, podemos hacer una estimación del número de protones involucrados en el proceso de transferencia electrónica a partir de la pendiente de estas representaciones, utilizando la expresión, ya comentada anteriormente $q/n=59(\Delta E_p/\Delta \text{pH})$ (mV), lo que en nuestro caso apunta inequívocamente hacia una relación $q/n=1$.

El pico G exhibe una variación con el pH que es prácticamente idéntica a la de los picos C_1 y C_2 , tal y como puede apreciarse en la Tabla V-3-5, que recoge los valores de los potenciales de pico a bajas velocidades de barrido para disoluciones 1.00 mM de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$. La Figura V-3-5 muestra la variación de los potenciales de pico ciclovoltamperométricos a 0.05 V/s con el pH.

Un hecho que podemos considerar de importancia es el ensanchamiento de los picos de reducción que se hace patente al utilizar muestras de complejo preparado mediante adición de uno o dos equivalentes de sulfuro de boro, ensanchamiento que da lugar a dos picos C_1' y C_1'' claramente delimitados en disoluciones metanol-agua con relativamente bajas concentraciones de complejo. Así, la Figura V-3-6 muestra ciclovoltagramas correspondiente a disoluciones 1.00 mM de $\text{MoO}_2\text{S}(\text{TIDA})^{2-}$ a pH=5.25 (a) y $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ a pH=5.62 (b) en tampón acético/acetato 0.25 M en una disolución al 30% de metanol en agua. En ellos puede observarse la aparición de

una inflexión en el pico C_2 , que puede considerarse resuelto en dos picos C_2' y C_2'' .

La morfología de los picos C_1' y C_1'' sugiere que se trata de dos procesos bielectrónicos de reducción que podrían considerarse separados, como parece confirmar el registro polarográfico cuyo análisis apunta hacia la aparición de dos ondas bielectrónicas reversibles. La Figura V-3-7 muestra el polarograma obtenido a $\text{pH}=4.25$ en una disolución 2.00 mM de $\text{MoO}_2\text{S}(\text{IDA})^{2-}$, a partir del cual se han obtenido los valores de intensidad y potencial recogidos en la Tabla V-3-6. Estos valores conducen a las representaciones de Tómes de la Figura V-3-8, indicativas de la ocurrencia de sendas transferencias bielectrónicas reversibles.

Los potenciales de pico ciclovoltaométricos exhiben una variación con el pH que es paralela a la comentada anteriormente, tal y como puede apreciarse en la Tabla V-3-7 que contiene los valores determinados para disoluciones 1.00 mM en $\text{MoO}_2\text{S}(\text{TIDA})^{2-}$ a diferentes valores del pH , representados asimismo en la Figura V-3-5.

Estos resultados parecen descartar la posibilidad de que la resolución del pico catódico C_1 sea debida a la sucesión de dos procesos monoelectrónicos y apuntan con claridad hacia la presencia de diferentes especies que sufrirían una muy semejante sucesión de procesos electroquímicos, apoyando con ello las consideraciones realizadas en la sección precedente en torno a la

Figura V-3-4. Representaciones de Tomes ($f(i) = \log((i_L - i)/i) = f(E)$) correspondientes a los registros polarográficos de disoluciones 0.50 mM en $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ a pH 3.98 (A), 5.02 (B), 5.55 (C) y 6.48 (D).

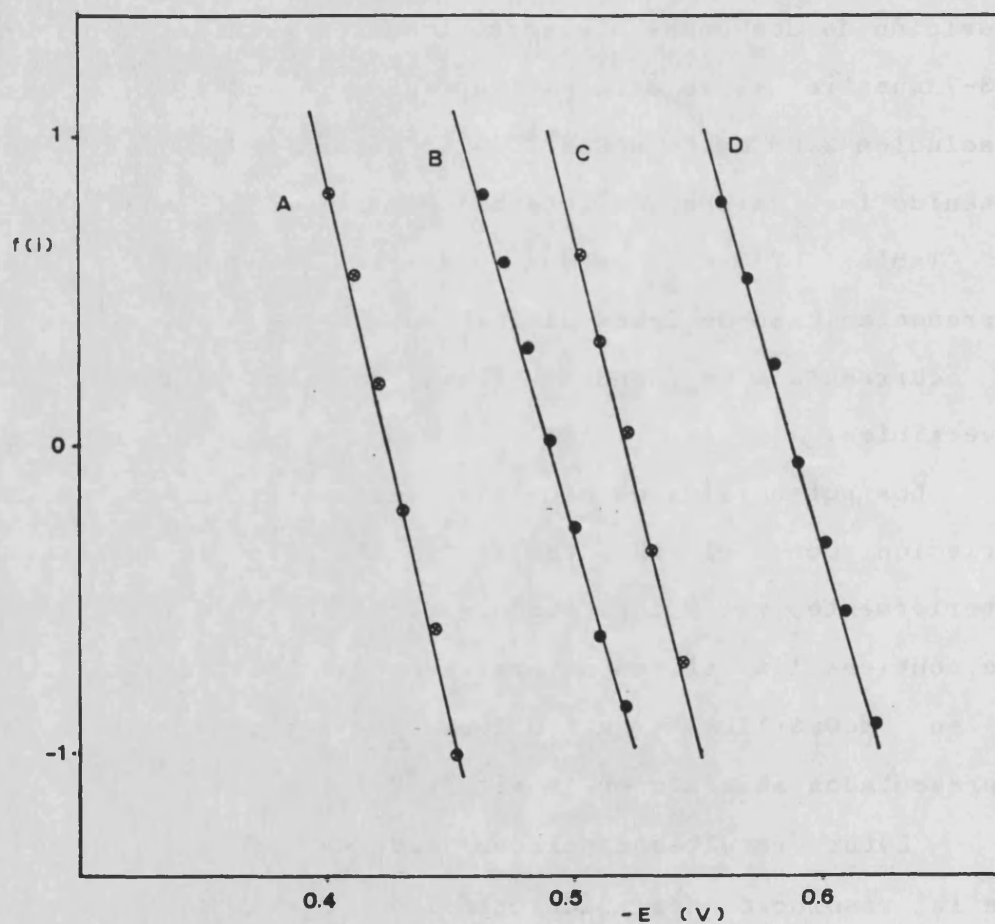


Tabla V-3-4. Potenciales de pico ciclovoltamétricos y potenciales de media onda polarográficos para disoluciones de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ a diferentes valores del pH.

pH	E_{pc}^I	$E_{1/2}^I$	E_{pc}^{II}	$E_{1/2}^{II}$	E_{pa}^I
3.49	450	405	690	630	365
3.98	475	425	710	645	390
4.53	500	455	740	700	420
5.02	530	490	765	720	460
5.55	560	520	810	740	485
5.88	575	540	830	770	500
6.48	610	570	865	785	525

Tabla V-3-5. Potenciales de pico ciclovoltamétricos en disoluciones 1.00 mM en $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$, 0.10 M en IDA a bajas velocidades de barrido. Todos los potenciales expresados en mV respecto al ECS.

pH	$E_p(C_1)$	$E_p(G)$	$E_p(A_1)$
3.73	470	585	315
4.35	495	625	350
5.07	530	660	380
5.16	535	665	390
5.22	540	670	400
6.12	575	715	450

Figura V-3-5. Variación con el pH de los potenciales de pico de las disoluciones acuosas de $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}\text{L}^{2-}$ ($\text{L}=\text{IDA}, \text{TIDA}$).

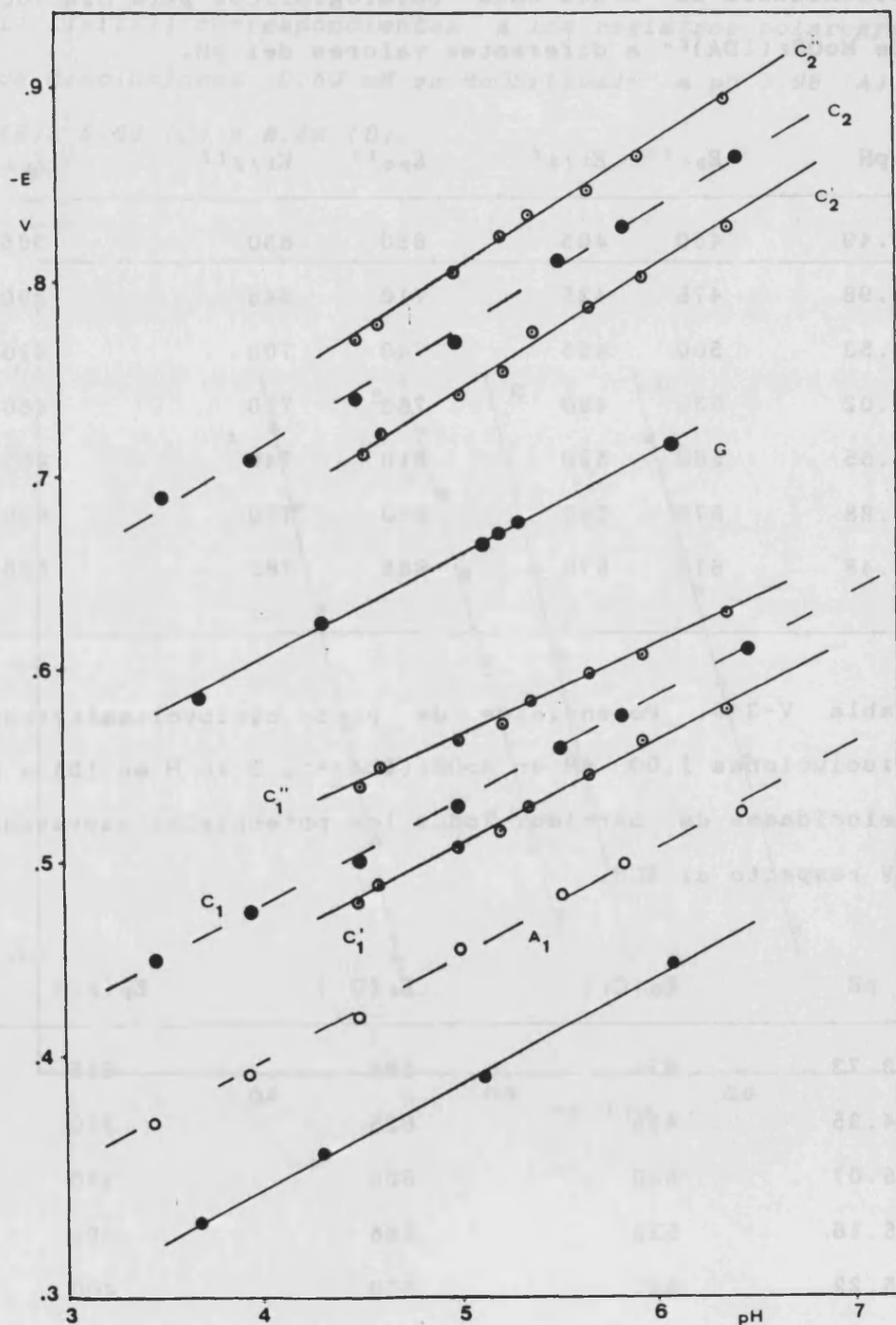


Figura V-3-6. CV de disoluciones 1.00 mM en $\text{MoO}_2\text{S}(\text{TIDA})^{2-}$ a pH 5.25 (a) y 1.00 mM en $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ (b) a pH 5.62 en disoluciones metanol-agua. Velocidad de barrido 0.27 V/s.

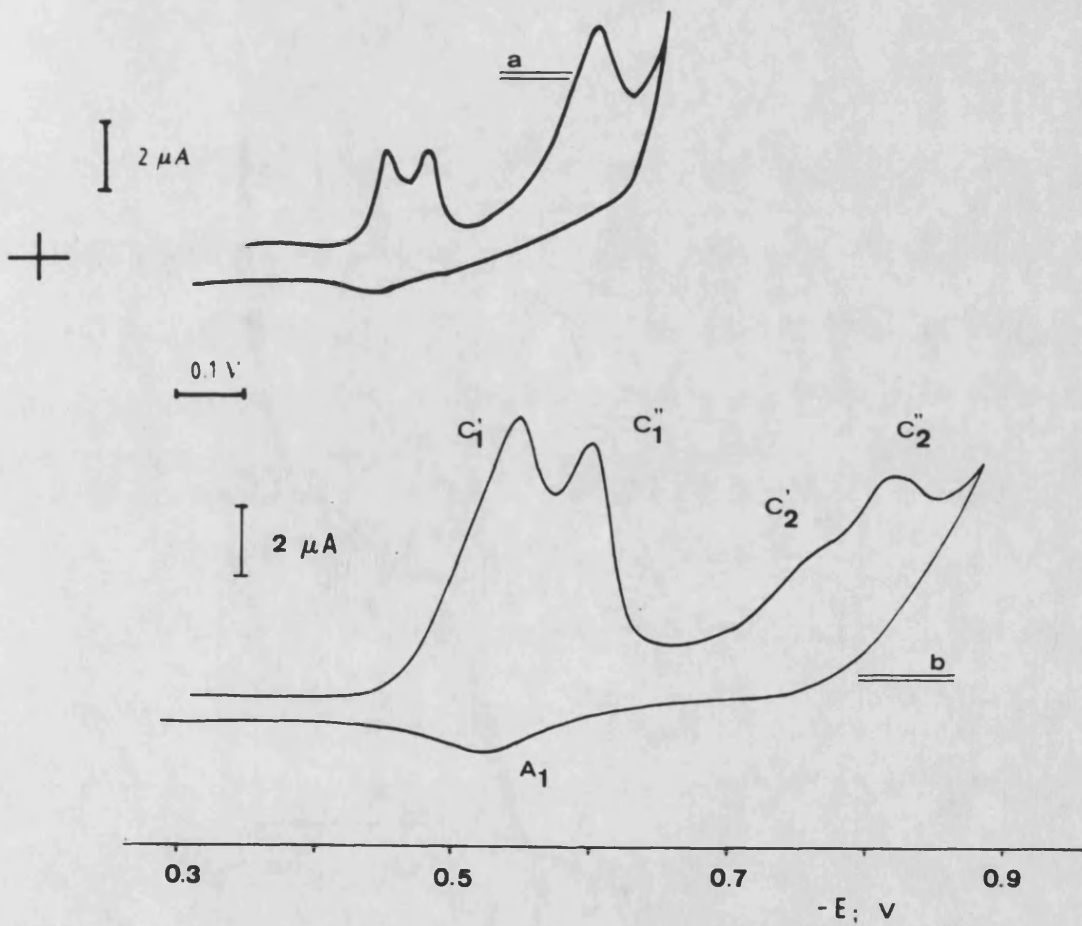


Figura V-3-7. Registro polarográfico correspondiente a una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_2\text{S}(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.25$.

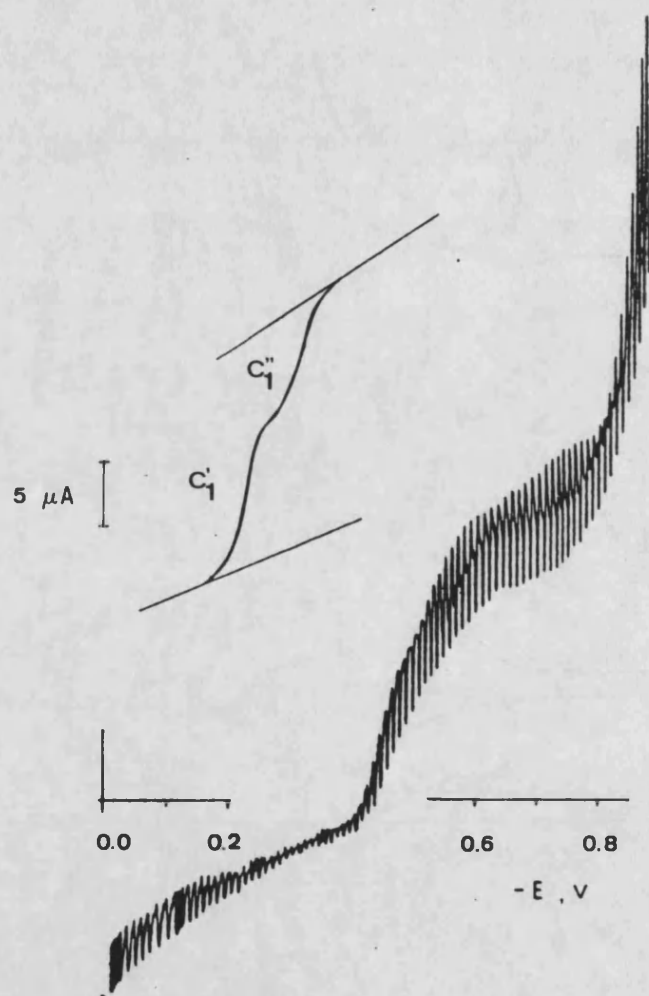


Tabla V-3-6. Datos polarográficos para una disolución 2.50 mM de $\text{MoO}_2\text{S}(\text{TIDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.25$; todas las intensidades se expresan en μA .

Onda C_1'				Onda C_2''			
-E (mV)	i	(i_L-i)	f(i)	-E (mV)	i	(i_L-i)	f(i)
410	3.0	13.0	0.637	525	1.5	9.5	0.802
420	4.0	12.5	0.495	530	2.0	8.5	0.628
425	5.0	12.0	0.380	540	3.0	7.0	0.368
430	7.0	10.0	0.155	550	4.0	5.0	0.097
440	10.0	8.5	-0.071	560	4.5	3.0	-0.176
450	15.0	5.0	-0.477	570	5.0	2.5	-0.398
460	19.0	3.0	-0.802	575	5.0	1.5	-0.523

Figura V-3-8. Representaciones de Tómes de las ondas C_1' y C_1'' definidas en el registro polarográfico de una disolución 2.00 mM en $\text{MoO}_2\text{S}(\text{IDA})^{2-}$ a $\text{pH}=4.25$.

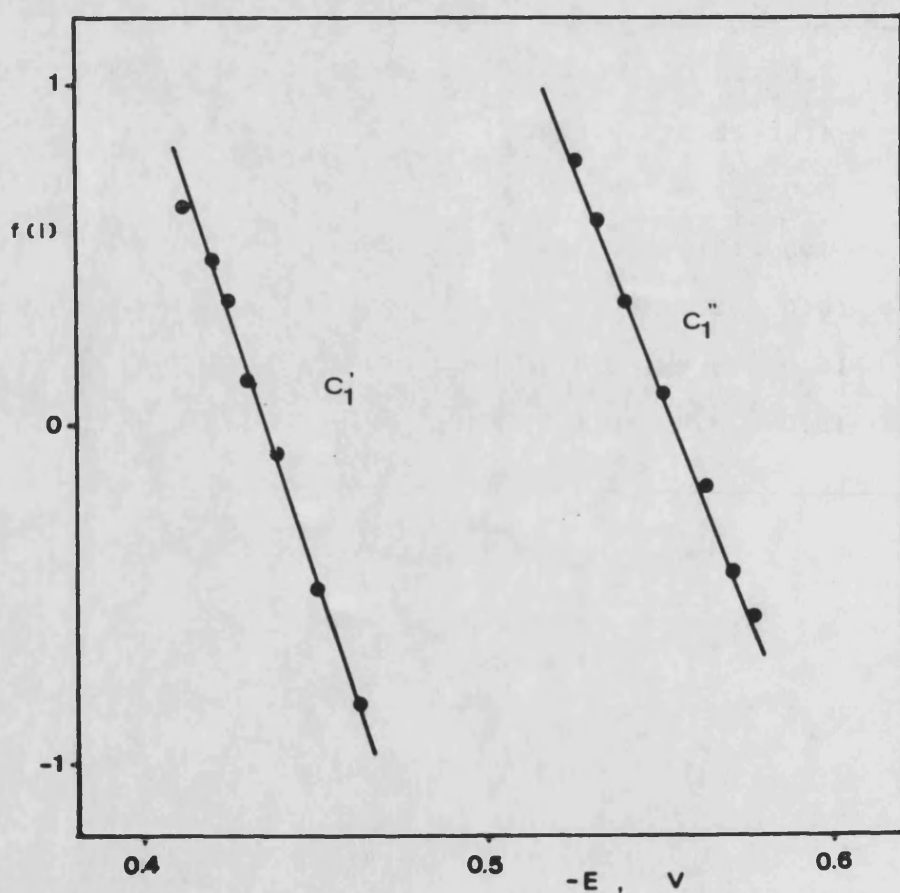


Tabla V-3-7. Valores de los potenciales de pico (en mV) determinados a partir de los ciclovoltagramas de disoluciones de $\text{MoO}_2\text{S(TIDA)}^{2-}$ en disoluciones metanol (1/3)-agua (2/3).

pH	$-E_p(C_1')$	$-E_p(C_1'')$	$-E_p(C_2')$	$-E_p(C_2'')$
4.52	480	540	710	770
4.62	490	550	720	780
5.02	510	565	740	800
5.25	515	570	750	825
5.40	530	585	775	835
5.69	545	600	785	850
5.97	565	610	800	865
6.39	580	630	825	895

coexistencia de especies complejas con diferente grado de sulfosustitución.

Sin embargo, el análisis de los datos electroquímicos se ve considerablemente dificultado por las particularidades de la participación del electrodo en los procesos electroquímicos, puesta de manifiesto por la presencia de corrientes anódicas iniciales relativamente intensas en los registros polarográficos y la formación de películas negruzcas voluminosas al intentar realizar coulombimetrías sobre pozo de mercurio y que sugieren la posibilidad de cambios químicos en el electrodo.

Con objeto de obtener una mayor información acerca del alcance de la intervención del electrodo de mercurio en posibles procesos químicos acoplados a la transferencia de electrones, se procedió a la obtención de ciclovoltagramas y polarogramas de disoluciones de tampón acético/acetato tras adición de pequeñas cantidades de sulfuro de boro hasta concentración del orden de 0.5 mM. Como muestra la Figura V-3-9, ambos registros poseen un perfil diferente al obtenido para las disoluciones de los complejos sulfosustituídos pero exhiben potenciales de pico y media onda muy semejantes a los de la reducción C₁ de éstos, junto a elevadas corrientes anódicas iniciales que podrían atribuirse a un proceso:



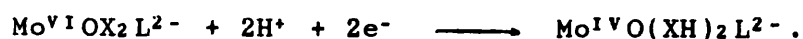
cuya reversión podría corresponder a los procesos catódicos observados.

La adición de pequeñas cantidades de B₂S₃ a las disoluciones de MoOS₂(IDA)²⁻ provoca un aumento considerable en la altura del pico G que se hace comparable, aún a velocidades de barrido relativamente elevadas, al pico C₁, como puede observarse en la Figura IV-3-10. No obstante, en un segundo barrido, estos picos quedan reemplazados por el pico C₂.

Estos resultados sugieren la posible participación de reacciones químicas de sulfotransferencia acopladas a los procesos de electrodo que, eventualmente, podrían implicar incluso la participación del mercurio que forma el electrodo como reactivo.

V-3-3. Discusión de los procesos electroquímicos.

En una primera aproximación, la descripción de los procesos electroquímicos descritos podría hacerse tomando como base el establecido con anterioridad para los complejos trioxometálicos formados por el molibdeno con IDA y TIDA; en una primera etapa tendría lugar una reducción bielectrónica, acompañada de la transferencia de dos protones, a una especie mononuclear de Mo(IV) que reaccionaría con el complejo de Mo(VI) de partida para formar una especie dímera de Mo(V), lo que podríamos formular como:



A su vez, ésta se reduciría en una etapa tetraelectrónica posterior originando un complejo previsiblemente

dinuclear de Mo(III). Esta interpretación se ve apoyada por los datos existentes acerca de la reducción sobre electrodo de mercurio de las especies $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2 + x\text{S}_2 - x\text{L}_2^{2-}$ (L= EDTA, cis y Etcis; x=1,2), para la que Scultz et al. (171) reportan un comportamiento tetraelectrónico reversible acompañado de la transferencia de cuatro protones. Los valores reportados de los potenciales de reducción son del orden de -0.72 V con respecto al ECS, a pH=4.7, valor que es próximo al correspondiente al pico C₂ de nuestras experiencias ciclovoiltamétricas y polarográficas y que sugeriría la formación de especies dinucleares de Mo(V) con puentes μ -oxo-tio y di- μ -tio análogas a las descritas por los mencionados autores.

Sin embargo, la interpretación de los procesos electroquímicos que afectan a los complejos en estudio adquiere mayor complejidad si tenemos en cuenta la existencia de una intensa interacción con el electrodo a lo largo del proceso de electrotransferencia, interacción que podría involucrar cambios de tipo químico en aquel, pudiendo conjeturarse incluso la intervención de una reacción directa entre el electrodo y el complejo que implicaría un proceso de sulfotransferencia del segundo al primero, formalmente formulable como:



Figura V-3-9. Registros polarográfico (a) y ciclovol-
tamperométrico (b) tras la adición de sulfuro de boro
(aprox. 1 mM) a una disolución de tampón acético/acetato
0.25 M. pH=4.55.

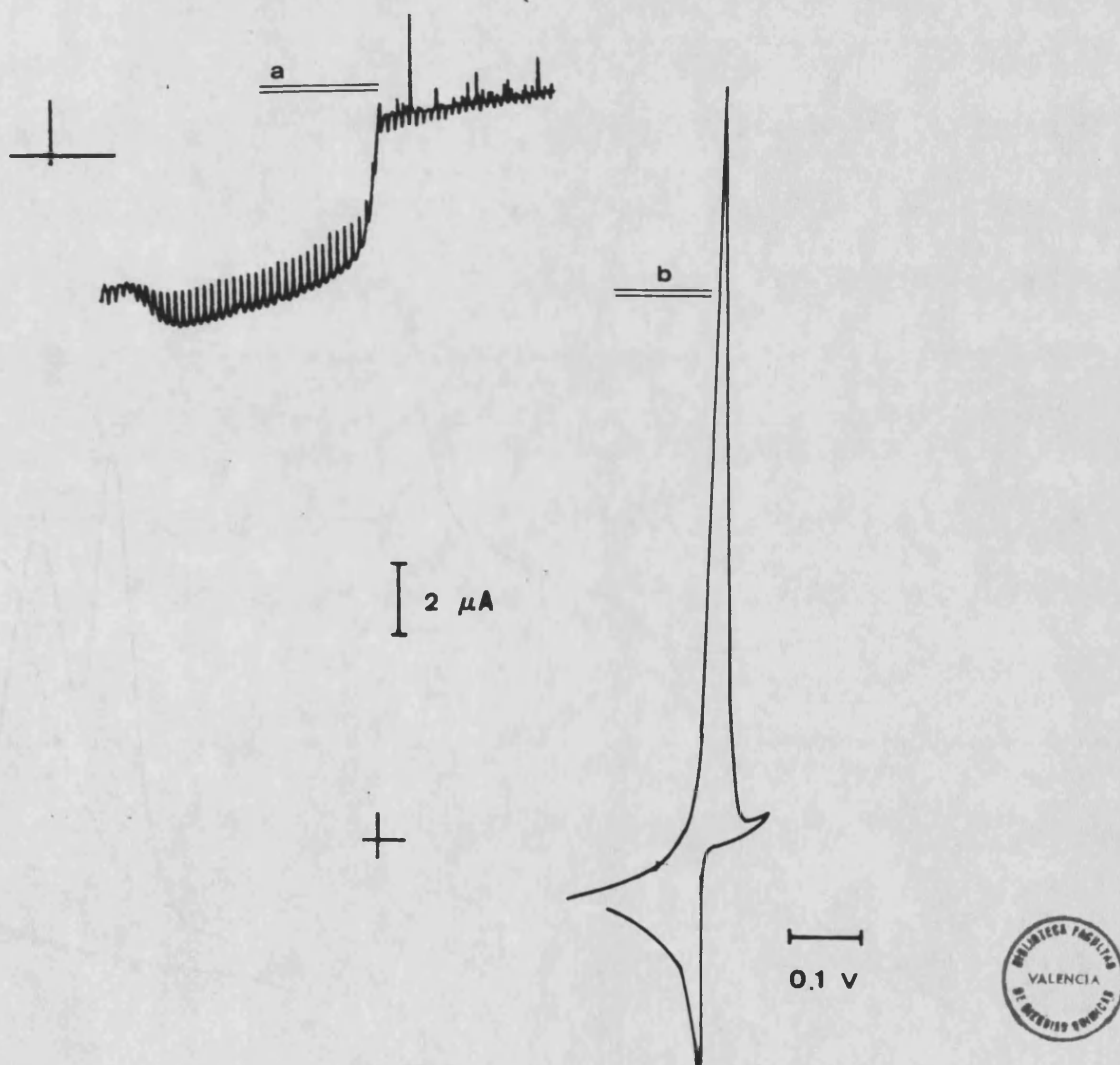
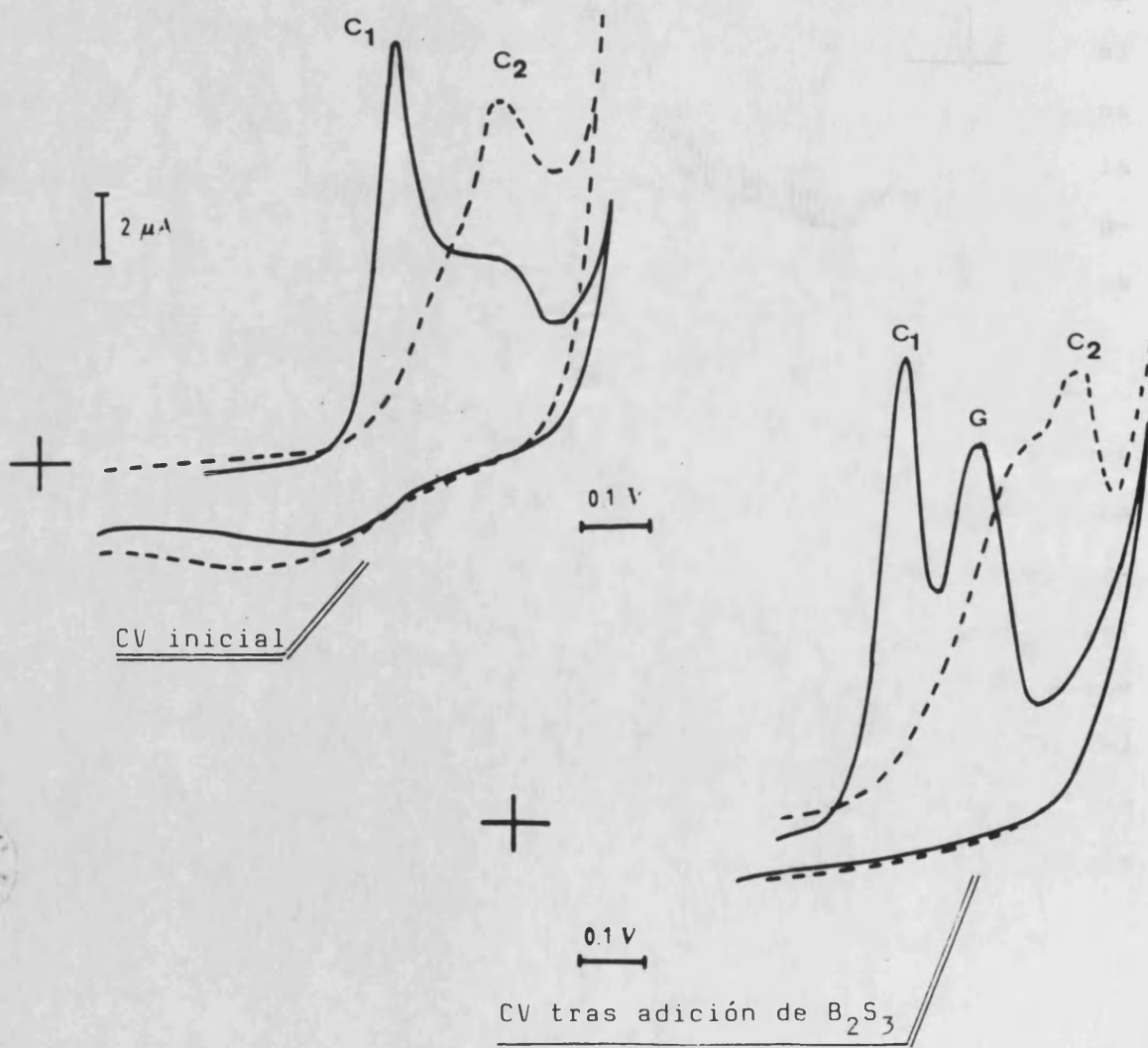


Figura V-3-10. CV correspondiente a la adición de B_2S_3 (aprox. 1 mM) a una disolución 1.00 mM de $MoOS_2(IDA)^{2-}$ en tampón acético/acetato, $pH=5.22$. $v=0.13$ V/s.



Haciendo abstracción del mecanismo detallado de los procesos electroquímicos, el conjunto de datos electroquímicos de las especies $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}_2\text{L}_2^-$ (L=IDA, TIDA) en disolución acuosa sobre electrodo de mercurio parece indicar que la reducción C_1 tiene un carácter bielectrónico reversible, eventualmente acompañado de desulfuración, formándose en la misma una especie mononuclear de Mo(IV) que reaccionaría con la especie de Mo(VI) de partida con formación de una especie dímera de Mo(V) que sufriría una posterior reducción tetraelectrónica para formar una especie dinuclear de Mo(III), ambas de estequiometría 2:2 metal:ligando. Estas últimas poseerían la unidad di- μ -oxotio o di- μ -tio uniendo a los átomos metálicos que completarían sus posiciones de coordinación con sendos grupos oxo, de acuerdo con los resultados de Schultz et al. (140), ya mencionados, relativos a los complejos de este tipo formados por el molibdeno con EDTA, cisteína y etil-cisteína. Con ello, podríamos formular el proceso electroquímico como:



Si además tenemos en cuenta que estos autores señalan que la formación de dobles puentes oxo-tio- requiere el empleo de medios fuertemente ácidos, parece razonable establecer como expectativa la formación preferente de puentes di-tio en nuestras condiciones experimentales.

Por otra parte, la respuesta ciclovoltaétrica de los sistemas molibdeno-IDA/TIDA depende sensiblemente de la velocidad de barrido, haciéndose patente el pico catódico G a

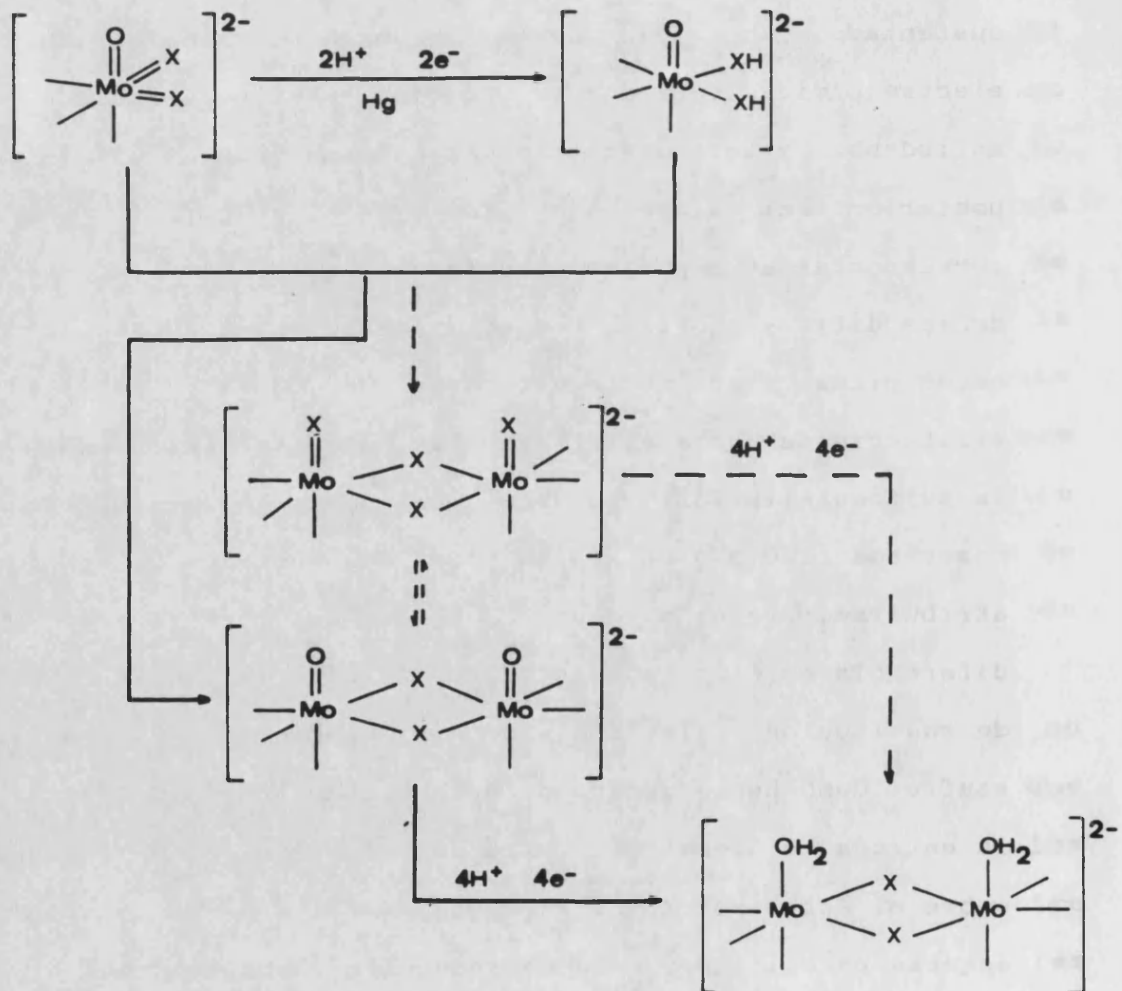
bajos valores de v , efecto que también se produce al adicionar pequeñas cantidades de sulfuro de boro a la disolución. Estos resultados sugieren la intervención competitiva de reacciones de sulfotransferencia acopladas a los procesos de transferencia electrónica. Puesto que la altura alcanzada por el pico de reducción G llega a ser comparable a la de los picos C₁ y C₂, dentro de una muy similar morfología, una interpretación razonable consistiría en suponer la existencia de una especie o especies de Mo(V) con un mayor grado de sulfuración, formulable como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{X}_4\text{L}_2^{2-}$, incorporando, por tanto, grupos sulfo terminales. Este complejo sulfurado experimentaría una reducción tetraelectrónica a una especie dinuclear de Mo(III) en el proceso catódico G. Esta especie podría reoxidarse a la especie (o especies) de Mo(V) parcialmente desulfurada responsable del pico catódico C₂, como sugiere su reaparición en el segundo barrido en detrimento del pico G. Con ello, este último proceso implicaría la pérdida de los grupos sulfo terminales dando lugar a especies de Mo(III) idénticas a las obtenidas en el proceso C₂.

En este sentido, y aún cuando estas consideraciones no pueden tomarse como concluyentes, merece la pena señalar que la comparación entre los potenciales de reducción de los diferentes procesos de electrodo sugiere un cambio drástico en el grado de sulfosustitución entre las especies responsables de los procesos G y C₂.

Cabe señalar al respecto que las diferencias observadas en los potenciales de pico correspondientes a los procesos C_1' y C_1'' , del orden de 60 mV, sugieren claramente que dichos procesos catódicos son atribuibles a especies con diferente grado de sulfosustitución, respectivamente $MoOS_2L^{2-}$ y MoO_2SL^{2-} , tomando como criterio para dicha adscripción el de atribuir los potenciales más bajos a las especies con mayor sulfosustitución. Este criterio está sustentado en los datos recogidos acerca de la electroquímica de otras especies sulfosustituidas de molibdeno y será discutido más extensamente en una sección posterior. Del mismo modo, los picos C_2' y C_2'' podrían corresponder a especies dinucleares de Mo(V) con puentes dobles ditio y oxo-tio, respectivamente. La diferencia entre estos picos, igualmente del orden de 60 mV, sugiere la existencia de escasas diferencias estructurales relativas a la sulfosustitución. De esta manera, la mayor diferencia observada (130 mV) entre los picos de reducción C_2 y G puede atribuirse, verosímilmente, a la existencia de una diferencia en el patrón estructural, esto es, en la posición de sustitución, afectado por el cambio de oxígeno por azufre. Como hemos indicado, este cambio podría consistir en la entrada de átomos de azufre como sustituyentes terminales sobre el core $Mo^V_2X_2^{2+}$. El Cuadro V-3-1 presenta un posible esquema para los procesos de reducción electroquímica de los sistemas sulfosustituidos molibdeno-IDA/TIDA.

Cuadro V-3-1. esquema de los procesos de reducción electroquímica para los sistemas sulfosustituídos molibdeno-IDA y molibdeno-TIDA.

VI	V	IV	III
----	---	----	-----

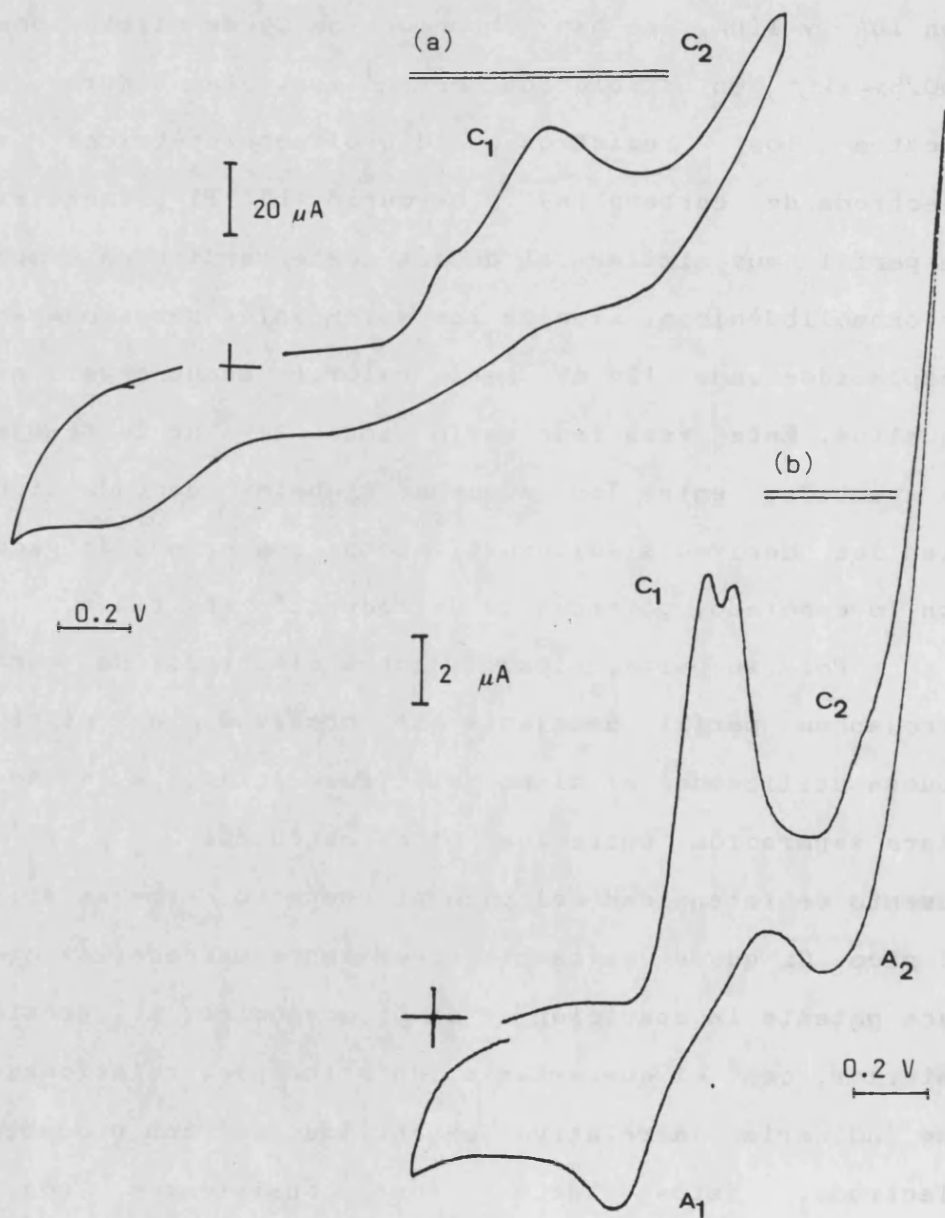


V-3-4. Comportamiento electroquímico en metanol.

Con objeto de ampliar la información electroquímica disponible sobre los complejos sulfosustituídos de molibdeno con IDA y TIDA, se han obtenido los CV de disoluciones de $\text{MoO}_x\text{S}_3-x\text{L}^{2-}$ en disolución metanólica. La Figura V-3-11 muestra los registros ciclovoltamperométricos sobre electrodo de carbono (a) y mercurio (b). El primero exhibe un perfil muy similar al de los correspondientes complejos trioxomolibdénicos, si bien los potenciales de pico aparecen desplazados unos 120 mV hacia valores menos negativos que aquellos. Este resultado sería indicativo de la semejanza, ya apuntada, entre los esquemas globales de reducción, si bien los derivados sulfosustituídos poseerían, de acuerdo con lo esperado, potenciales de reducción más bajos.

Por su parte, los CV sobre electrodo de mercurio arrojan un perfil semejante al observado en disolución acuosa utilizando el mismo electrodo activo; a destacar la clara separación entre los picos catódicos C_1' y C_1'' y el aumento de intensidad del pico A_1 respecto a los anteriores. El pico C_2 queda en cambio escasamente marcado, si bien se hace patente la aparición de un pico anódico, A_2 , próximo al anterior, con el que estaría, en principio, relacionado, lo que indicaría la relativa estabilidad de los productos de electrodo. Estos datos son consistentes con las consideraciones realizadas previamente y apuntan hacia una

Figura V-3-11. CV en disolución metanólica (TBAPF₆ 0.1 M) sobre electrodos de carbono (a) v mercurio (b) de una disolución 2.0 mM de MoOS₂(IDA)²⁻. Velocidad de barrido 0.21 V/s.



confirmación del esquema global propuesto para los procesos electroquímicos que afectan a las especies $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}\text{L}^{2-}$.

V-3-5. Consideraciones acerca de la electroquímica de los complejos sulfosustituidos de molibdeno.

Aún cuando el empleo de electrodo de trabajo de mercurio introduce notables complicaciones en la interpretación de los datos ciclovoltamétricos y polarográficos, la respuesta electroquímica de los complejos sulfosustituidos de Mo(VI) con IDA y TIDA puede interpretarse en base a un esquema de reducción que muestra grandes similitudes con el propuesto para los complejos trioxometálicos homólogos. Si comparamos los respectivos comportamientos electroquímicos podemos citar como aspectos más representativos:

a) Los potenciales de reducción de los complejos sulfosustituidos resultan claramente inferiores a los obtenidos para los correspondientes complejos oxosustituidos; así, la diferencia entre los potenciales de pico ciclovoltamperométricos para la reducción R_1 de $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$ y la reducción C_1 de $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ a pH 4.5 resulta de 275 mV. Por su parte, la diferencia entre los valores de E_{pc} para las reducciones R_2 de la especie formulada como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{Asp})_2^{2-}$ y C_2 de las propuestas como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2^{2-}$ (L=IDA, TIDA) es de 300 mV a pH 5.0. Estos

valores resultan comparables a los reportados para diferentes series de complejos de molibdeno oxo- y sulfosustituidos. La Tabla V-3-8 contiene los valores de los potenciales de reducción sobre electrodo de mercurio, en disolución acuosa, para algunos de los sistemas más representativos estudiados hasta el momento presente; junto a los potenciales de pico ciclovoltamétricos se recogen también las diferencias, σE_{pc} , entre los potenciales de pico de los derivados sulfosustituidos y el potencial de pico del complejo oxosustituido correspondiente; $|E_{pc}^{sulfuro} - E_{pc}^{oxo}|$.

b) La disminución en los potenciales de reducción que puede asociarse a la sulfosustitución depende del número de grupos oxo sustituidos por grupos sulfo pero también, y de forma más acusada, de las características estructurales del grupo. Como puede observarse en la serie de los tiomolibdatos (MoX_4^{2-}), la incorporación del primer átomo de azufre produce un drástico descenso en el potencial de reducción, mientras que la entrada de nuevos grupos tio- produce no se traduce en nuevas disminuciones, lo que ocurre también en la serie de los complejos $MoV_2O_2X_2L_2^{2-}$ (L=EDTA, Cis) con respecto a la sustitución de grupos oxo por grupos tio en el doble puente que une a los átomos del metal.

Aunque no sea posible hacer una extrapolación directa debido a la diferencia de unidades oxomolibdénicas, procesos de reducción y coligandos, estos hechos apoyan la hipótesis

de que la reducción G, obtenida en las disoluciones sulfuradas de $\text{MoOS}_2\text{L}_2^-$ (L=IDA, TIDA), puede atribuirse a la reducción de una especie dímera de Mo(V) que incorpora grupos sulfo terminales junto al doble puente tiometálico, $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{X}_4\text{L}_2^-$, cuya reducción electródica tendría lugar a un potencial unos 130 mV menos negativo que el de la especie $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{X}_2\text{L}_2^-$, con grupos oxo terminales, responsable del proceso catódico C₂.

De manera análoga, la separación del orden de 50 mV observada entre los potenciales de los procesos catódicos C₁' y C₁'', de un lado, y C₂' y C₂'', de otro, se atribuiría a la presencia de especies sulfosustituidas que difieren en el número de grupos oxo sustituidos por átomos de azufre dentro de una misma unidad oxo-sulfometálica. Así, entre las especies formuladas como $\text{Mo}^{\text{V}}\text{OS}_2\text{L}_2^-$ y $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\text{SL}_2^-$ (L=IDA, TIDA) que se reducirían en los procesos C₁' y C₁'', respectivamente, la diferencia radica en la incorporación de un segundo átomo de azufre al entorno de coordinación de metal. Para los procesos C₂' y C₂'', las especies electroactivas serían respectivamente, las que podríamos formular como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2^-$ y $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_3\text{SL}_2^-$, con incorporación de uno o dos grupos sulfo puente.

La Figura V-3-12 permite una comparación rápida de los valores de σ_{Epc} , representados en relación al número de átomos de azufre incorporados al núcleo oxomolibdénico.

En este mismo sentido apuntan inequívocamente la información existente sobre la electroquímica de este tipo

de sistemas en disolventes apróticos, algo más extensa, de la que se han recogido una serie de datos representativos en la Tabla V-3-9. Aun insistiendo en las precauciones que deben acompañar a este tipo de razonamientos, parece posible aceptar que nuevamente las mayores diferencias en los potenciales de reducción con respecto a los oxocomplejos de partida se producen ante la incorporación del primer átomo de azufre como sustituyente puente y/o terminales. Así, es particularmente ilustrativa la serie de los $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{X}_4(\text{dte})_2$ en DMSO, como muestra gráficamente la Figura V-3-13.

De esta manera, las consideraciones previamente realizadas acerca del comportamiento electroquímico de los complejos $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}\text{L}^{2-}$ ($\text{L}=\text{IDA}, \text{TIDA}$) son consistentes con las establecidas para otros complejos sulfosustituídos de molibdeno, esencialmente, la presentación de potenciales de reducción menos negativos que los oxocomplejos $\text{MoO}_3\text{L}^{2-}$ homólogos y un aumento en la reversibilidad de los procesos de electrodo. En particular, la coexistencia de especies con diferente grado de sulfosustitución a las que serían atribuibles diferentes potenciales de reducción es coherente con las pautas de comportamiento electroquímico reseñadas.

A este respecto debemos indicar que los estudios teóricos por el método de orbitales moleculares (SCF-OM) (295)(296) indican que la sustitución de oxígeno por azufre en los centros $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2\text{X}_2$ da lugar a importantes interacciones entre los átomos de azufre puente así como entre éstos y los átomos de oxígeno terminales ante la participación de los

orbitales d del azufre. Los cálculos llevados a cabo indican que la presencia de átomos de azufre origina una mayor deslocalización electrónica, disminuyendo la separación de carga entre el metal y los sustituyentes en relación a la que existe en los derivados oxosustituidos. de esta manera, se estabilizarían los estados de oxidación inferiores del molibdeno al: a) proporcionar orbitales de menor energía para su ocupación por electrones adicionales, b) dar lugar a distribuciones más efectivas de la carga que potencialmente haría menos reactivas a las especies reducidas (297)(298).

Por otra parte, se ha indicado que la transferencia electrónica está fácilmente acoplada a la transferencia de protones a los grupos sulfo terminales, ya que la reducción del metal incrementa la basicidad de los grupos protonados sustituyentes, habiéndose evaluado una disminución de su pK_a en una 8 unidades por unidad de cambio en el estado de oxidación del metal (299)(300).

En suma, nuestros resultados apuntan inequívocamente hacia:

a) Posibilidad de obtención de derivados sulfosustituidos de complejos trioxomolibdénicos.

b) Manifestación por parte de éstos de un comportamiento electroquímico semejante al de otros complejos de molibdeno en los que se ha llevado a cabo la sulfosustitución; comportamiento que se manifiesta por la disminución de los

potenciales de reducción y la tendencia hacia el aumento en la reversibilidad de los procesos de electrodo.

c) Los efectos de la sustitución de grupos oxo por grupos sulfo se manifiestan con claridad con la incorporación del primer átomo de azufre dentro de una determinada tipología estructural (terminal, puente), de manera que las ulteriores sustituciones en dicho patrón estructural determinan pequeños descensos adicionales en los potenciales de reducción.

En este contexto, parece necesario proceder al estudio de la posibilidad de llevar a cabo reacciones de oxo-sulfotransferencia con sustratos orgánicos, utilizando como tal la trifenilfosfina, extensamente utilizada, como veremos en la sección siguiente, en modelización de las reacciones de oxotransferencia de interés bioquímico.

Tabla V-3-8. Datos ciclovoltamperométricos correspondientes a complejos de molibdeno oxo y/o sulfosustituídos en disolución acuosa.

Especie	Proceso	$-E_{pc}$ (V)	$\sigma_{E_{pc}}$	Cond.es (ref.)
$MoO_3(TIDA)^{2-}$	VI-IV	-0.725	-	pH=4.5
$MoO_2S(TIDA)^{2-}$	id.	-0.475	0.245	id.
$MoOS_2(TIDA)^{2-}$	id.	-0.425	0.305	id.
$Mo_2O_4(IDA)_2^{2-}$	V-III	-1.170	-	pH=5.16
$Mo_2O_2X_2(IDA)_2^{2-}$	id.	-0.790	0.360	id.
$Mo_2X_4(IDA)_2^{2-}$	id.	-0.660	0.490	id.
$Mo_2O_4(EDTA)^{2-}$	V-III	-1.130	-	pH=4.7 (86)
$Mo_2O_3S(EDTA)^{2-}$	id.	-0.718	0.412	id.
$Mo_2O_2S_2(EDTA)^{2-}$	id.	-0.722	0.408	id.
$Mo_2O_4(cis)_2^{2-}$	id.			pH=9.16 (86)
$Mo_2O_3S(cis)_2^{2-}$	id.			id.
$Mo_2O_2S_2(cis)_2^{2-}$	id.			id.
MoO_4^{2-}	¿?	-1.33	-	pH=6 (292)
MoO_3S^{2-}	¿?	-1.12	0.21	id.
$MoO_2S_2^{2-}$	¿?	-1.06	0.27	id.
$MoOS_3^{2-}$	¿?	-1.07	0.26	id.
MoS_4^{2-}	¿?	-1.08	0.25	id.

Tabla V-3-9. Datos ciclovoltaerométricos para complejos de molibdeno con grupos oxo y/o sulfo terminales y/o puente en medios no acuosos.

Especie	Proceso	$-E_{pc}$ (V)	σE_{pc}	Disolv. (ref)
$MoO_2(NO_{pip})_2$	VI-IV	2.50	-	DMF (287)
$MoOS(NO_{pip})_2$	id.	1.94	0.56	id.
$MoS_2(NO_{pip})_2$	id.	1.59	0.91	id.
$Mo_2O_4(Etcis)_2^{2-}$	VV-VIV	1.633	-	DMSO (86)
$Mo_2O_3S(Etcis)_2^{2-}$	id.	1.493	0.54	id.
$Mo_2O_2S_2(Etcis)_2^{2-}$	id.	1.442	1.05	id.
$Mo_2O_4(dtc)_2$	VV-VIV	1.46	-	DMSO (87)
$Mo_2O_3S(dtc)_2$	id.	1.41	0.05	id.
$Mo_2O_2S_2(dtc)_2$	id.	1.30	0.16	id.
$Mo_2OS_3(dtc)_2$	id.	0.97	0.49	id.
$Mo_2S_4(dtc)_2$	id.	0.84	0.57	id.
$MoO_2(dtc)_2$	VI-V	0.76	-	DMF (146)
$MoS_2(dtc)_2$	id.	0.60	0.16	id.
$MoO_2(dtc)_2^-$	V-IV	1.90	-	id.
$MoS_2(dtc)_2^-$	id.	1.32	0.58	id.

Figura V-3-12. Variación de los potenciales de reducción de diferentes especies oxomolibdénicas en disolución acuosa con el número de átomos de azufre incorporados como sustituyentes (ver datos de la Tabla V-3-8).

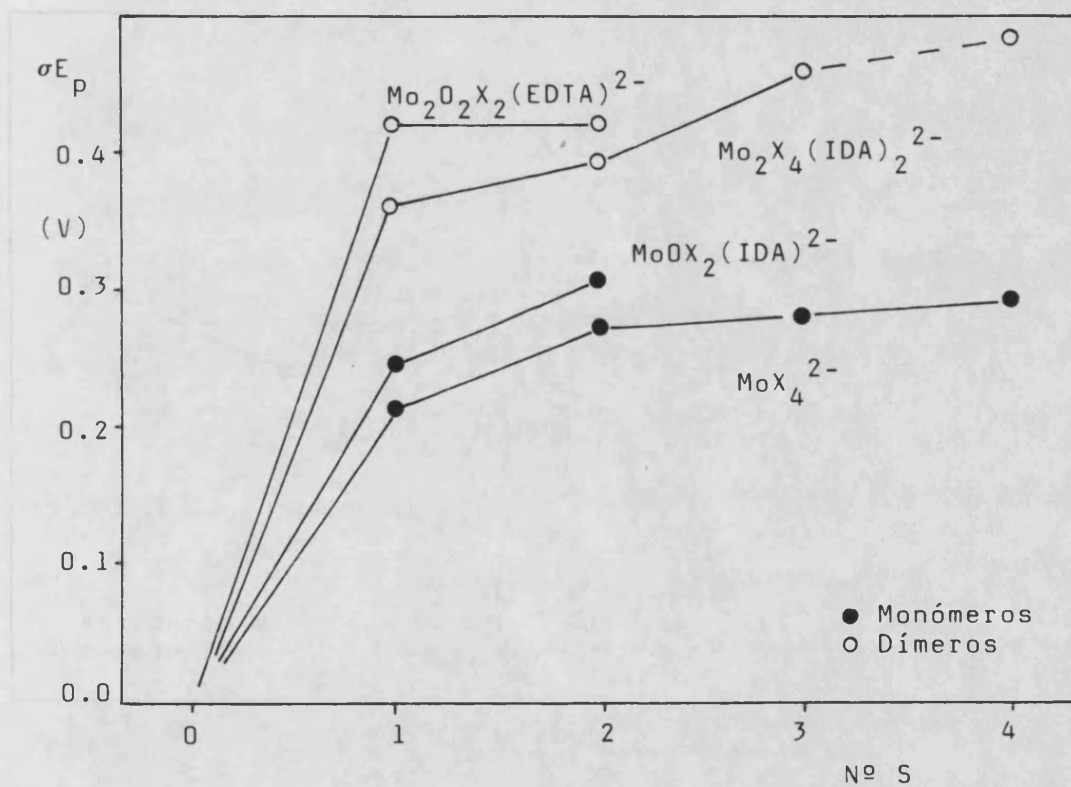
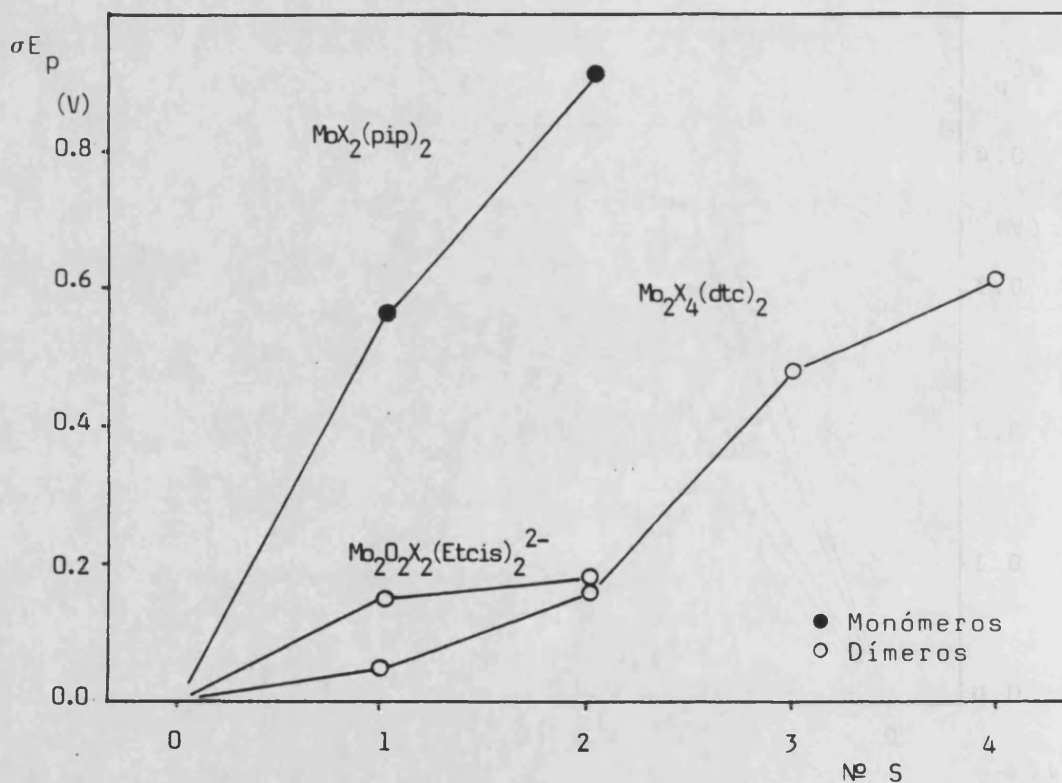


Figura V-3-13. Correlación entre los potenciales de reducción en disolventes apróticos de diversos complejos oxo-sulfomolibdénicos y el grado de sustitución de grupos oxo por grupos sulfo en base a los datos de la Tabla V-3-9.



V-4. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON LA TRIFENILFOSFINA DE LOS COMPLEJOS SULFOSUSTITUIDOS DE MOLIBDENO-IDA Y MOLIBDENO-TIDA.

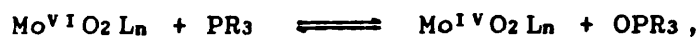
V-4-1. Introducción.

La respuesta electroquímica de las especies $\text{MoO}_x\text{S}_3-x\text{L}^{2-}$ (L=IDA, TIDA) muestra la existencia de una sucesión de etapas de reducción que presenta semejanzas con la de los respectivos trioxocomplejos. Sin embargo, los complejos sulfosustituidos exhiben potenciales de reducción claramente inferiores y un aumento en la reversibilidad electroquímica de los procesos de transferencia electrónica, aunque todo ello condicionado por las particularidades de la interacción con el electrodo. Estos hechos suponen un acercamiento considerable a los requisitos a cumplir por los compuestos modelo de los biocatalizadores de molibdeno, aunque, a la vista de los datos contenidos en la Tabla IV-5-1, relativa a los potenciales de reducción de molibdoenzimas, los valores de los correspondientes a estos complejos sulfosustituidos todavía no sean lo suficientemente bajos como para considerarse candidatos a la intervención eficaz en reacciones con sustratos orgánicos.

No obstante, la modelización del comportamiento químico de los molibdoenzimas pasa por el estudio de la reactividad de las especies de molibdeno frente a compuestos susceptibles de dar lugar a procesos de oxotransferencia o

sulfotransferencia. En particular, se han venido estudiando con alguna extensión las reacciones de diferentes complejos de molibdeno con organofosfinas, reactivos que son susceptibles de incorporar un grupo oxo para formar los correspondientes óxidos de fosfina.

Este tipo de reacciones ha sido estudiado en los complejos de Mo(VI) con oxinas, dialquilditiocarbamatos (148)(149)(150)(151)(152)(153) y diferentes bases de Schiff (54)(55)(56), todos ellos de tipo MoO₂L o MoO₂L₂, en reacción que puede representarse por:



que exhibe una cinética de segundo orden (de orden uno respecto a la fosfina y respecto al complejo de partida) que es consistente con un mecanismo basado en el ataque nucleofílico de la fosfina sobre un átomo de oxígeno, concertado con la transferencia de dos electrones al centro metálico, a la que seguiría la rotura del enlace oxometálico (152)(153)(240).

La cinética de la reacción de oxocomplejos de molibdeno con fosfinas ha sido extensamente estudiada (240)(241)(242), incluyendo efectos catalíticos en la oxidación de la trifenilfosfina por el oxígeno atmosférico (242)(243).

Sin embargo, la anterior reacción va acompañada de un proceso competitivo de formación de especies dinucleares de Mo(V) que podemos describir como:



Habida cuenta de que este tipo de especies no son de interés desde el punto de vista biológico, se plantea el problema de la eliminación de la competencia indeseada de las reacciones de formación de dímeros, para el que se ha propuesto la utilización de ligandos voluminosos que ejerzan un efecto estérico excluyente de los mencionados procesos de dimerización (153)(154)(155).

También se han estudiado otras reacciones de los oxocomplejos de molibdeno con determinados sustratos como los iones nitrito (245)(246)(247)(248)(249)(250). Finalmente, se ha estudiado el efecto catalítico de algunos de estos complejos en reacciones que involucran determinados sustratos, así por ejemplo, la reducción del ión nitrito por el ácido fórmico en presencia de $\text{MoO}_2(\text{Et}(\text{dtc})_2$ (251).

En este contexto, es evidente que el estudio de la reactividad de los complejos de molibdeno sulfosustituidos con organofosfinas posee un enorme interés, especialmente de cara a la investigación de:

a) Posibilidad de dar reacciones de sulfotransferencia con sustratos como las organofosfinas y, eventualmente, con sustratos biológicos. Recordemos al respecto que procesos de transferencia de azufre por reacción con el ión cianuro para dar el ión sulfocianuro han sido constatados en diferentes molibdoenzimas.

b) Estudio comparativo de las posibles semejanzas y diferencias específicas con los oxocomplejos de molibdeno en

relación a su reactividad con este tipo de sustratos, no solo por lo que atañe a la sustitución de grupos oxo por grupos sulfo, sino también por tratarse, en nuestro caso, de complejos que poseen el core MoX_3 , mientras que los complejos estudiados más detalladamente poseen unidades MoO_2 .

Por todo ello, se ha procedido al estudio de la reacción en medio no acuoso entre los complejos $MoOS_2L^2-$ ($L=IDA, TIDA$) con la trifenilfosfina, como representante típico del grupo de las organofosfinas.

V-4-2. Seguimiento de la reacción de los complejos Mo-IDA y Mo-TIDA con la trifenilfosfina en disolución metanólica.

El seguimiento por de la reacción entre la trifenilfosfina y las especies $MoO_xS_{3-x}L^2-$ ($L=IDA, TIDA$) en metanol se ha realizado por espectroscopia de RMN de protón y fósforo, partiendo de la adición de disoluciones previamente desgasificadas de dichos reactivos en concentraciones conocidas, termostatadas a 15 °C. Asimismo se ha realizado un seguimiento de la reacción por espectrofotometría V-UV, partiendo de disoluciones desgasificadas y termostadas a 15 °C en diferentes concentraciones de los reactivos.

V-4-2-a. Seguimiento por ^1H , y ^{31}P RMN.

La adición sobre una disolución de Na_2MoOS_4 (TIDA) de una disolución de trifenilfosfina en ligero exceso provoca un cambio significativo con el tiempo en los respectivos espectros de RMN de protón y fósforo. La Figura V-4-1 muestra los espectros de ^{31}P RMN de una disolución de fosfina y de la misma a diferentes tiempos tras la adición de complejo, evidenciando la aparición y crecimiento con el tiempo de una señal desplazada 49 ppm respecto a la del fósforo de la trifenilfosfina libre. La presencia de dicha señal es indicativa de la formación progresiva de una especie cuyo desplazamiento químico es identificable como correspondiente al sulfuro de la fosfina.

Por su parte, los espectros de ^1H RMN exhiben inicialmente las señales debidas a la fosfina y el complejo, alterándose sustancialmente con el tiempo. Como puede verse en la Figura V-4-2, aparecen nuevas señales a campo bajo, atribuibles en principio a los protones del ligando en especies complejas diferentes de la de partida y señales en la región de los protones aromáticos a desplazamientos químicos en torno a 7.5 ppm, desplazados ligeramente respecto al de los grupos fenilos de la fosfina (7.30 ppm), lo que es nuevamente atribuible a la presencia de sulfuro de fosfina.

Figura V-4-1. Espectros RMN de ^{31}P a diferentes tiempos de reacción entre $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})_2$ y la trifenilfosfina en metanol.

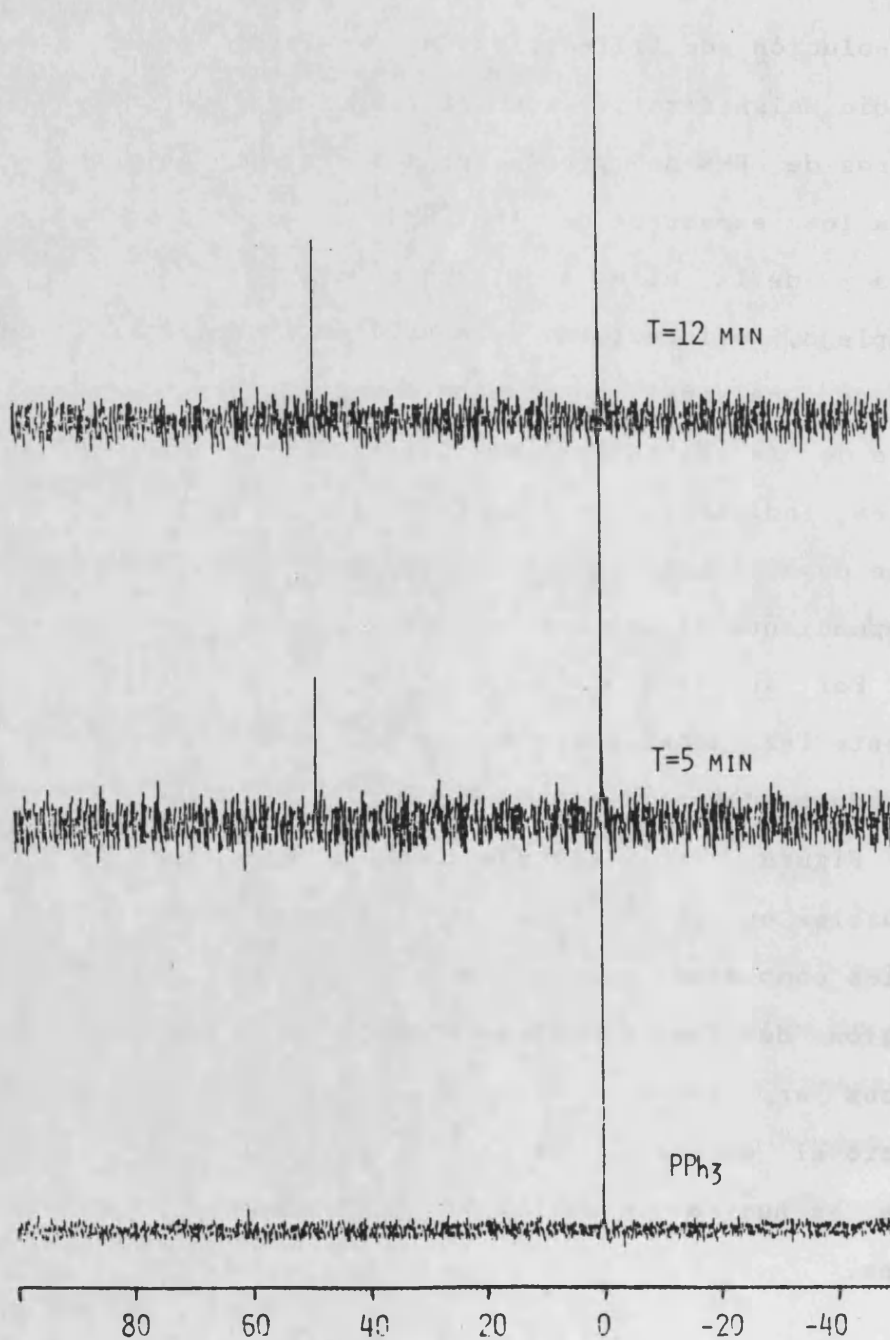
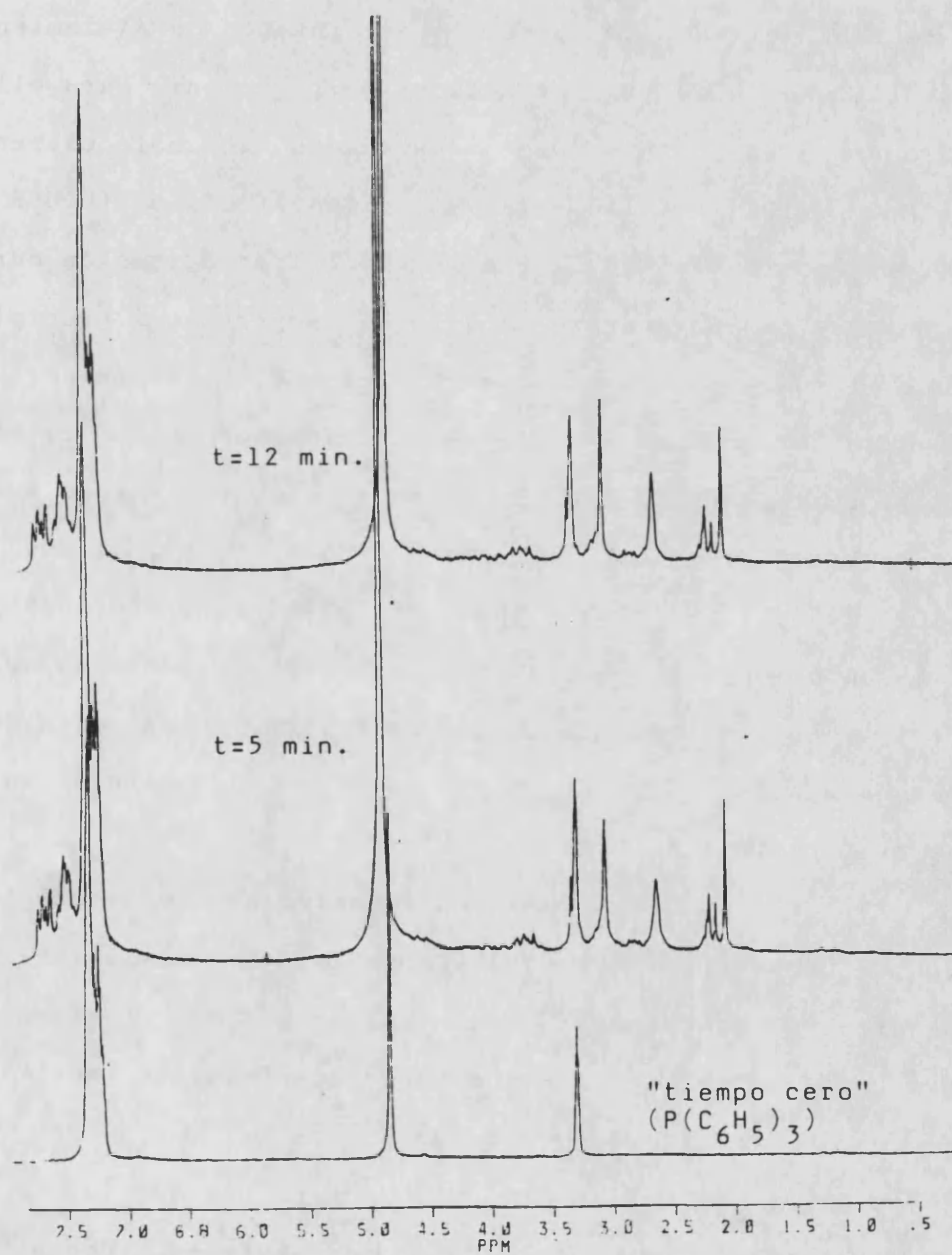


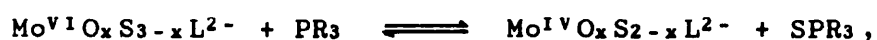
Figura V-4-2. Espectros de ^1H RMN correspondientes al avance de la reacción entre la trifenilfosfina y el complejo $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ en disolución metanólica y detalle del espectro del sulfuro de trifenilfosfina aislado.



V-4-2-b. Aislamiento y caracterización del sulfuro de fosfina.

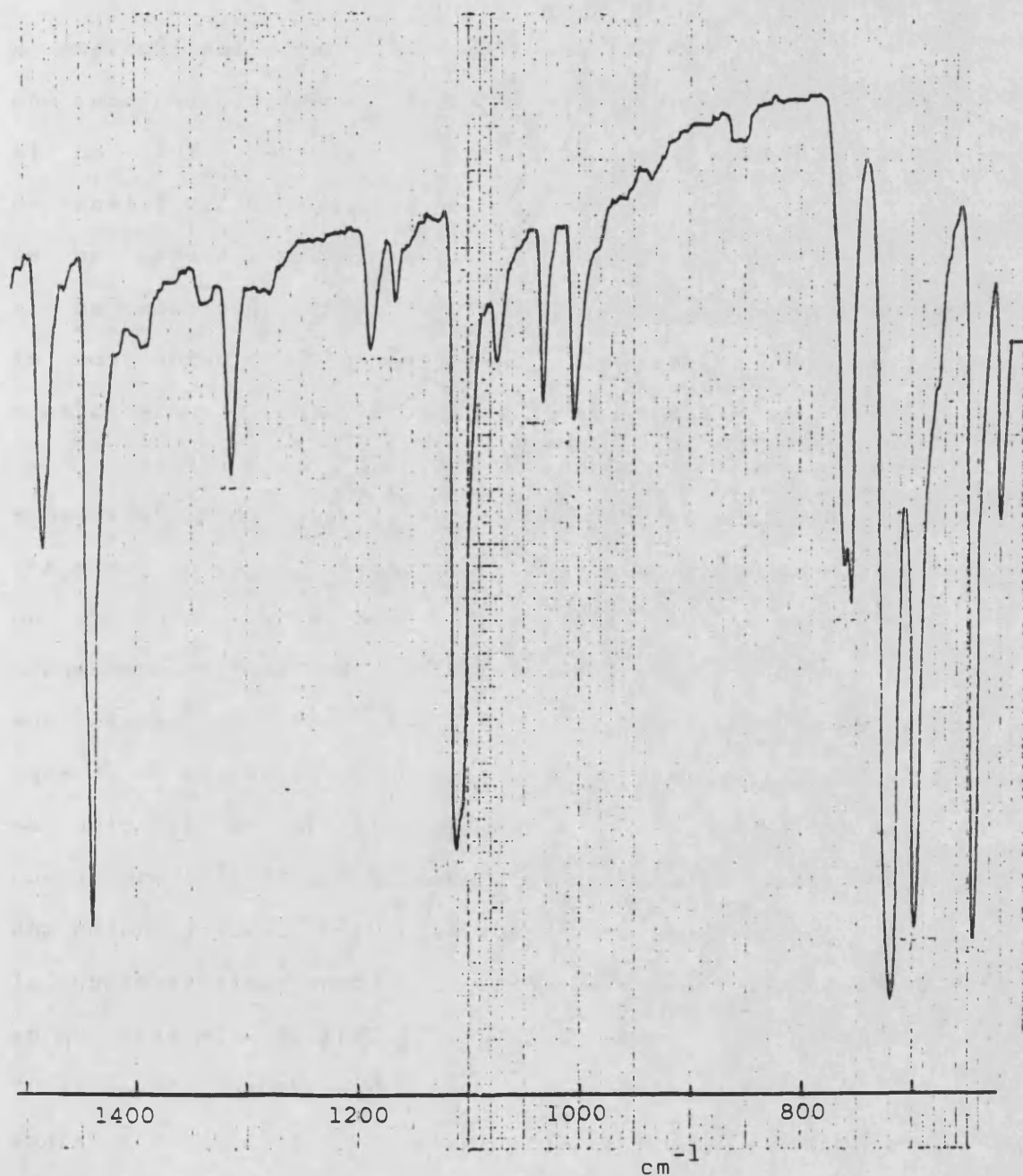
Con el fin de corroborar los datos ofrecidos por los espectros de RMN, se procedió al intento de aislamiento e identificación de los productos de reacción. Para ello se colocaron en un matraz cantidades equimoleculares de Na_2MoOS_2 (TIDA) (0.110 g) y trifenilfosfina (0.065 g), disolviéndolos en 10 ml de metanol. Tras agitación durante 12 horas bajo atmósfera inerte se separa un precipitado amarillo que se disuelve en cloroformo. La evaporación del disolvente conduce a la aparición de unos cristales incoloros. El espectro IR de los mismos, tal y como muestra la Figura V-4-3, exhibe bandas a 3050, 1580, 1470, 1425, 1300, 1175, 1095, 1060, 1020, 990, 740, 710, 650, 635 y 515 cm^{-1} coincidentes, nuevamente, con los asignados al sulfuro de trifenilfosfina. El punto de fusión, bien definido, se presenta a 160 °C, concordante con el citado para el sulfuro de trifenilfosfina (158-161 °C).

Estos resultados muestran inequívocamente la existencia de un proceso de sulfotransferencia que da lugar a la progresiva formación de sulfuro de fosfina y, presumiblemente, de una especie compleja de Mo(IV), en proceso que podríamos describir como:



análogamente a las reacciones de oxotransferencia sobre organofosfinas ampliamente estudiadas en los últimos años.

Figura V-4-3. Espectro IR correspondiente al sulfuro de trifenilfosfina.



V-4-2-c. Seguimiento por espectrofotometría V-UV.

La adición de una disolución de trifenilfosfina a disoluciones de los complejos objeto de estudio provoca, aún en cantidades estequiométricas, un rápido cambio en la coloración de estas, que pasa de rojo a amarillo intenso en escasos segundos, para palidecer paulatinamente en el transcurso del tiempo. Los espectros de absorción en la región V-UV del espectro muestran una evolución con el tiempo como la indicada en la Figura V-4-4, correspondiente a disoluciones 0.50 mM en $\text{MoOS}_2\text{L}^{2-}$ y 25 mM en $\text{P}(\text{Ph})_3$.

Si tomamos como referencia el espectro de la especie compleja de partida en la concentración indicada (curva A), las características más notables son la aparición de un máximo relativo de absorbancia a 360 nm inmediatamente después de adicionar los reactivos (curva B), máximo que decrece progresivamente hasta un valor inferior a tiempo infinito (curva C). La representación de la variación de absorbancia a 360 nm con el tiempo (Figura V-4-5) muestra un rápido aumento que va seguido de un decrecimiento mucho más lento. Este comportamiento es formalmente análogo al descrito por Reynolds et al (152)(153) para la reacción de los dioxodialquilditio-carbamatos de molibdeno con alquil y fenilfosfinas y puede ser asimismo interpretado en términos de la intervención una reacción de formación de dímeros de $\text{Mo}(\text{V})$ concatenada con la reacción directa entre el complejo

Figura V-4-4. Variación con el tiempo del espectro V-UV de una disolución metanólica 0.50 mM en $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ y 25 mM en trifenilfosfina. Se han representado los espectros registrados a intervalos de 5 minutos tras la adición de los reactivos.

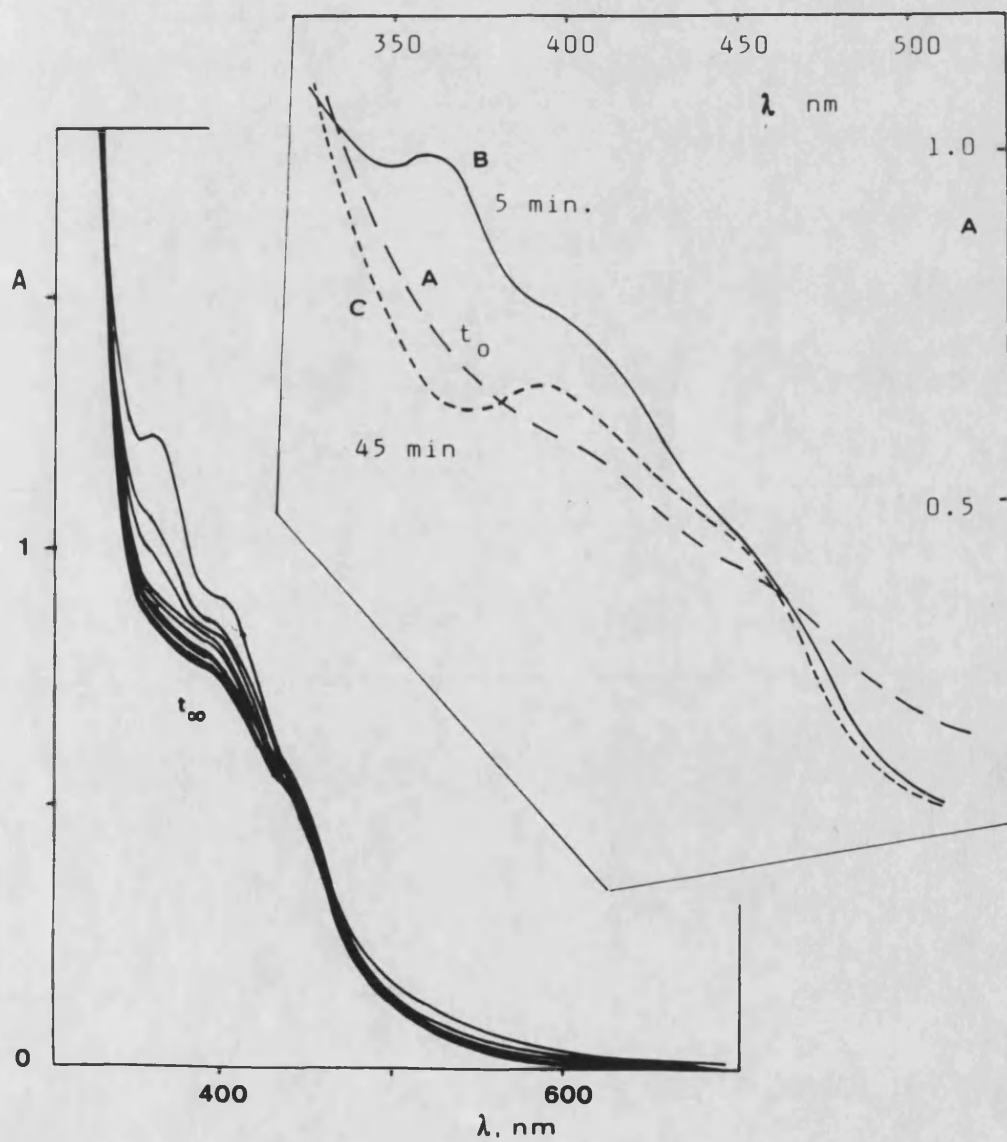
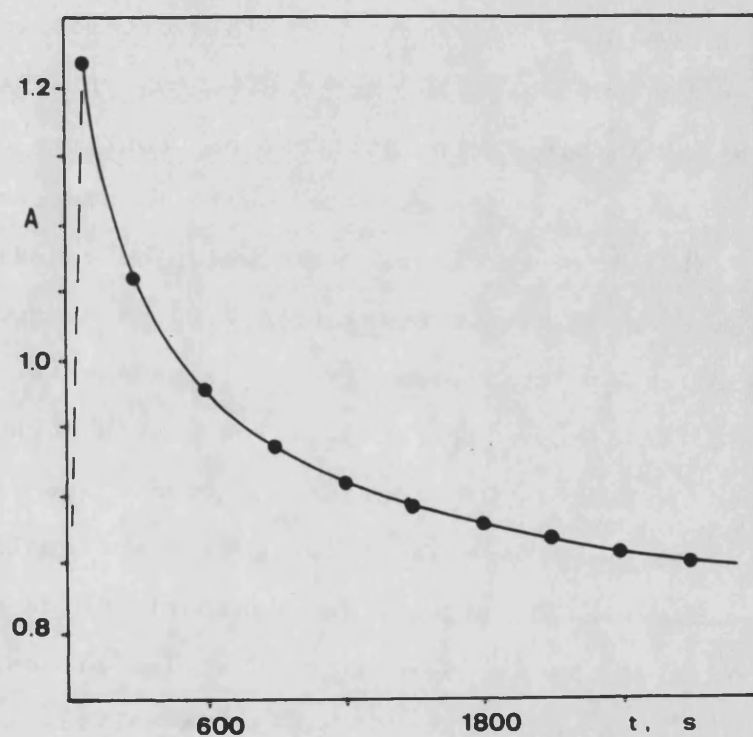


Tabla V-4-1. Valores de la absorbancia a 360 y 400 nm a diferentes tiempos para la reacción de $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})_2$ 0.50 mM y trifenilfosfina 0.025 M en medio metanólico a 25°C.

t (s)	A (360 nm)	A (400 nm)
60	1.216	0.904
300	1.045	0.845
600	0.976	0.821
900	0.933	0.805
1200	0.911	0.789
1500	0.893	0.777
2100	0.867	0.761
2700	0.851	0.747

Figura V-4-5. Reacción entre $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ y la trifenilfosfina en metanol: variación con el tiempo de la absorbancia a 360 nm de una disolución 0.50 mM en complejo y 25 mM en fosfina.



inicial y la fosfina. Desafortunadamente, no ha sido posible llevar a cabo el aislamiento y caracterización de los restantes productos de reacción, lo que impide la realización de un estudio cinético pormenorizado.

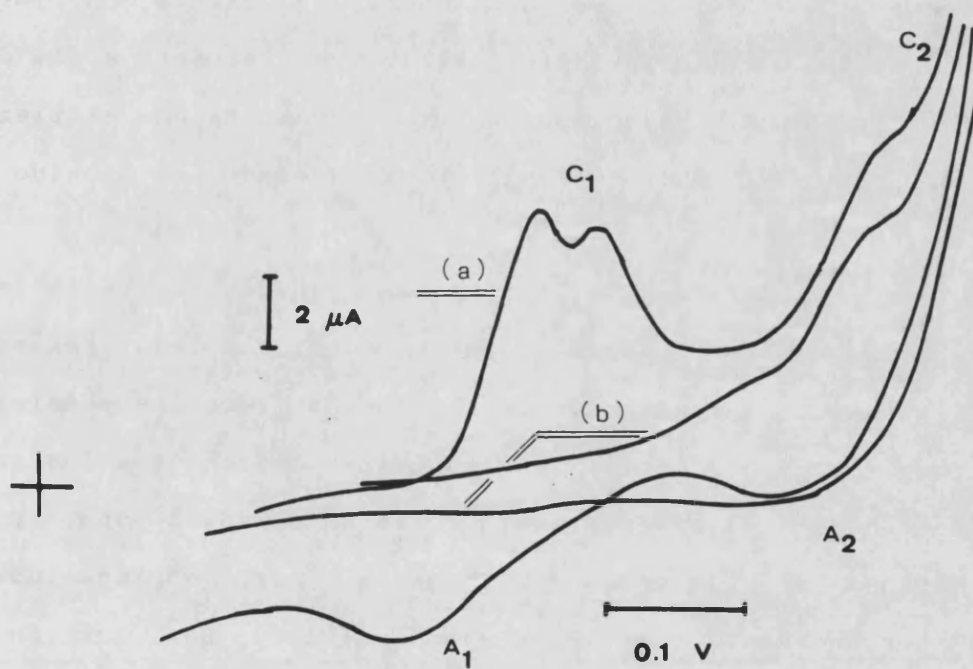
V-4-2-d. Seguimiento ciclovoltamperométrico.

El cambio en el registro ciclovoltamétrico de una disolución metanólica de $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_x\text{S}_3 \cdot x\text{L}^2-$ (L=IDA, TIDA) producido al adicionar trifenilfosfina confirma nuevamente la existencia de un proceso de sulfotransferencia. Como puede apreciarse en la Figura V-4-6, el pico catódico C_1 del CV a tiempo cero de una disolución 2.00 mM de $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^2-$ desaparece casi completamente aproximadamente una hora después de adicionar trifenilfosfina hasta concentración diez veces superior. Si tenemos en cuenta que el pico C_1 caracterizaba la presencia de los grupos sulfomolibdénicos, resulta razonable considerar la desaparición de dicho pico como indicativa de la desaparición de los mismos, esto es, de la consunción del complejo inicial de Mo(VI).

V-4-3. Seguimiento de la reacción en DMSO.

El seguimiento por RMN de protón y fósforo de la reacción entre la trifenilfosfina y la especie $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^2-$ revela un comportamiento inicial semejante al observado en metanol bajo semejantes condiciones experimentales: cinco

Figura V-4-6. Registros ciclovoltamperométricos sobre electrodo de mercurio a 0.21 V/s de una disolución 2.0 mM en $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ en metanol inicial (a) y final (b) tras adición de diez veces de exceso de trifenilfosfina.



veces de exceso de fosfina sobre una concentración 0.1 M de complejo y temperatura de 15 °C.

La evolución con el tiempo de los espectros de ^{31}P puede apreciarse en la Figura V-4-7, que muestra la aparición de la señal del sulfuro de fosfina a los pocos minutos del comienzo de la reacción. Sin embargo, para tiempos de reacción de varias horas se observa con claridad una nueva señal desplazada 32.39 ppm respecto a la de la fosfina libre, señal que aumenta lentamente con el tiempo y que es atribuible sin ambigüedad al óxido de trifenilfosfina.

Paralelamente, tal y como puede observarse en la Figura V-4-8, el espectro de ^1H del complejo registrado previamente a la adición de fosfina contiene las señales del complejo, junto a las señales correspondientes a los grupos metilo del disolvente, que aparecen a 23.38 ppm, y del metanol (a 3.36 ppm), que procede, como ya hemos indicado anteriormente, del complejo sólido. La adición de trifenilfosfina provoca la aparición de las señales de ésta y las correspondientes al sulfuro de fosfina con desplazamientos químicos similares a los registrados en metanol que se hacen patentes a los pocos minutos de iniciada la reacción. Sin embargo, para tiempos de reacción del orden de varias horas aparecen nuevas señales consistentes en un multiplete centrado a 4.47 ppm y en un doblete centrado en 2.14 ppm, que atribuiremos,

respectivamente, a los grupos fenilo del óxido de fosfina y a sulfuro de metilo, $S(CH_3)_2$.

Toda vez que la formación de óxido de fosfina por reacción directa entre la fosfina y el dimetilsulfóxido podría considerarse descartada, una interpretación verosímil de estos resultados requiere suponer la participación del dimetilsulfóxido en una secuencia de reacciones de oxo- y sulfotransferencia de acuerdo con el esquema siguiente:

a) Reacción directa entre el complejo sulfosustituido y la fosfina:



b) Reacción del complejo reducido de Mo(IV) con el DMSO:



c) Reacción de oxotransferencia sobre la fosfina:



Sin embargo, este esquema plantea diferentes interrogantes: la naturaleza de las especies sulfodadoras y oxodadoras, la posibilidad de reacciones secundarias, la influencia de la formación de dímeros de Mo(V), como más inmediatos. En cualquier caso, queda abierta la posibilidad de intervención de estas especies complejas en ciclos de sulfotransferencia y oxotransferencia que afecten a sustratos orgánicos.

Figura V-4-7. Reacción entre la trifenilfosfina y el complejo sulfosustituido de molibdeno con TIDA en DMSO: espectros de RMN de fósforo registrados a diferentes tiempos de reacción.

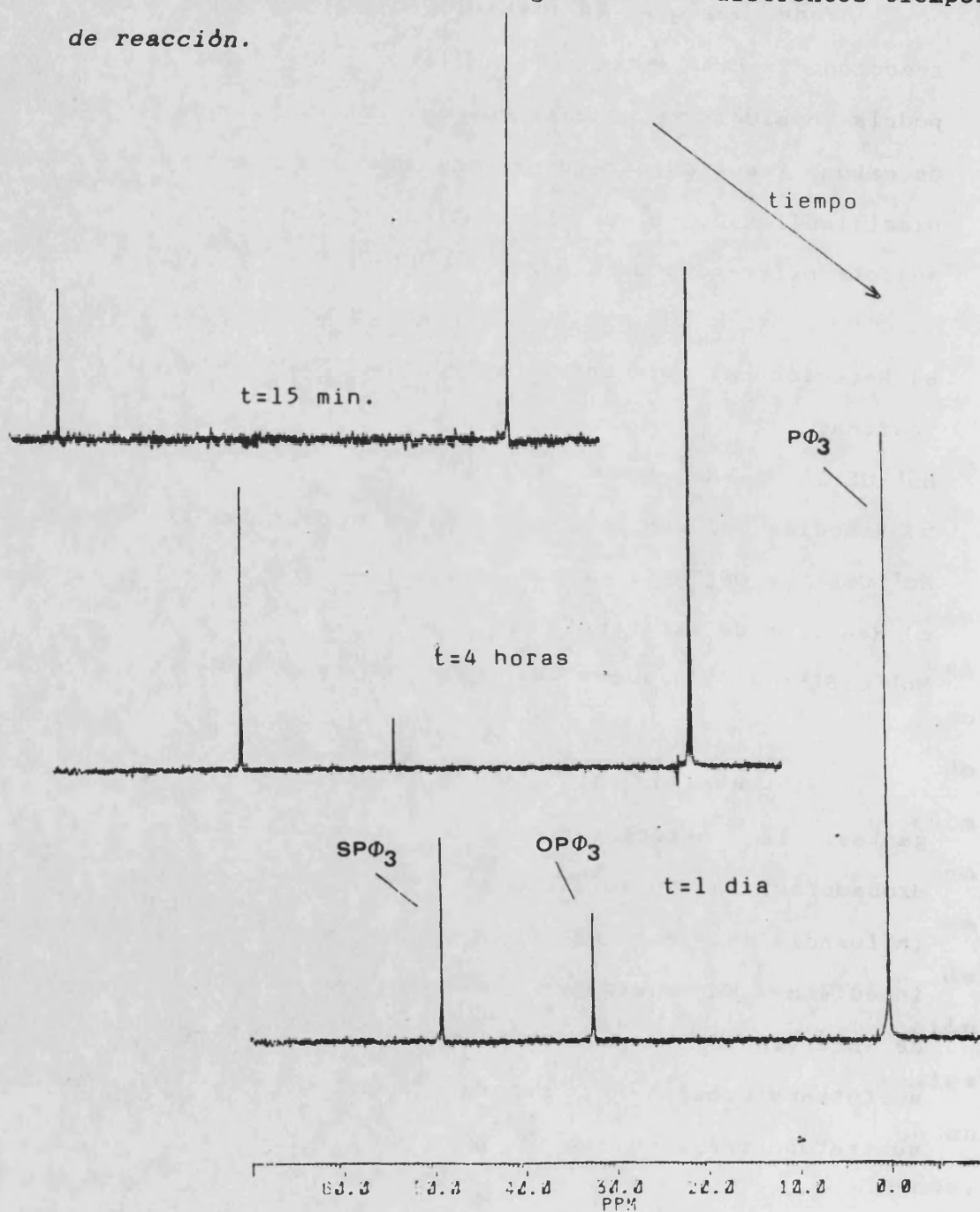
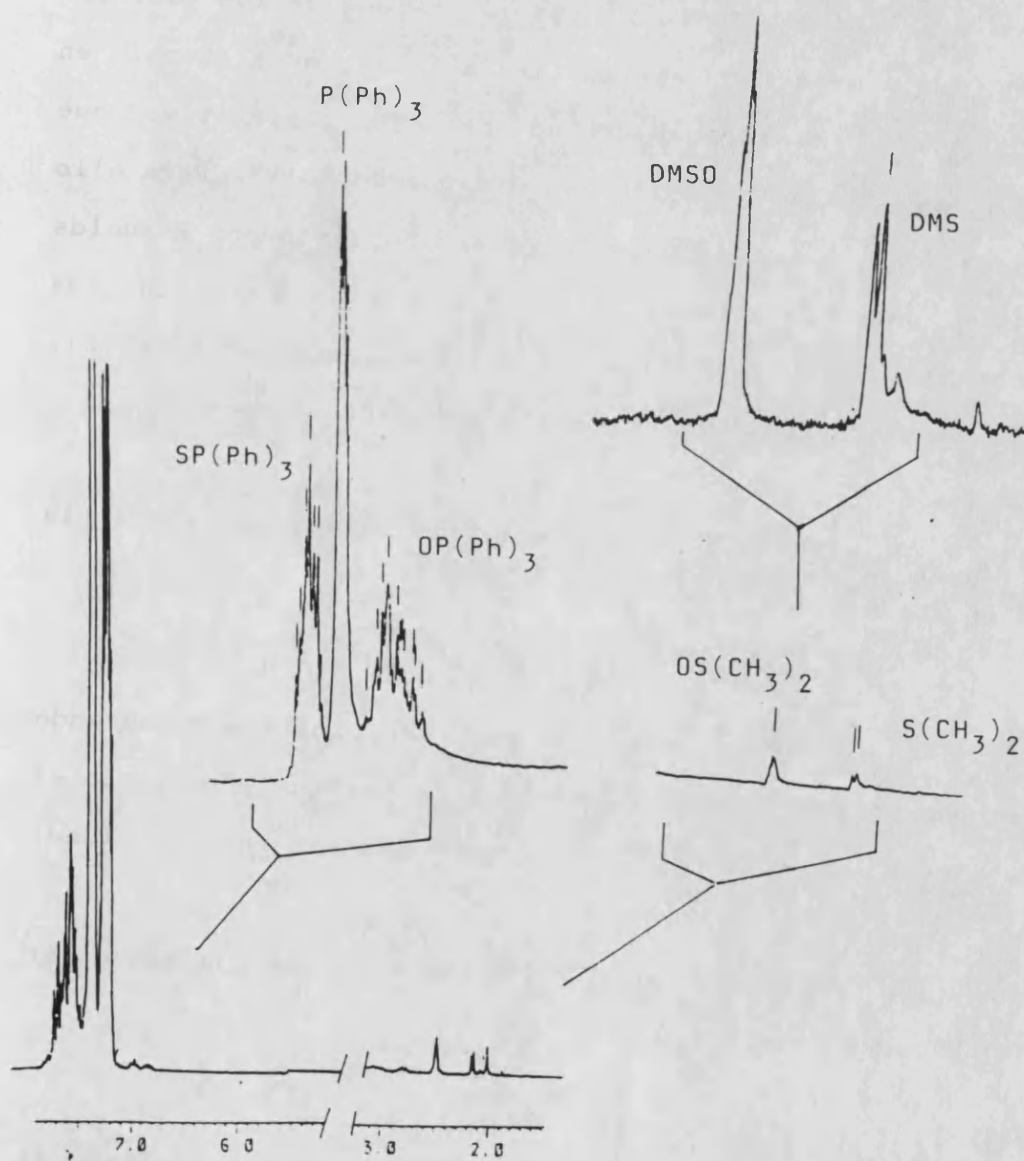


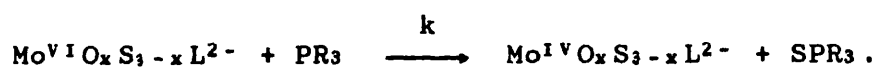
Figura V-4-8. Espectros de RMN de protón a diferentes tiempos en la reacción entre la trifenilfosfina y $\text{MoOS}_2(\text{TIDA})^{2-}$ en DMSO.



V-4-4. Estudio cinético ab initio de la reacción entre la trifenilfosfina y los derivados sulfosustituidos de los complejos de molibdeno con IDA y TIDA.

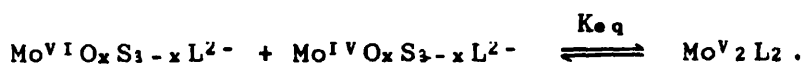
Aunque solamente con carácter de primera aproximación, puede ser de interés la contrastación de uno de los posibles modelos de reacción aplicables a nuestro sistema, en particular, la existencia de un proceso competitivo que atribuiremos a la formación de dímeros de Mo(V). Para ello hemos tomado un mecanismo análogo al propuesto por Reynolds et al. para la reacción de alquilfosfinas con los dioxocomplejos de Mo(VI) con alquilditiocarbamatos (152), que podemos esquematizar, adaptado a nuestro sistema como:

a) Reacción irreversible de sulfotransferencia entre la fosfina y el complejo:



Esta reacción podría seguir una cinética de segundo orden (de primer orden respecto a la fosfina y respecto al complejo de Mo(VI)), regida por una constante de velocidad, k.

b) Reacción reversible de formación del complejo dinuclear de Mo(V):



Esta reacción alcanzaría el equilibrio con rapidez, de forma que la especie o especies de Mo(V) serían responsables

del máximo de absorbancia registrado por espectrofotometría V-UV al comienzo de la reacción.

Con objeto de realizar una aproximación cuantitativa a la cinética de los procesos químicos en estudio, hemos realizado un desarrollo de las ecuaciones que gobiernan dicha cinética que simplifica, el ya mencionado de Reynolds et al. y que se encuentra expuesto en el Apéndice VI. En base a él, es posible obtener curvas teóricas absorbancia/tiempo susceptibles de ajuste a los datos experimentales.

Por supuesto, este estudio posee, necesariamente, un carácter de primera aproximación, por cuanto solamente una identificación inequívoca de las especies presentes en disolución permitirá un planteamiento riguroso de la cinética de reacción. Sin embargo, su realización puede ser de interés en orden a la aportación de datos acerca de la compatibilidad *ab initio* de los mecanismos propuestos para las reacciones de oxotransferencia ya comentadas.

Como dificultades añadidas, la previsible coexistencia de diferentes complejos sulfosustituidos, por un lado, y la dificultad en el establecimiento de la totalidad de los parámetros que se han introducido en el tratamiento teórico; así, consideraremos conocidos los coeficientes de extinción molar de las especies de Mo(VI), ϵ_6 , y Mo(IV), ϵ_4 , e introduciremos diferentes valores de la constante de velocidad, k , de la reacción de sulfotransferencia, de la constante de equilibrio, $K_{e,q}$, de la reacción de

dimerización, y el coeficiente de extinción molar, ϵ_5 , del complejo dinuclear de Mo(V).

Como ejemplo, podemos comparar las curvas teóricas absorbancia/tiempo representadas en la Figura V-4-9, correspondientes a una disolución 0.25 mM de complejo con diez veces de exceso de fosfina, tomando los valores $\epsilon_6=1700$, $\epsilon_4=2000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, e introduciendo diferentes ternas de valores de k , $K_{e,q}$, ϵ_5 .

Teniendo en cuenta las matizaciones anteriores, los resultados experimentales obtenidos para diferentes concentraciones de complejo y fosfina pueden ajustarse al modelo propuesto utilizando una misma terna de valores de k , $K_{e,q}$ y ϵ_5 , lo que confiere coherencia interna nuestro tratamiento. A título de ejemplo, la Tabla V-4-2 contiene los valores de la absorbancia a 360 nm de disoluciones 0.25 mM en $\text{Na}_2\text{MoOS}_2(\text{IDA})$ y 0.50 mM (a) y 5 mM (b) en $\text{P}(\text{Ph})_3$ como concentraciones formales iniciales en metanol, registrados a diferentes tiempos y que han sido gráficamente representados en la Figura V-4-10. Aún cuando el modelo propuesto requiere el empleo de grandes excesos de fosfina, proporciona ajustes moderadamente satisfactorios para los valores $k=2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{e,q}=5000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y $\epsilon_6=1700$, $\epsilon_4=2000$, $\epsilon_5=5000$ (todas en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$). Completando este tratamiento, en la Figura V-4-11 hemos representado el diagrama fracción molar/tiempo para las diferentes especies de molibdeno sobre la base de los anteriores valores de los parámetros k y $K_{e,q}$,

para una disolución 0.25 mM en complejo de Mo(VI) con diez veces de exceso de fosfina.

No obstante, es preciso insistir en que estos resultados son meramente orientativos puesto que un análisis plenamente fiable debe partir de la identificación de los productos finales e intermedios de reacción. Así las cosas, podemos afirmar la existencia de datos consistentes con la adopción de un esquema de reacción basado en la participación competitiva de las reacciones con la fosfina y de formación de dímeros de Mo(V), si bien un pronunciamiento definitivo al respecto al mecanismo detallado de estos procesos queda condicionado a ulteriores resultados. En este sentido, el presente trabajo representa una base sobre la que podemos establecer como prioridades de cara a futuras investigaciones:

- a) Optimización de los procedimientos de síntesis de derivados sulfosustituidos de los complejos de molibdeno.
- b) Extensión de estos procedimientos a otros tipos de ligandos.
- c) Identificación de los productos finales y eventuales productos intermedios en las reacciones de sulfotransferencia sobre fosfinas y análisis de la cinética de las mismas.
- d) Estudio de posibles reacciones de sulfotransferencia sobre otros sustratos orgánicos.

Figura V-4-9. Curvas teóricas absorbancia/tiempo calculadas para una disolución 0.25 mM de Mo(VI), tomando $K_{eq}=10^5$ y $\epsilon_6=1700$, $\epsilon_4=2000$ y $\epsilon_5=10000$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), para diferentes valores de la constante de velocidad, k . (a) $k=10$, (b) $k=5$, (c) $k=2$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

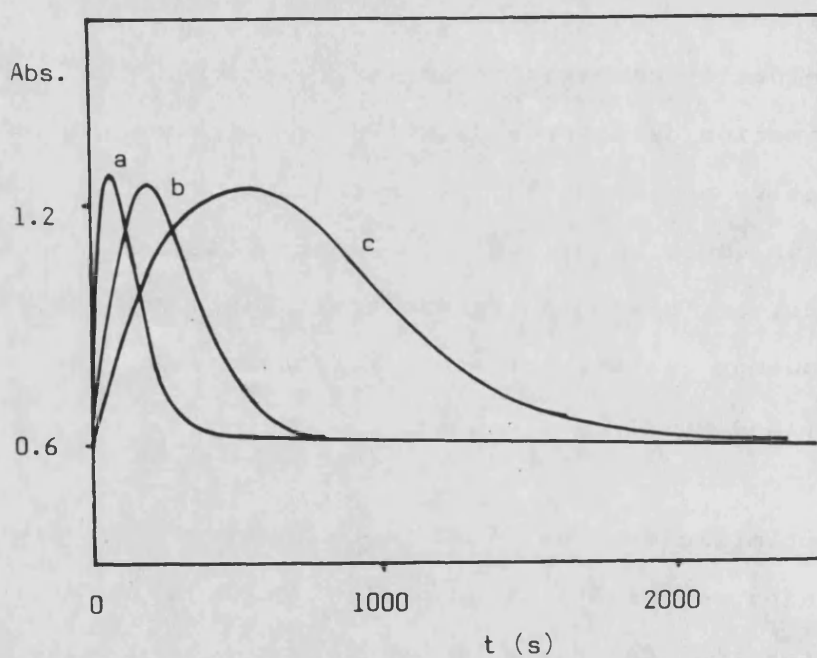


Tabla V-4-2. Variación de la absorbancia a 360 nm con el tiempo para disoluciones 0.25 mM en $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ y 0.50 mM (a) y 5.00 mM (b) en trifenilfosfina en metanol. temperatura 15 °C.

t (s)	A (a)	A (b)
120	0.607	0.668
240	0.642	0.681
360	0.647	0.652
480	0.639	0.640
600	0.633	0.632
900	0.625	0.620
1200	0.620	0.615
1500	0.614	0.610

Figura V-4-10. Datos experimentales correspondientes a la variación de absorbancia a 360 nm con el tiempo para la reacción entre la trfenilfosfina y los derivados sulfosustituídos de molibdeno-IDA en metanol. $\text{MoOS}_2(\text{IDA})^{2-}$ 0.25 mM; trifenilfosfina 0.50 mM (a) y 5.0 mM (b). Temperatura de operación, 15°C.

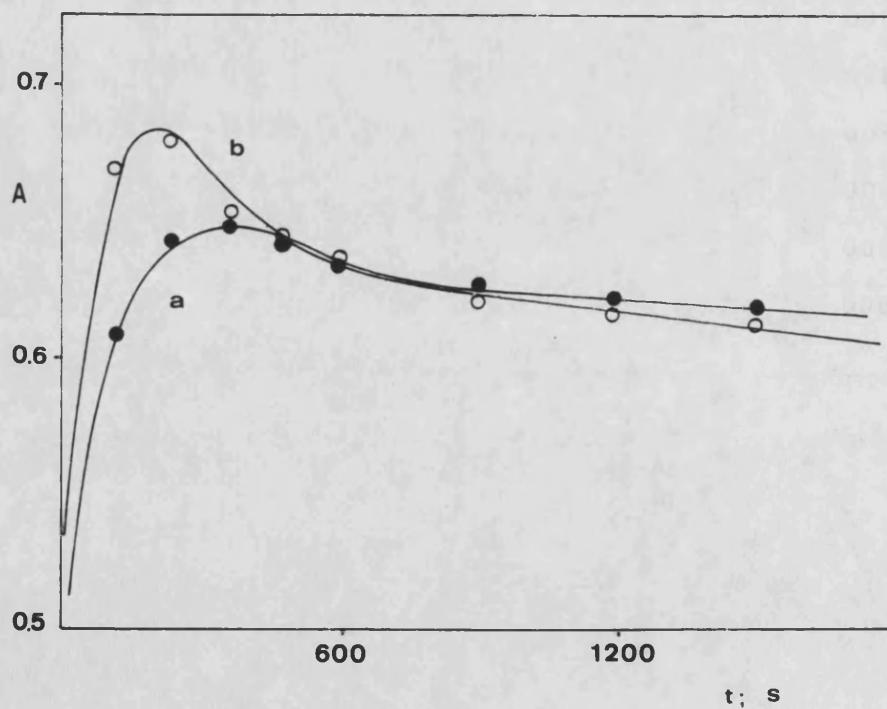
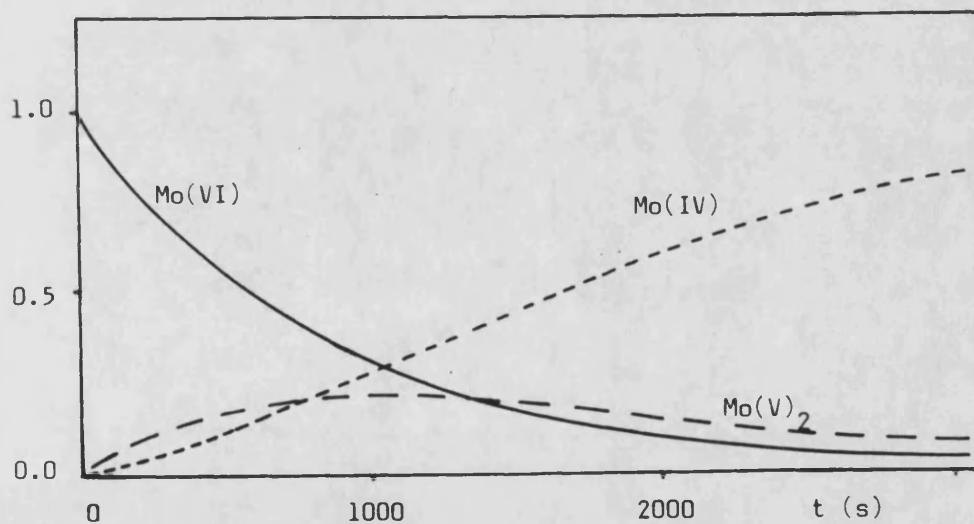


Figura V-4-11. Diagrama fracción molar de molibdeno/tiempo, calculada para la evolución de la reacción con la trifenilfosfina de los derivados sulfosustituídos de molibdeno con IDA y TIDA, según el modelo adaptado de Reynolds et al. sobre la base de una concentración inicial 0.25 mM en Mo(VI) y diez veces de exceso de fosfina. $k=2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $K_{\text{eq}}=10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



VI CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

1) El ácido aspártico (Asp) forma cuatro especies complejas de Mo(VI) en disolución acuosa en exceso de ligando, cuyos intervalos de estabilidad dependen del pH de la misma.

2) Los equilibrios de formación de los complejos de Mo(VI) con ácido aspártico pueden describirse según el esquema siguiente:

a) Para valores del pH superiores a 6.5 no se forman especies complejas, encontrándose en la disolución los iones molibdato (MoO_4^{2-}) y aspartato (HAsp^- y Asp^{2-}).

b) En la región entre pH 6.5 y pH 4.0 se forma un complejo monómero de estequiometría 1:1 metal:ligando cuya formación a partir de iones molibdato y aspartato (Asp^{2-}) requiere de la incorporación de dos protones.

c) Para valores del pH inferiores a 4 se forman sucesivamente tres especies complejas dimeras de estequiometría 2:2 metal:ligando cuya formación a partir de iones molibdato y aspartato requiere de 3, 3.5 y 4 moles de protones por mol de molibdeno, respectivamente. Los máximos concentración de cada una de estas especies se sitúan, respectivamente, a pH 3.5, 3.0 y 2.0.

3) Los complejos formados por el molibdeno con el ácido aspártico en disolución acuosa pueden formularse de acuerdo

con la atribución de diferentes unidades oxometálicas, mostrando un claro paralelismo con los complejos formados con ligandos polihidroxicarboxílicos.

a) El complejo monómero formado por el molibdeno con el ácido aspártico puede formularse como $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$, exhibiendo la unidad cis-trioxo, caracterizada por la presencia de tres grupos oxo terminales sobre el átomo de molibdeno.

b) El complejo dímero que alcanza su máxima concentración en torno a pH 3.5 puede formularse como $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Asp})_2^{2-}$, con presentación de un puente oxometálico sencillo Mo-O-Mo.

c) Los complejos dinucleares estables a pH más ácido pueden formularse respectivamente como $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{Asp})_2^-$ y $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{Asp})_2$, con un puente sencillo oxomolibdénico y grupos hidroxilo terminales o bien como $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{Asp})_2^-$ y $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{Asp})_2$, respectivamente con dobles puentes oxo-hidroxilo y oxo-oxo entre los centros metálicos.

4) Los registros ciclovoltamperométricos y polarográficos de las disoluciones acuosas de $\text{MoO}_3(\text{Asp})^{2-}$ muestran la existencia de dos procesos de reducción entre los que existe una reacción química intermedia. Ambos procesos poseen un perfil irreversible con valores de $\alpha.n_a$ en torno a 0.5, muestran control difusivo y exhiben potenciales de pico y media onda pH-dependientes.

5) El comportamiento electroquímico de la especie compleja $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{Asp}^{2-}$ sobre electrodo de mercurio pueden describirse mediante la sucesión de procesos siguientes:

a) Reducción bielectrónica irreversible acompañada de diprotonación a una especie monómera de $\text{Mo}(\text{IV})$. Este proceso puede describirse como sucesión de dos transferencias monoeléctricas consecutivas acompañadas de la transferencia de un protón que implicarían la formación de una especie monómera intermedia de $\text{Mo}(\text{V})$.

b) Reacción química entre la especie de $\text{Mo}(\text{IV})$ resultante del proceso electroquímico anterior y el complejo de $\text{Mo}(\text{VI})$ de partida con formación de un dímero de $\text{Mo}(\text{V})$.

c) Reducción de éste a una especie dímera de $\text{Mo}(\text{III})$ mediante un proceso tetraelectrónico irreversible acompañado de la transferencia de cuatro protones. Este proceso consiste previsiblemente en la sucesión de dos reducciones bielectrónicas acompañadas de diprotonación con formación de una especie intermedia de $\text{Mo}(\text{IV})$.

d) Los procesos de reoxidación están controlados cinéticamente, lo que es atribuible a la incidencia de reacciones previas de deprotonación.

6) Las especies mononucleares de $\text{Mo}(\text{V})$ y $\text{Mo}(\text{IV})$ pueden formularse como oxo-hidroxo-complejos $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OH})(\text{Asp})^{2-}$ y $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2(\text{Asp})^{2-}$, mientras que las especies dinucleares de $\text{Mo}(\text{V})$, $\text{Mo}(\text{IV})$ y $\text{Mo}(\text{III})$ pueden formularse como complejos con

puentes di- μ -oxo y grupos oxo-, hidrox- y aquo- terminales, de estequiometría $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{Asp})_2^{2-}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{Asp})_2^{2-}$ y $\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Asp})_2^{2-}$, respectivamente.

7) El molibdeno forma un complejo cis-trioxo de estequiometría 1:1 metal:ligando con el ácido 2-metilmercaptoetil-iminodiacético (TIDA), complejo que podemos formular como $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, siendo análogo estructuralmente a los formados con el ácido aspártico y el ácido iminodiacético, produciéndose la coordinación del metal por el átomo de nitrógeno y los dos grupos carboxilo del ligando.

8) La respuesta electroquímica de los complejos de molibdeno con los ácidos iminodiacético, $\text{MoO}_3(\text{IDA})^{2-}$ y 2-metilmercaptoetil-iminodiacético, $\text{MoO}_3(\text{TIDA})^{2-}$, sigue las pautas descritas para la especie homóloga formada con el ácido aspártico, teniendo lugar en dos etapas principales con formación de especies dinucleares estables de Mo(V) y Mo(III). Los valores de los potenciales de reducción, coeficientes de electrotransferencia y funciones corriente correspondientes a las diferentes etapas electroquímicas son prácticamente coincidentes para las tres especies, dentro del margen de error experimental.

9) La sustitución de grupos oxo por grupos tio en la esfera de coordinación de los complejos $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3\text{L}^{2-}$ (L=IDA, TIDA)

puede conseguirse por reacción con sulfuro de boro en disolución metanólica, dando lugar a la formación de especies de estequiometría $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_x\text{S}_3-x\text{L}^2-$ ($x=1,2$). Los datos obtenidos por espectroscopia de RMN de ^{95}Mo y ^{17}O confirman la coexistencia de especies con diferente grado de sulfosustitución exhibiendo desplazamientos químicos característicos.

10) De acuerdo con la evidencia suministrada por los espectros de RMN multinuclear, las especies $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_x\text{S}_3-x\text{L}^2-$ son fluxionales. En particular, los espectros de RMN de ^1H a bajas temperaturas confirman la existencia de diferentes especies con carácter fluxional.

11) La reducción electroquímica sobre electrodo de mercurio de los complejos sulfosustituídos de molibdeno con IDA y TIDA sigue las pautas generales descritas para los complejos trioxomolibdénicos correspondientes, si bien se hace patente una disminución en los potenciales de reducción y un aumento de la reversibilidad de la respuesta electroquímica. Como características básicas podemos citar:

a) En una primera etapa de reducción se origina previsiblemente una especie mononuclear de $\text{Mo}(\text{IV})$ a través de un proceso bielectrónico cuasi-reversible acompañado de diprotonación que podría describirse bien como reducción directa del complejo sulfosustituído, bien como reducción de

los productos resultantes de una reacción previa de sulfotransferencia al electrodo.

b) La especie o especies monómeras de Mo(IV) dan lugar a la formación de especies dimeras de Mo(V) por reacción con las especies de Mo(VI) de partida.

c) El registro ciclovoltagramétrico revela que las especies de Mo(V) experimentan una ulterior etapa de reducción que es sensible al grado de sulfosustitución del producto de partida y a la velocidad de barrido del ciclovoltagrama, lo que puede considerarse indicativo de la aparición de condicionantes cinéticos que determinan la formación de especies con diferente grado de sulfosustitución.

d) Las especies de Mo(V) sufren una reducción, acompañada de tetraprotonación, a especies dimeras de Mo(III) que, como aquellas, deben poseer puentes dobles di- μ -sulfo y μ -oxo-sulfo uniendo a los átomos de molibdeno.

e) Las especies de Mo(V) poseerían grupos oxo y/o sulfo terminales junto a los dobles puentes ditio- y oxo-tio-, pudiendo formularse como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{X}_4\text{L}_2^{2-}$. Por su parte, los dímeros de Mo(III) completarían su poliedro de coordinación con grupos aquo terminales, formulándose como $\text{Mo}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_2^{2-}$.

f) La sustitución de grupos oxo por grupos tio terminales en los complejos dinucleares de Mo(V) determina una disminución sensible en los potenciales de reducción, formándose,

previsiblemente especies semejantes de Mo(III) en ambos casos.

12) El análisis ciclovoltamperométrico de las disoluciones de las especies $\text{MoO}_x\text{S}_{3-x}\text{L}^{2-}$ tras adición de pequeñas cantidades de sulfuro de boro favorece la formación de complejos de Mo(V) con mayor grado de sulfosustitución, pudiendo formularse como $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{X}_4\text{L}_2^{2-}$, con grupos tio-terminales y un doble puente di- μ -tio.

13) Los registros ciclovoltamperométricos y polarográficos en medio metanólico y aquometanólico sobre electrodo de mercurio muestran una duplicación de los picos de reducción del orden de 60 mV, atribuible a la coexistencia de especies complejas con diferente grado de sulfosustitución, en particular, las especies de Mo(VI) de partida, formulables como $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{SL}^{2-}$ y $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}_2\text{L}^{2-}$.

14) Tomando como base las asignaciones estructurales anteriores la disminución de los potenciales de reducción asociada a la sustitución de grupos oxo por grupos tio en los entornos de coordinación del molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos sigue pautas paralelas a las observadas en otras series de complejos oxo-sulfo-molibdénicos. En particular podemos señalar:

a) La sustitución de un primer grupo sulfo dentro de un determinado patrón de estructura, esto es, terminal o puente, es determinante de una clara disminución en el potencial de reducción con respecto al de los oxocomplejos que formalmente son sus precursores.

b) Para los complejos de molibdeno con ligandos aminopolicarboxílicos en medio acuoso, estas diferencias son del orden de 300 mV tanto para la sustitución de grupos terminales sobre complejos mononucleares de Mo(VI) como para la sustitución de grupos puente en los complejos dinucleares de Mo(V) con doble puente entre los centros metálicos.

b) La incorporación de nuevos átomos de azufre determina una nueva disminución en los potenciales de reducción, pero esta disminución es considerablemente menor, siendo la debida a la disustitución en los casos comentados en el apartado anterior del orden de unos 50 mV con respecto a los derivados monosustituídos.

c) La previsible incorporación de grupos sulfo terminales a los derivados de Mo(V) con puentes sulfosustituídos produce una disminución adicional de mayor amplitud, situándose en torno a los 150 mV en los casos estudiados.

15) Las especies $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_x\text{S}_3-x\text{L}^{2-}$ reaccionan con la trifenilfosfina en disolución metanólica dando lugar a la formación de sulfuro de trifenilfosfina y previsiblemente a una especie monómera de Mo(IV). Los datos espectrofotométricos indican la existencia de una reacción

secundaria que previsiblemente consiste en la reacción del dicha especie con el complejo de partida dando lugar a un complejo dímero de Mo(V).

16) La reacción en dimetilsulfóxido entre los complejos sulfosustituidos de Mo(VI) con IDA y TIDA transcurre inicialmente con formación de sulfuro de fosfina, para dar lugar, para tiempos de reacción relativamente elevados, a la formación de óxido de trifenilfosfina y sulfuro de metilo, caracterizados por ^{31}P y ^1H RMN. La formación de estos productos puede considerarse indicativa de la participación del disolvente en reacciones de oxotransferencia.

17) La variación de absorbancia V-UV con el tiempo en la reacción entre las especies $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_x\text{S}_3-x\text{L}^{2-}$ y la trifenilfosfina así como la evolución temporal de las señales de ^{31}P RMN son compatibles *ab initio* con la proposición de un mecanismo de reacción consistente en la superposición de una reacción bimolecular irreversible entre la fosfina y el complejo de partida y una reacción que alcanza rápidamente el equilibrio entre los complejos de Mo(VI) y Mo(IV) para formar especies dimeras de Mo(V).

18) Las especies complejas $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}_2\text{L}^{2-}$ y sus derivadas pueden utilizarse como agentes de transferencia de grupos tio y grupos oxo entre sustratos tales como fosfinas, DMSO y

especies derivadas, lo que pone de manifiesto su interés como posibles modelos bioinorgánicos.



VI. BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) FRIEDEN, E. 1973. Adv. in Exper. Med. and Biol. 48, 4.
- (2) LEVY, J.; CAMPBELL, J.J.R.; BLACKBURN, T.H. 1973. Introductory Microbiology (Wiley, New York).
- (3) HEWITT, E.J. 1959. Biol. Rev. 34, 333.
- (4) UNDERWOOD, E.J. 1971. Trace Elements in Human and Animal Nutrition (Academic press, New York).
- (5) MUDD, S.H.; IRREVERRE, F.; LASTER, L. 1967. Science. 156, 1599.
- (6) TAYLOR, K.B. 1969. J. Biol. Chem. 244, 171.
- (7) EADY, R.R.; SMITH, B.E.; COOK, K.A.; POSTGATE, J.R. 1972. Biochem. J. 128, 655.
- (8) ISRAEL, D.W.; HOWARD, R.L.; EVANS, H.J.; RUSSELL, S.A. 1974. J. Biol. Chem. 249, 500.
- (9) FRIDOVICH, I.; HANDLER, P. 1962. J. Biol. Chem. 237, 916.
- (10) GARRETT, R.H.; NASON, A. 1969. J. Biol. Chem. 244, 2870.
- (11) MACGREGOR, C.H.; SCHNAITMAN, C.A.; NORMANSELL, D.E.; HODGINS, M.G. 1974. J. Biol. Chem. 249, 5321.
- (12) ENOCH, H.G.; LESTER, R.L. 1975. J. Biol. Chem. 250, 6693.
- (13) SMITH, S.T.; RAJAGOPALAN, K.V.; HANDLER, P. 1967. J. Biol. Chem. 242, 4108.
- (14) NELSON, C.A.; HANDLER, P. 1968. J. Biol. Chem. 243, 5368.

- (15) HART, L.I.; McGARTOLL, M.A.; CHAPMAN, H.R.; BRAY, R.C. 1970. *Biochem. J.* 116, 851.
- (16) RAJAGOPALAN, K.V.; FRIDOVICH, I.; HANDLER, P. 1962. *J. Biol. Chem.* 237, 922.
- (17) FELSTED, R.L.; CHU, A.E-Y.; CHAYKIN, S. 1973. *J. Biol. Chem.* 248, 2580.
- (18) COHEN, H.J.; FRIDOVICH, I. 1971. *J. Biol. Chem.* 246, 359.
- (19) COHEN, H.J.; FRIDOVICH, I.; RAJAGOPALAN, K.V. 1971. *J. Biol. Chem.* 246, 374.
- (20) HARDY, R.W.F.; BURNS, R.C.; PARSHALL, G.W. 1973. *Inorganic Biochemistry* (G.L. Eichhorn Ed.; Elsevier, Amsterdam).
- (21) MASSEY, V. 1973. *Iron-Sulfur Proteins* (W. Lovenberg Ed. Academic Press, New York).
- (22) METZLER, D.E. 1977. *Biochemistry* (Academic Press, New York).
- (23) JOHNSON, J.L.; WAND, W.R.; RAJAGOPALAN, K.V.; DURAN, M.; BEEMER, F.A.; WADMAN, S.K. 1980. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 77, 3715.
- (24) JOHNSON, J.L.; RAJAGOPALAN, K.V.; 1982. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 79, 6856.
- (25) NEWTON, W.E.; OTSUKA, S. Edit. 1980. *Molybdenum Chemistry of Biological Significance.* (Plenum Press. New York).
- (26) SYKES, A.G. Edit. 1983. *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms.* (Academic Press. New York).

- (27) NOTTON, B.A.; HEWITT, E.J. 1971. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* 44, 702.
- (28) NOTTON, B.A.; HEWITT, E.J. 1972. *Biochim. Biophys. Acta.* 275, 355.
- (29) JOHNSON, J.L.; COHEN, H.J.; RAJAGOPALAN, K.V. 1974. *J. Biol. Chem.* 249, 5046.
- (30) COTTON, F.A.; WILKINSON, G. 1972. *Advanced Inorganic Chemistry.* (Wiley. New York).
- (31) AVESTON, J.; ANACHER, E.W.; JOHNSON, J.S. 1964. *Inorg. Chem.* 3, 755.
- (32) MITCHELL, P.C.H. 1966. *Quart. Rev.* 20, 103.
- (33) HAIGHT, G.P.; BOSTON, D.R. 1974. *J. Less-Common Met.* 36, 95.
- (34) STIEFEL, I. 1977. *Progress in Inorg. Chem.* 22, 1.
- (35) KANEMAR, B.; PENAVIC, M. 1973. *Cryst. Struct. Commun.* 2, 41.
- (36) KOJII-PRODIC, B.; RUZIC-TOROS, Z.; GRDENIC, D.; GOLIC, L. 1974. *Acta Cryst.* B30, 300.
- (37) ATOMOVMIAN, L.O.; SOKOLOVA, Y.A. 1969. *Chem. Commun.* 649.
- (38) KOPWILLEN, A. 1972. *Acta Chem. Scand.* 26, 2941.
- (39) COTTON, F.A.; ELDER, R.C. 1964. *Inorg. Chem.* 3, 397.
- (40) COTTON, F.A.; MOREHOUSE, S.M.; WOOD, J.S. 1964. *Inorg. Chem.* 3, 1603.
- (41) BELTRAN, A.; CATURLA, F.; CERVILLA, A.; BELTRAN, J. 1981. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3277.

- (42) PORAI-KOSHITS, M.A.; ASLANOV, L.A.; IVANOVA, G.V.; POLYNOVA, T.N. 1968. *J. Struct. Chem.* 9, 475.
- (43) LARKING, I.; STONBERG, R. 1970. *Acta Chem. Scand.* 24, 2043.
- (44) KNOBLER, C.; PENFOLD, B.R.; ROBINSON, W.T.; WILKINS, C.J.; YONG, S.H. 1980. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 248.
- (45) KULA, R.J.; SAWYER, D.T.; CHAN, S.I.; FINLEY, C.M. 1963. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2930.
- (46) PARK, J.J.; GLICK, M.D.; HOARD, J.L. 1968. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 301.
- (47) MELBY, I.R. 1969. *Inorg. Chem.* 8, 1539.
- (48) RICARD, L.; ESTIENNE, J.; KARAGIANNIDIS, P.; TOLEDANO, P.; MITCHELL, A.; WEISS, R. 1974. *J. Coord. Chem.* 3, 277.
- (49) YAMAMOUCI, K.; YAMADA, S. 1974. *Inorg. Chim. Acta.* 9, 161.
- (50) HOBDAV, M.D.; SMITH, T.D. 1972. *Coord. Chem. Rev.* 9, 311.
- (51) CALLIGARIS, M.; MANZINI, G.; NARDIN, G.; RANDACCI, L. 1972. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 543.
- (52) COZEN, R.J.; MURRAY, K.S. 1972. *Austral. J. Chem.* 25, 911.
- (53) KAUL, B.B.; ENEMARK, J.H.; MERBS, S.L.; SPENCE, J.T. 1985. *J. Amer. Chem. Soc.* 107, 2885.
- (54) TOPICH, J. 1981. *Inorg. Chem.* 20, 3704.
- (55) TOPICH, J.; LYON, J.T. 1983. *Inorg. Chim. Acta.* 80, L41.
- (56) TOPICH, J.; LYON, J.T. 1984. *Polyhedr.* 3, 61.

- (57) PICKETT, C.; KUMAS, S.; VELLA, P.A.; ZUBIETA, J. 1982. *Inorg. Chem.* 21, 908.
- (58) DAHLSTROM, P.L.; DILWORTH, J.R.; SHULMAN, P.; ZUBIETA, J. 1982. *Inorg. Chem.* 21, 933.
- (59) BERG, J.M.; SPIRA, D.; WO, K.; McCORD, B.; LYE, R.; CO, M.S.; BELMONT, J.; BARNES, C.; KOSYDAR, K.; RAYBUCK, S.; HODGSON, K.O.; BRUCE, A.E.; CORBIN, J.L.; STIEFEL, E.I. 1984. *Inorg. Chim. Acta.* 90, 35.
- (60) ATOVMYAN, L.O.; DYACHENKO, O.A.; LOBKOVSKII, E.B. 1970. *Zh. Struct. Khim.* 11, 469.
- (61) BOORMAN, P.M.; GARNER, C.D. MABBS, F.E.; KING, J.T. 1974. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 469.
- (62) SCANE, J.G. 1967. *Acta Cryst.* 23, 85.
- (63) BLAKE, A.B.; COTTON, F.A.; WOOD, J.S. 1964. *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3024.
- (64) KNOX, J.R.; PROUT, C.K. 1969. *Acta Cryst.* B25, 2281.
- (65) GRIFFITH, W.P. 1969. *J. Chem. Soc. (A).* 211.
- (66) KAY, A.; MITCHELL, P.C.H. 1970. *J. Chem. Soc. (A).* 2421.
- (67) DELBAERE, L.T.J.; PROUT, C.K. 1971. *Chem. Commun.* 162.
- (68) BOK, L.D.C.; LEIPOLDT, J.G.; BASSON, S.S. 1970. *Acta Cryst.* B26, 684.
- (69) EDWARDS, A.J.; PEACOCK, A.J.; SAID, A. 1962. *J. Chem. Soc.* 4643.
- (70) HOARD, J.L.; HAMOR, T.A.; GLICK, M.D. 1968. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3177.

- (71) JOWITT, R.N.; MITCHELL, P.C.H. 1969. J. Chem. Soc. (A). 2631.
- (72) RASANAMI, T.; TAYLOR, R.S.; SYKES, A.G. 1975. J. Amer. Chem. Soc. 97, 5918,
- (73) ARDON, M.; PERNICK, A. 1973. J. Amer. Chem. Soc. 95, 6871.
- (74) ARDON, M.; PERNICK, A. 1974. Inorg. Chem. 13, 2275.
- (75) HARTMAN, H.; SCHMIDT, H.J. 1975. Z. Physik. Chem. Neue Folge. 11, 234.
- (76) SASAKI, Y.; SYKES, A.G. 1973. Chem. Commun. 767.
- (77) KLOUBEK, J.; PODLAHA, J. 1971. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2981.
- (78) MITCHELL, P.C.H.; SCARLE, R.D. 1972. J. Chem. Soc. 1809.
- (79) FIGGIS, B.M.; LEWIS, J.; MABBS, F.E. 1961. J. Chem. Soc. 3138.
- (80) LEWIS, J.; NYHOLM, R.S.; SMITH, P.W. 1961. J. Chem. Soc. 4590.
- (81) WHARTON, K.; OZO, J.F.; SYKES, A.G. 1975. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1526.
- (82) SASAKI, Y. 1977. Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1939.
- (83) CHAUDHURY, M. 1983. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 857.
- (84) HOWIE, J.K.; SAWYER, D.T. 1976. Inorg. Chem. 15, 1892.
- (85) HERRMANN, W.; WIEGHARDT, K. 1986. Polyhedr. 5, 513.
- (86) OTT, V.R.; SWIETER, D.S.; SCHULTZ, F.A. 1977. Inorg. Chem. 10, 2538.

- (87) SCHULTZ, F.A.; OTT, V.R.; ROLISON, D.S.; BRAVARD, D.C.; MCDONALD, J.W.; NEWTON, W.E. 1978. *Inorg. Chem.* 17, 1758.
- (88) RAJAGOPALAN, K.V.; HANDLER, P.; PALMER, G.; BEINERT, H. 1968. *J. Biol. Chem.* 243, 3784.
- (89) BURGMAYER, S.J.N.; STIEFEL, E.I. 1985. *J. Chem. Educ.* 62, 943.
- (90) SPENCE, J.T.; LEE, J.Y. 1965. *Inorg. Chem.* 4, 385.
- (91) BERZELIUS, J.J. 1826. *Pagg. Ann.* 3, 369.
- (92) GERNEZ, D. 1887. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 104, 783.
- (93) PECHARD, E. 1889. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 108, 1052.
- (94) BRITTON, H.T.S.; JACKSON, P. 1934. *J. Chem. Soc.* 1055.
- (95) DELSAL, J.L. 1938. *J. Chim. Phys.* 35, 356.
- (96) BAILLIE, M.J.; BROWN, D.H. 1961. *J. Chem. Soc.* 3, 3698.
- (97) CHALMERS, R.A.; SINCLAIR, A.G. 1967. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2065.
- (98) PETERSON, R.A. 1972. *Acta Chem. Scand.* 26, 4067.
- (99) BELTRAN, A.; CERVILLA, A.; CATURLA, F.; SEGURA, B. 1983. *Trans. Met. Chem.* 8, 222.
- (100) CERVILLA, A.; BELTRAN, A.; BELTRAN, J. 1979. *An. Quim.* 75, 191.
- (101) CERVILLA, A.; BELTRAN, A.; BELTRAN, J. 1979. *Can. J. Chem.* 57, 773.
- (102) CERVILLA, A.; BELTRAN, A.; BELTRAN, J. 1981. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1773.
- (103) BELTRAN, A.; CERVILLA, A.; CATURLA, F.; VILA, M.J. 1983. *Trans. Met. Chem.* 8, 324.

- (104) CERVILLA, A.; RAMIREZ, J.A.; LLOPIS, E. 1985. *Can. J. Chem.* 63, 1041.
- (105) KNOBLER, C.B.; WILSON, A.J.; HIDER, R.N.; JENSEN, I.W.; PENFOLD, B.R.; ROBINSON, W.T.; WILKINS, C.J. 1983. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1299.
- (106) BERG, J.E.; BRANDANGE, S.; LINDBLOM, L.; WERNER, P.E. 1977. *Acta Chem. Scand.* A31, 325.
- (107) LLOPIS, E. 1985. *Tesis Doctoral. Univ. de Valencia.*
- (108) CERVILLA, A.; RAMIREZ, J.A.; BELTRAN, A. 1983. *Trans. Met. Chem.* 8, 21.
- (109) LLOPIS, E.; RAMIREZ, J.A.; CERVILLA, A. 1986. *Polyhedr.* 5, 2069.
- (110) RAMIREZ, J.A. 1985. *Tesis Doctoral. Universidad de Valencia.*
- (111) CERVILLA, A.; RAMIREZ, J.A.; LLOPIS, E. 1986. *Trans. Met. Chem.* 11, 186 (1986).
- (112) RAMIREZ, J.A.; LLOPIS, E.; CERVILLA, A. 1986. *Inorg. Chim. Acta.* 125, 1.
- (113) CERVILLA, A.; LLOPIS, E. RAMIREZ, J.A. 1985. *Trans. Met. Chem.* 10, 405.
- (114) LLOPIS, E.; RAMIREZ, J.A.; CERVILLA, A. 1986. *Trans. Met. Chem.* 11, 489.
- (115) SCULLANE, M.I.; TAYLOR, R.D.; MINELLI, M.; SPENCE, J.T.; YAMAMOUCHI, K.; ENEMARK, J.H.; CHASTEEN, N.D. 1985. *J. Inorg. Biochem.* 23, 119.

- (116) CRAMER, S.P. 1984. Extended X-Ray Absorption Fine Structure. Koningsberg, D. y Prins, R. Edit. (Plenum Press. New York).
- (117) CRAMER, S.P.; GILLUM, W.O.; HODGSON, K.O.; MORTENSON, L.E.; STIEFEL, E.I.; CHISNELL, J.R.; BRILL, W.J.; SHAH, V.K. 1979. Inorg. Chem. 18, 3213.
- (118) CRAMER, S.P.; GILLUM, W.O.; HODGSON, K.O.; MORTENSON, L.E. STIEFEL, E.I.; CHISNELL, J.R.; BRILL, W.J.; SHAH, V.K. 1978. J. Amer. Chem. Soc. 100, 3814.
- (119) CRAMER, S.P.; GRAY, H.B.; RAJAGOPALAN, K.V. 1979. J. Amer. Chem. Soc. 101, 2772.
- (120) CRAMER, S.P.; WAHL, R.; RAJAGOPALAN, K.V. 1981. J. Amer. Chem. Soc. 103, 7721.
- (121) BORDAS, J.; BRAY, R.C.; GARNER, C.D.; GUTTERIDGE, S.; HASNAIN, S.S. 1980. Biochem. J. 191, 499.
- (122) CRAMER, S.P.; SOLOMONSON, L.P.; ADAMS, M.W.W.; MORTENSON, L.E. 1984. J. Amer. Chem. Soc. 106, 1467.
- (123) CRAMER, S.P.; LIU, C.L.; MORTENSON, L.E.; SPENCE, J.T.; LIU, S.M.; YAMAMOTO, I.; LJUNGDAHL, G. 1985. J. Inorg. Biochem. 23, 119.
- (124) HAWKES, T.R.; BRAY, R.C. 1984. Biochem. J. 222, 587.
- (125) NASON, A. 1963. The Enzymes, vol. 7. P.D. Boyer; Lardy, H.; Myrback, K. Edit. (Academic Press, New York).
- (126) BRAY, R.C. 1980. en Molybdenum Chemistry of Biological Significance Newton, W.E.; Osuka, S. Edit. (Plenum Press, New York).

- (127) SPENCE, J.T.; BARBER, M.J.; SIEGEL, L.M. 1982. Biochem. 21, 1656.
- (128) GUTTERIDGE, S.; BRAY, R.C. 1984. en Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes. Coughlan, M.P. Edit. (Pergamon Press.).
- (129) METZLER, D.E. 1977. Biochemistry. (Academic Press, New York).
- (130) MERIWETHER, L.S.; MARZLUFF, W.F.; HODGSON, W.G. 1966. Nature. 212, 465.
- (131) HUANG, T.; HAIGHT, G.P. 1970. J. Am. Chem. Soc. 92, 2336.
- (132) WERNER, D.; RUSSELL, S.A.; EVANS, H.J. 1973. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 70, 339.
- (133) DENISOV, N.T.; SHUVALOV, V.F.; SHUVALOVA, N.I.; SHILOVA, A.K.; SHILOV, A.E. 1970. Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 195, 879.
- (134) DENISOV, N.T.; TEREKHINA, G.G.; SHUVALOVA, N.I.; SHILOV, A.E. 1973. Kinet. and Catal. 14, 819.
- (135) WILLIAMS, R.J.P.; WENTWORTH, R.A.D. 1973. Proc. Climax First Inter. Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum Mitchell, P.K.H. Edit. (Climax Molybdenum Co).
- (136) BERG, J.M.; HODGSON, K.O.; CRAMER, S.P.; CORBIN, J.L.; ELSBERRY, A.; PARIYADATH, N.; STIEFEL, E.I. 1979. J. Amer. Chem. Soc. 101, 2774.
- (137) GUTTERIDGE, S.; TANNER, S.J.; BRAY, R.C. 1978. Biochem. J. 175 869 y 887.
- (138) BERG, J.M.; HODGSON, K.O. 1980. Inorg. Chem. 19, 2180.

- (139) MOORE, F.W.; LARSON, M.L. 1967. *Inorg. Chem.* 6, 998.
- (140) JOWITT, R.N.; MITCHELL, P.C.H. 1970. *J. Chem. Soc. (A)*, 1702.
- (141) NEWTON, W.E.; CORBIN, J.C.; BRAVARD, D.C.; SEARLES, J.E.; McDONALD, J.W. 1979. *Inorg. Chem.* 18, 1621.
- (142) McDONALD, D.B.; SCHULMAN, J.I. 1975. *Anal. Chem.* 47, 2023.
- (143) MATTA, E.A.; WENTWORTH, R.A.D. 1979. *Inorg. Chem.* 18, 524.
- (144) TANAKA, K.; HONJO, M.; TANAKA, T. 1984. *Inorg. Chem.* 24, 2662.
- (145) NEWTON, W.E.; McDONALD, J.W.; CORBIN, J.C.; RICARD, L.; WEISS, R. 1980. *Inorg. Chem.* 19, 1997.
- (146) DEHAYES, L.J.; FAULKNER, H.C.; DOUB, W.H.; SAWYER, D.T. 1975. *Inorg. Chem.* 14, 2110.
- (147) STIEFEL, E.I.; MILLER, K.F.; BRUCE, A.E.; CORBIN, J.L.; BERG, J.M.; HODGSON, K.O. 1980. *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 3624.
- (148) BERG, J.M.; SPIRA, D.J.; HODGSON, K.O.; BRUCE, A.E.; MILLER, K.F.; CORBIN, J.L.; STIEFEL, E.I. 1984. *Inorg. Chem.* 23, 3412.
- (149) BARRAL, R.; BOCARD, C.; SEREE DE ROCH, I.; SAJUS, L. 1972. *Tetrahedron Lett.* 1693.
- (150) DURANT, R.; GARNER, C.D.; HYDE, M.R.; MABBS, F.E. 1977. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 955.

- (151) DURANT, R.; GARNER, C.D.; HYDE, M.R.; MABBS, F.E.; PARSONS, J.R.; RICHENS, D. 1977. *J. Less-Common Met.* 54, 459.
- (152) REYNOLDS, M.; BERG, J.M.; HOLM, R.H. 1984. *Inorg. Chem.* 23, 3057.
- (153) BERG, J.M.; HOLM, R.H. 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3035.
- (154) BERG, J.M.; HOLM, R.H. 1985. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 925.
- (155) CARADONNA, J.P.; REDDY, P.R.; HOLM, R.H. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 2139.
- (156) SPIVACK, B.; GAUGHAN, A.P.; DORI, Z. 1971. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5266.
- (157) SPIVACK, B.; DORI, Z. 1973. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1173.
- (158) BROWN, D.H.; JEFFREYS, J.A.D. 1973. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 732.
- (159) DIRAND, J.; RICARD, L.; WEISS, R. 1975. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11, 661.
- (160) DIRAND, J.; RICARD, L.; WEISS, R. 1976. *Inorg. Chim. Acta.* 18, L21.
- (161) DREW, M.G.B.; KAY, J. 1971. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1851.
- (162) SPIVACK, B.; DORI, Z.; STIEFEL, E.I. 1975. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11, 501.
- (163) STEVENSON, D.L.; DAHL, L.F. 1967. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3721.

- (164) LOZANO, R.; ROMAN, J.; ALARCON, E.; DOADRIO, A.L.; DOADRIO, A. 1983. An. Quim. 79, 187 y 195.
- (165) HOFER, E.; HOLZBACH, W.; WIEGHARDT, K. 1981. Angew. Chem. 20, 282.
- (166) WIEGHARDT, K.; HAHN, M.; WEISS, J. SWIVIDOFF, W. 1982. Z. Anorg. Allg. Chem. 492, 164.
- (167) SPENCE, J.T.; CHANG, H.H.Y. 1963. Inorg. Chem. 2, 319.
- (168) KULA, R.J. 1967. Anal. Chem. 38, 1171.
- (169) KULA, R.J.; RABENSTEIN, D.L. 1966. Anal. Chem. 38, 1934.
- (170) KULA, R.J. 1966. Anal. Chem. 38, 1382.
- (171) MILLER, K.F.; WENTWORTH, R.A.D. 1978. Inorg. Chem. 17, 2769.
- (172) CHAN, S.I.; KULA, R.J.; SAWYER, D.T. 1964. J. Am. Chem. Soc. 86, 377.
- (173) PEC SOCK, R.L.; JUVET, R.S. 1953. J. Am. Chem. Soc. 75, 1202.
- (174) BUTCHER R.J.; POWELL, H.K.; WILKINS, C.J. YONG, S.H. 1976. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 356.
- (175) SAWYER, D.T.; MCKINNIE, J.M. 1960. J. Am. Chem. Soc. 84, 4191.
- (176) FREEMAN, M.A.; VAN DER VAART, D.R.; SCHULTZ, F.A.; REILLEY, C.N. 1981. J. Coord. Chem. 11, 81.
- (177) KULA, R.J. 1966. Anal. Chem. 38, 1581.
- (178) LAGRANGE, J.; LAGRANGE, P.; ZARE, K. 1978. Bull. Soc. Chim. Fr. 1-2, 7.

- (179) ZARE, K.; LAGRANGE, P.; LAGRANGE, J. 1979. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1372.
- (180) FREEMAN, M.A.; SCHULTZ, F.A.; REILLEY, C.N. 1982. Inorg. Chem. 21, 567.
- (181) HAYNES, L.V.; SAWYER, D.T. 1967. Inorg. Chem. 6, 2146.
- (182) MITCHELL, P.C.H.; WILLIAMS, R.J.P. 1962. J. Chem. Soc. 4570.
- (183) BLACKMER, G.L.; JOHNSON, K.J.; ROBERTS, R.L. 1976. Inorg. Chem. 15, 596.
- (184) BROWN, D.H.; MACPHERSON, J. 1972. J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1705.
- (185) SINGH, M.K.; SRIVASTAVA, M.N. 1972. J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2081.
- (186) RABENSTEIN, D.L.; GREENBERG, M.S.; SAETRE, R. 1977. Inorg. Chem. 16, 1241.
- (187) AZEVEDO, M.D.; GOMES, R.; VILHENA, M.T. 1973. Rev. Port. Quim. 15, 35.
- (188) BUTCHER, R.J.; POWELL, H.K.J.; WILKINS, C.J.; YONG, S.H. 1976. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 356.
- (189) CAVALEIRO, A.M.V.; PEDROSA DE JESUS, J.D.; GIL, V.M.S.; GILLARD, R.D.; WILLIAMS, P.A. 1982. Trans. met. Chem. 7, 75.
- (190) BIEDERMANN, G.; SILLEN, L.K. 1953. Ark. Kemi. 5, 425.
- (191) JOHANSSON, L. 1975. Acta Chem. Scand. A29, 365.
- (192) ROSSOTTI, F.J.C.; ROSSOTTI, H. 1961. The Determination of Stability Constants. (McGraw-Hill. New York).

- (193) ROSSOTTI, F.J.C.; ROSSOTTI, H.S. 1965. J. Chem. Educ. 42, 375.
- (194) GUENTHER, W.B. 1975. Chemical equilibrium. (Plenum Press, New York).
- (195) PEHRSSON, L.; INGAM, F.; JOHANSSON, A. 1976. Talanta. 23, 769.
- (196) BIANCHI, A.; BOLOGNI, L.; DAPPORTO, P.; MICHELONI, M.; PAOLETTI, P. 1984. Inorg. Chem. 23, 1201.
- (197) GANS, P.; SABATINI, A.; VACCA, A. 1985. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1195.
- (198) GANS, P.; SABATINI, A.; VACCA, A. 1983. Inorg. Chim. Acta. 79, 219.
- (199) SABATINI, A.; VACCA, A.; GANS, P. 1974. Talanta. 21, 53.
- (200) MARQUARDT, D.W. 1959. Chem. Eng. Progr. 55, 65.
- (201) MARQUARDT, D.W. 1962. IBM Share Program. 1428.
- (202) HARTLEY, H.O. 1961. Technometrics. 3, 269.
- (203) DEMIDOVICH, B.P.; MARON, I.A. 1985. Cálculo numérico fundamental (Paraninfo, Madrid).
- (204) CASTELLO, M. 1989. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia.
- (205) NAGYPAL, A.; GERGELY, F.; FARKAS, F. 1974. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 699.
- (206) NAGYPAL, A.; GERGELY, F.; FARKAS, F. 1974. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 82, 43.
- (207) CRUYWAGEN, J.J.; ROWER, E.F.C.H.; 1975. Inorg. Chem. 14, 3136.

- (208) SASAKI, Y.; SILLEN, L.G. 1964. Acta Chem. Scand. 18, 1014.
- (209) SASAKI, Y.; SILLEN, L.G. 1968. Ark. Khemi. 29, 253.
- (210) AVESTON, J.; ANACKER, E.W.; JOHNSON, J.S. 1964. Inorg. Chem. 3, 735.
- (211) BALDWIN, W.G.; WIERE, G. 1969. Ark. Khemi. 31, 419.
- (212) SILLEN, L.G. 1968. Pure Appl. Chem. 17, 55.
- (213) DAY, V.W.; FREDRICH, M.F.; KLEMPERER, W.G.; SHUM, W. 1977. J. Am. Chem. Soc. 99, 6146.
- (214) SCHWING, J.P. 1964. J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol. 61, 508.
- (215) CRUYWAGEN, J.J. 1980. Inorg. Chem. 19, 552.
- (216) BENCINI, A.; BIANCHI, A.; GARCIA-ESPAÑA, E.; GIUSTI, M.; MANGANI, S.; MICHELONI, M.; ORIOLI, P. PAOLETTI, P. 1987. Inorg. Chem. 26, 1243.
- (217) BENCINI, A.; BIANCHI, A.; GARCIA-ESPAÑA, E.; MICHELONI, M.; PAOLETTI, P. 1988. Inorg. Chem. 27, 176.
- (218) BENCINI, A.; BIANCHI, A.; GARCIA-ESPAÑA, E.; MANGANI, S.; MICHELONI, M.; ORIOLI, P. PAOLETTI, P. 1988. Inorg. Chem. 27, 1104.
- (219) BELTRAN, A.; RAMIREZ, J.A. 1983. Can. J. Chem. 61, 1100.
- (220) BELTRAN, A.; BELTRAN, D.; CERVILLA, A.; RAMIREZ, J.A. 1983. Talanta. 30, 124.
- (221) JOB, P. 1928. Ann. Chim. 9, 113.
- (222) YOE, J.H.; JONES, A.L. 1944. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 11.

- (223) ASMUS, E. 1960. Z. Anal. Chem. 178, 104.
- (224) KLAUSEN, K.S.; LANGMYHR, F.J. 1964. Anal. Chim. Acta. 36, 383.
- (225) THOMSON, J.A.; ATKINSON, G.F. 1969. Anal. Chim. Acta. 47, 380.
- (226) VIOSSAT, B. 1972. Rev. Chim. Min. 9, 737.
- (227) PEC SOCK, R.L.; SAWYER, D.T. 1956. J. Am. Chem. Soc. 78, 5496.
- (228) DEGUEN, C.; LAMACHE, M. 1974. Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 2387.
- (229) OGURA, K.; ENAKA, Y. 1978. Electrochim. Acta. 23, 767.
- (230) OTT, V.R.; SHULTZ, F.A. 1973. J. Electroanal. Chem. 59, 47.
- (231) OTT, V.R.; SCHULTZ, F.A. 1975. J. Electroanal. Chem. 61, 81.
- (232) GUIBE, L.; SOUCHAY, P. 1957. J. Chi. Phys. 54, 684.
- (233) WITTICK, J.J.; RECHNITZ, G.A. 1965. Anal. Chem. 37, 816.
- (234) LAMACHE-DUHAMEAUX, M.; CADIOT, M.; SOUCHAY, P. 1968. J. Chim. Phys. 65, 1921.
- (235) CHALILPOYIL, P.; ANSON, F. 1978. Inorg. Chem. 17, 2419.
- (236) SCHULTZ, F.A.; SAWYER, D.T. 1968. J. Electroanal. Chem. 17, 207.
- (237) HAIGHT, G.P. 1962. J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 673.
- (238) ZAHNOW, E.W.; ROBINSON, R.J. 1962. J. Electroanal. Chem. 3, 263.

- (239) WOLTER, M.; WOLF, D.O.; VON STACKELBERG, M. 1969. J. Electroanal. Chem. 22, 221.
- (240) HULL, M.N. 1974. Electroanal. Chem. Interf. Chem. 51, 57.
- (241) ISBELL, A.F.; SAWYER, D.T. 1971. Inorg. Chem. 10, 2449.
- (242) TAYLOR, R.D.; STREET, J.P.; MINELLI, M.; SPENCE, J.T. 1978. Inorg. Chem. 17, 3207.
- (243) SPENCE, J.T.; MINELLI, M.; KRONEK, P. 1980. J. Am. Chem. Soc. 102, 4538.
- (244) BOYD, I.W.; SPENCE, J.T. 1982. Inorg. Chem. 21, 1602.
- (245) LEDON, H.; VARESCOU, F.; MALINSKI, T.; KADISH, K.M. 1984. Inorg. Chem. 23, 263.
- (246) CHARNEY, L.M.; SCHULTZ, F.A. 1980. Inorg. Chem. 19, 1527.
- (247) CHARNEY, L.M.; FINKLEA, H.O.; SCHULTZ, F.A. 1982. Inorg. Chem. 21, 549.
- (248) WEBER, J.; KOUTECKY, J. 1955. Coll. Czech. Chem. Comm. 20, 980.
- (249) BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. 1982. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. (John Wiley, New York-Toronto).
- (250) NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. 1964. Anal. Chem. 36, 706.
- (251) DELAHAY, P. 1953. J. Am. Chem. Soc. 75, 1190.
- (252) MATSUDA, H.; AYABE, Y. 1957. Z. Elektrochem. 61, 489.
- (253) KIVALO, P.; OLDHAM, K.B.; LAITINEN, H.A. 1953. J. Am. Chem. Soc. 75, 4148.

- (254) MEITES, L.; ISRAEL, Y. 1961. J. Am. Chem. Soc. 83, 4903.
- (255) DELAHAY, P. 1951. J. Am. Chem. Soc. 73, 4844.
- (256) DELAHAY, P.; STRASSNER, J.E. 1951. J. Am. Chem. Soc. 73, 5219.
- (257) HEYROVSKY, J.; KUTA, J. 1966. Principles of Polarography. (Academic Press, New York).
- (258) KOLTHOFF, I.M.; LINGANE, J.J. 1946. Polarography. (Interscience, New York).
- (259) MAIRANOVSKII, S.G. 1968. Catalytic and Kinetic Waves in Polarography. (Interscience, New York).
- (260) BROWN, D.H.; PERKINS, P.G.; STEWART, J.J. 1972. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1105.
- (261) BROWN, D.H.; PERKINS, P.G. 1975. Rev. Roum. Chim. 20, 515.
- (262) PAFFETT, M.T.; ANSON, F.C. 1983. Inorg. Chem. 22, 1347.
- (263) PAFFETT, M.T.; ANSON, F.C. 1984. Inorg. Chem. 23, 1996.
- (264) SAVEANT, J.M.; VIANELLO, 1967. Electrochim. Acta. 12, 1545.
- (265) SAVEANT, J.M. 1967. Electrochim. Acta. 12, 999.
- (266) NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. 1965. Anal. Chem. 37, 178.
- MASTRAGOSTINO, M.; NADJO, L.; SAVEANT, J.M. 1968. Electrochim. Acta. 13, 721.
- (267) MASTRAGOSTINO, M.; SAVEANT, J.M. 1968. Electrochim. Acta. 13, 751.

- (268) NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. 1965. Anal. Chem. 37, 190.
- (269) HAWLEY, M.D.; FELDBERG, S.W. 1966. J. Phys. Chem. 70, 3459.
- (270) ADAMS, R.N.; HAWLEY, M.D.; FELDBERG, S.W. 1967. J. Phys. Chem. 71, 851.
- (271) TESTA, A.C.; REINMUTH, W.H. 1961. Anal. Chem. 33, 1320.
- (272) TESTA, A.C.; REINMUTH, W.H. 1961. J. Am. Chem. Soc. 83, 784.
- (273) MURMANN, R.K. 1980. Inorg. Chem. 19, 1765.
- (274) MORRIS, L.R.; MOCK, R.A.; MARSHALL, C.A.; HOWE, J.H. 1959. J. Am. Chem. Soc. 82, 377.
- (275) KATZ, T.J.; REINMUTH, W.H. SMITH, D.E. 1962. J. Am. Chem. Soc. 84, 802.
- (276) STRAUSS, H.L.; KATZ, T.J.; FRAENKEL, G.K. 1963. J. Am. Chem. Soc. 85, 2360.
- (277) ALLENDOERFER, R.D.; RIEGER, P.H. 1965. J. Am. Chem. Soc. 87, 2336.
- (278) HEADRIDGE, J.B. 1969. Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists. (Academic Press, London).
- (279) BOCKRIS, J.M.; REDDY, A.K.N. 1972. Modern Electrochemistry. (Plenum Press, New York).
- (280) RAJAN, O.A.; CHAKRAVORTY, A. 1979. Inorg. Chim. Acta. 37, L503.
- (281) RAJAN, O.A.; CHAKRAVORTY, A. 1981. Inorg. Chem. 20, 660.
- (282) BOYD, I.W.; SPENCE, J.T. 1982. Inorg. Chem. 21, 1602.

- (283) VINCENT, S.P. 1977. *Biochem. J.* 177, 757.
- (284) CRAMER, S.P.; GRAY, H.B.; SCOTT, N.S.; BARBER, N.I.; RAJAGOPALAN, K.V. 1980. *Molybdenum Chemistry of Biological Significance*. 1980. Newton, W.E.; Otsuka, S. Edit. (Plenum Press, New York).
- (285) CAMMACK, R.; BARBER, M.J.; BRAY, R.C. 1976. *Biochem. J.* 157, 469.
- (286) BRISTOW, S.; COLLISON, D.; GARNER, C.D.; CLEGG, W. 1983. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2495.
- (287) BRISTOW, GARNER, C.D.; PICKETT, C.J. 1984. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1617.
- (288) GHELLER, S.F.; GAZZANN, P.A.; MASTERS, A.F.; BROWNLEE, R.T.C.; O'CONNOR, M.J.; WEDD, A.G. 1981. *Inorg. Chim. Acta.* 54, L131.
- (289) CHRISTENSEN, K.A.; MILLER, P.E.; MINNELLI, M.R.; ROCKWAY, T.W.; ENEMARK, J.H. 1981. *Inorg. Chim. Acta.* 56, L27.
- (290) GAGNE, R.R.; KOVAL, C.A.; LISENSKY, G.C. 1979. *Inorg. Chem.* 19, 2854.
- (291) SZTERENBERG, L.; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B. 1983. *Inorg. Chim. Acta.* 79, 221.
- (292) YOU, J.; WU, D.; LIU, H. 1986. *Polyhedr.* 5, 535.
- (293) PRATT, D.E.; LAURIE, S.H.; DAHM, R.H. 1987. *Inorg. Chim. Acta.* 135, L21.
- (294) CALLAHAN, K.P.; DURAND, P.J. RIEGEN, P.H. 1980. *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* 75.

- (295) CALLAHAN, K.P.; DURAND, P.J. 1980. *Inorg. Chem.* 19, 3211.
- (296) SATO, M.; MILLER, K.M.; ENEMARK, J.H.; STROUSE, C.E.; CALLAHAN, K.P. 1981. *Inorg. Chem.* 20, 3571.
- (297) MULLER, A.; DORNFELD, H.; SCHULZE, H.; SHARMA, R.C. 1980. *Anorg. Allg. Chem.* 468, 193.
- (298) MULLER, A.; DIEMANN, E.; JOSTES, R.; BOGGE, H. 1981. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 20, 934.
- (299) MULLER, A. 1986. *Polyhedr.* 5, 323.
- (300) HARMER, M.A.; SYKES, A.G. 1980. *Inorg. Chem.* 19, 2881.
- (301) MCDONALD, J.W.; FRIESEN, G.D.; ROSENHEIM, L.D.; NEWTON, W.E. 1983. *Inorg. Chim. Acta.* 72, 205.
- (302) NAGARAJA, K.S.; UDUPA, M.R. 1985. *Polyhedr.* 4, 649.
- (303) MINELLI, M.; ENEMARK, J.H. 1985. *Coord. Chem. Rev.* 68, 169.
- (304) MINELLI, M.; ENEMARK, J.H. 1983. *Inorg. Chem.* 22, 3952.
- (305) MILLER, F.; WENTWORTH, R.A.D. 1979. *Inorg. Chem.* 18, 984.
- (306) MITCHELL, P.C.H.; SCARLE, R.J. 1975. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2552.
- (307) MCDONALD, D.B.; SHULMAN, J.I. 1975. *Anal. Chem.* 47, 2023.
- (308) SPEIER, G. 1979. *Inorg. Chim. Acta.* 32, 139.
- (309) DELI, J.; SPEIER, G. 1981. *Trans. Met. Chem.* 6, 227.
- (310) CHEN, G.J.J.; MCDONALD, J.W.; NEWTON, W.E. 1976. *Inorg. Chem.* 15, 2612.

- (311) HAIGHT, G.P.; MOHILNER, P.; KATZ, A. 1962. *Acta Chem. Scand.* 16, 221.
- (312) HAIGHT, G.P.; ALFRED, K. 1962. *Acta Chem. Scand.* 16, 659.
- (313) TAYLOR, R.D.; SPENCE, J.T. 1975. *Inorg. Chem.* 14, 2815.
- (314) GARNER, C.D.; HYDE, M.R.; MABBS, F.E.; RONTLEDGE, V.I. 1975. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1180.
- (315) GARNER, C.D.; HYDE, M.R.; MABBS, F.E. 1976. *Inorg. Chem.* 15, 2327.
- (316) GARNER, C.D.; HYDE, M.R.; MABBS, F.E. 1977. *Inorg. Chem.* 16, 2122.
- (317) TOPICH, J. 1980. *Inorg. Chim. Acta.* 46, L97.
- (318) TANAKA, K.; HONJO, M.; TANAKA, T. 1984. *Inorg. Chem.* 24, 2662.
- (319) HARLAN, E.W.; BERG, J.M.; HOLM, R.H. 1986. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 6992.
- (320) CARADONNA, J.P.; HARLAN, E.W.; HOLM, R.H. 1986. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 7856.
- (321) HOLM, R.H.; BERG, J.M. 1984. *Pure Appl. Chem.* 56, 1645.
- (322) HOLM, R.H.; BERG, J.M. 1986. *Acc. Chem. Res.* 19, 363.

VII. APENDICES.

APENDICE I. REGISTRO, CONTROL Y ANALISIS ESTADISTICO DE LOS DATOS POTENCIOMETRICOS.

Las experiencias potenciométricas se han llevado a cabo mediante un sistema gobernado por un microordenador mediante el programa VALPOT (196). El procedimiento supone la lectura de las f.e.m. medidas por el potenciómetro y el control del volumen de las adiciones de valorante. Como datos iniciales, junto al nombre del archivo, se introducen:

- a) Milimoles iniciales de ligando.
- b) Milimoles iniciales de metal.
- c) Milimoles iniciales de protones.
- d) Volumen total de la disolución.
- e) Concentración del agente valorante.
- f) Número máximo de lecturas.
- g) Intervalo de tiempo entre dos lecturas.
- h) Desviación estándar máxima permitida.
- i) Deriva entre la primera y la décima lectura de las diez últimas lecturas.
- j) Volumen de valorante añadido inicialmente.
- k) Volumen de valorante que se debe añadir en total.
- l) Incremento de las adiciones de volumen de valorante.

El parámetro g) depende de la velocidad con que se alcance el equilibrio en el sistema en estudio, mientras que los parámetros f), h) i) suelen mantenerse constantes para todas las medidas. Una vez seleccionada una serie de valores de estos parámetros, el ordenador recoge una serie de diez

medidas de la f.e.m., previa adición de un volumen dado de valorante, calculando la desviación estándar de las mismas que se compara con la impuesta en el apartado h). Caso de ser menor que aquella, se procede a la adición de un segundo volumen de valorante. Si la desviación estándar de las medidas supera la previamente seleccionada, se realiza una nueva serie de diez medidas con la que opera como en la anterior; este proceso se repite hasta conseguir una desviación estándar inferior a la seleccionada o hasta que se completa el número máximo de medidas previsto en el apartado f). El programa incluye un control adicional mediante el cual se evalúa la diferencia entre la primera y la décima lecturas de la serie, que debe ser menor que el parámetro i), lo que sería indicativo de la ausencia de posibles tendencias crecientes o decrecientes en la serie; caso contrario, se procede a la realización de una nueva serie de diez lecturas. Este ciclo de control permite asegurar que las medidas se hallan estabilizadas y que sus diferencias se deben exclusivamente a factores aleatorios.

El análisis estadístico de los datos aportados por los estudios potenciométricos se ha realizado utilizando el programa SUPERQUAD (197)(198), que mejora el programa predecesor MINIQAD (199), extensamente utilizado a lo largo de los últimos años, y que permite una selección de especies y el cálculo de las constantes de equilibrio de formación de las mismas. Como supuestos básicos debemos admitir que los

electrodos exhiben un comportamiento que se ajusta al descrito por la ecuación de Nernst y la ausencia de errores sistemáticos.

Las características definitorias del programa SUPERQUAD pueden resumirse en:

a) Consiste, básicamente, en un ajuste no lineal por mínimos cuadrados sobre una variable, en este caso la f.e.m. medida.

b) Se considera que la variable independiente, en este caso el volumen de valorante no está sujeta a error, mientras que la variable dependiente, el potencial registrado por el potenciómetro, muestra una distribución normal (gaussiana) de los errores.

c) El ajuste se realiza teniendo en cuenta la atribución de un diferente peso estadístico a los puntos experimentales, de tal manera que el programa persigue la minimización de la función U definida como:

$$U = \sum w_j (E_j (\text{calc.}) - E_j (\text{exp.}))^2$$

que incluye los potenciales de electrodo experimentales y los teóricos de acuerdo con el modelo propuesto. El peso estadístico de los diferentes puntos viene dado por el factor w_j , inversamente proporcional al parámetro σ , definido a partir de las varianzas estimadas en el volumen de valorante añadido, σ_v^2 , y en la lectura del potenciómetro, σ_E^2 , mediante:

$$\sigma^2 = \sigma_E^2 + (\delta E / \delta V)^2 \sigma_v^2$$

siendo $\delta E / \delta V$ la pendiente, en cada punto, de la curva de valoración potencial(E) = f (volumen(V)). Este factor toma un

valor elevado en los puntos próximos a un salto de potencial, por lo que éstos poseerán un pequeño peso estadístico; por contra, poseerán mayor peso estadístico aquellos puntos que correspondan a regiones tamponadas, que muestran variaciones menos acusadas del potencial con el volumen adicionado de valorante.

La consideración del diferente peso estadístico de los puntos es una diferencia importante con el programa precursor MINIQAD, que atribuye a todos los puntos el mismo valor estadístico.

d) El programa determina un conjunto autoconsistente de las constantes de equilibrio que minimiza la función U , imponiendo como condición final que la diferencia entre los valores sucesivos de dos series de valores de las constantes sea inferior a una tolerancia dada. La selección de especies propuestas en el modelo inicial se realiza en base a dos criterios básicos: eliminación de especies que muestren constantes de formación negativas y de aquellas para las que la desviación estándar calculada para la constante de formación, supere el 33% del valor de dicha constante.

e) El programa permite el refinamiento de otros factores (además de las especies y de sus constantes de formación) tales como la concentración inicial de valorante, el potencial estándar del electrodo o las cantidades iniciales de metal, ligando e hidrogeniones, lo que permite la detección de potenciales fuentes de error, como por ejemplo la presencia significativa de impurezas o el incorrecto

establecimiento de las concentraciones de los reactivos. No obstante, este procedimiento debe utilizarse con suma precaución, ya que podríamos llegar a desvirtuar los datos experimentales.

En esencia, el programa resuelve la ecuación matricial:

$$(D^T)(W)(D)(S) = (D^T)(W)(R),$$

en la que (D) representa la matriz de las derivadas parciales de los potenciales con respecto a cada uno de los parámetros a refinar, (D^T) es la matriz transpuesta de la anterior y (W) la matriz de los pesos estadísticos. (S) corresponde a un vector de desplazamiento de los parámetros refinados y (R) un vector constituido por los potenciales residuales, esto es, por las diferencias entre los valores calculados del potencial y los valores experimentales.

La condición de minimización de la función U se obtiene mediante el cálculo de un conjunto autoconsistente de valores del parámetro s_i , que corresponde a la diferencia entre dos valores sucesivos de cada una de las constantes a determinar. Cuando la diferencia entre los mismos es inferior a una tolerancia determinada, se considera alcanzado el mejor ajuste posible con los datos experimentales utilizados.

Los parámetros estadísticos que reflejan la bondad del ajuste son básicamente la desviación estándar del refinamiento, σ , y el parámetro χ^2 . El primero de ellos se define a partir de la ecuación matricial:

$$\sigma = ((R^T)(W)(R)/(m-n))^{1/2},$$

en la que e es la matriz de las diferencias entre el potencial calculado y el potencial experimental, e^T su matriz transpuesta y W la matriz de los pesos estadísticos de los puntos; m representa el número de puntos y n el número de parámetros que se refinan.

El valor óptimo de este parámetro se situa en torno a 1, si bien pueden considerarse aceptables valores que lleguen hasta 3.

Por su parte, el parámetro χ^2 expresa la distribución de los errores; en particular, la ausencia de errores sistemáticos corresponderá a una distribución aleatoria de los errores ponderados en torno a $\sigma=0$, lo que supone valores de χ^2 inferiores a uno dado. Un valor de χ^2 superior a éste es indicativo de la separación de los errores atribuidos a cada punto con respecto a la distribución gaussiana, lo que debe ser atribuido a la presencia de errores sistemáticos o a la existencia de un ajuste extremadamente bueno, hecho que supondría que el valor de χ^2 deja de ser significativo. Con el fin de fijar un valor de este parámetro utilizable con independencia del número de puntos y/o variables a refinar, el programa efectúa una distribución de los puntos en ocho clases diferentes, en función de la distribución de los errores en torno al valor $\sigma=0$. Los límites que permiten acotar cada clase se toman suponiendo que los errores siguen una distribución de Gauss y que cada clase debe contener un octavo del total de puntos. El parámetro χ^2 se calcula entonces para cada clase a partir de:

$$x^2 = \sum_{i=1}^8 x^2_i = \sum_{i=1}^8 8(m/8 - m_i)^2/m ,$$

siendo m el número total de puntos y m_i el número de puntos incluido en la clase i .

El programa SUPERQUAD proporciona un listado de los valores de x^2 calculados para cada una de las ocho clases en que se dividen los puntos, lo que permite una evaluación de la posibilidad de errores sistemáticos al mostrar en cual o cuales de las clases aparecen valores anormalmente elevados del parámetro chi-cuadrado. El valor límite es, en este caso, de $x^2=12.6$, que corresponde a una distribución de x^2 con 7 grados de libertad (tantos como clases se han obtenido en la segmentización de la distribución de puntos menos uno) y un nivel de confianza del 95%.

APENDICE II. DATOS POTENCIOMETRICOS.

A continuación se tabulan los datos potenciométricos correspondientes a las distintas series de experiencias llevadas a cabo para investigar los equilibrios de condensación del molibdeno y a los de formación de especies complejas entre éste y el ácido aspártico. En todos los casos se indican los milimoles iniciales de metal, T_M , ligando, T_L e iones hidrógeno, T_H , así como la concentración de agente valorante, volumen inicial y potencial estándar del electrodo. Para cada una de las series se ha reproducido la salida del programa, tabulando el volumen añadido de valorante, V , el pH, el potencial medido y el peso estadístico atribuido a cada uno de los puntos experimentales, p.e., así como los residuos al comparar cada uno de ellos con el valor teórico obtenido con el modelo propuesto al sustituir los valores asignados a las constantes de equilibrio, rd..

Finalmente, cada serie se acompaña del respectivo valor de la desviación standard, indicativo de la bondad del ajuste realizado.

En todos los casos, como ya hemos indicado el error en las adiciones volumétricas se estima en ± 0.003 ml, y el error en las medidas de potencial en ± 0.3 mV.

a) Equilibrios de condensación del molibdeno.

Vol. inic.=40.00 ml, $T_M=0.4673$ mmoles, $T_H=0.0000$ mmoles,
 conc. valor. 0.104 mol/l, $\sigma=0.362$, $E^{\circ'}=382.0$ mV.

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
0.100	5.587	51.71	9.25	0.94
0.200	5.524	55.41	10.24	-0.71
0.300	5.488	57.55	10.79	-0.83
0.400	5.462	59.09	10.90	-0.99
0.500	5.439	60.44	10.93	-0.86
0.600	5.418	61.67	10.97	-0.61
0.700	5.401	62.71	10.99	-0.66
0.800	5.383	63.77	11.00	-0.42
0.900	5.367	64.72	11.02	-0.39
1.000	5.351	65.63	11.02	-0.38
1.100	5.336	66.56	11.02	-0.23
1.200	5.320	67.46	11.03	-0.12
1.300	5.306	68.33	11.03	-0.07
1.400	5.291	69.19	11.03	-0.02
1.500	5.277	70.05	11.03	0.01
1.600	5.262	70.92	11.03	0.10
1.700	5.247	71.78	11.03	0.14
1.800	5.233	72.65	11.03	0.20
1.900	5.218	73.49	11.03	0.14
2.000	5.204	74.37	11.02	0.19
2.100	5.189	75.25	11.03	0.20
2.200	5.174	76.12	11.02	0.14
2.300	5.158	77.08	11.02	0.33
2.400	5.143	77.98	11.02	0.28
2.500	5.126	78.93	11.01	0.33
2.600	5.110	79.90	11.01	0.38
2.700	5.094	80.86	11.01	0.34
2.800	5.077	81.85	11.00	0.31
2.900	5.060	82.89	10.99	0.37
3.000	5.042	83.93	10.99	0.34
3.100	5.024	85.01	10.98	0.34
3.200	5.005	86.11	10.98	0.34
3.300	4.986	87.24	10.96	0.30
3.400	4.966	88.43	10.95	0.25
3.500	4.945	89.65	10.94	0.27
3.600	4.924	90.90	10.93	0.25
3.700	4.902	92.21	10.91	0.18
3.800	4.879	93.58	10.91	0.14
3.900	4.855	95.00	10.77	0.13
4.000	4.821	96.99	10.85	0.09
				1.71

V (mL)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
4.100	4.803	98.07	10.94	0.10
4.200	4.776	99.69	10.80	0.00
4.300	4.747	101.40	10.78	-0.08
4.400	4.716	103.21	10.73	-0.14
4.500	4.683	105.17	10.69	-0.10
4.600	4.649	107.19	10.64	-0.25
4.700	4.612	109.39	10.57	-0.26
4.800	4.572	111.74	10.48	-0.30
4.900	4.529	114.29	10.40	-0.28
5.000	4.483	117.01	10.26	-0.39
5.100	4.431	120.06	10.11	-0.22
5.200	4.376	123.32	9.93	-0.28
5.300	4.314	126.97	9.70	-0.17
5.400	4.247	130.97	9.41	-0.17
5.500	4.170	135.49	9.06	0.05
5.600	4.087	140.43	8.76	0.06
5.700	3.995	145.86	8.42	0.10
5.800	3.897	151.69	8.19	0.14
5.900	3.795	157.72	8.14	0.17
6.000	3.694	163.70	8.23	0.16
6.100	3.596	169.48	8.47	0.22
6.200	3.505	174.84	8.74	0.02
6.300	3.420	179.90	3.97	-0.04
6.400	3.340	184.62	9.20	-0.11
6.500	3.265	189.03	9.40	-0.20
6.600	3.195	193.16	9.56	-0.24
6.700	3.129	197.10	9.71	-0.22
6.800	3.067	200.79	9.85	-0.18
6.900	3.008	204.25	9.99	-0.16
7.000	2.953	207.52	10.07	-0.07
7.100	2.900	210.65	10.20	0.22
7.200	2.852	213.46	10.33	0.18
7.300	2.807	216.16	10.41	0.23
7.400	2.764	218.67	10.50	0.28
7.500	2.725	220.96	10.58	0.20
7.600	2.688	223.16	10.64	0.17
7.700	2.654	225.21	10.69	0.15
7.800	2.621	227.13	10.73	0.10
7.900	2.590	228.96	10.77	0.13
8.000	2.561	230.68	10.80	0.14
8.100	2.534	232.32	10.85	0.19
8.200	2.509	233.80	10.88	0.00
8.300	2.484	235.25	10.89	-0.03
8.400	2.461	236.62	10.92	-0.09
8.500	2.439	237.91	10.94	-0.16
8.600	2.418	239.15	10.95	-0.25
8.700	2.398	240.31	10.97	-0.39
8.800	2.380	241.43	10.98	-0.49

b) Equilibrios de formación de complejos.

Serie 1.

Vol. inic.=40.00 ml, $T_M=0.0937$ mmols, $T_L=0.4786$ mmoles,

$T_H=-0.058$ mmoles, conc. valor. 0.105 moles/l,

$E^{\circ}=387.0$ mV. $\sigma=2.065$.

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
5.600	4.932	95.26	8.71	0.31
5.700	4.850	100.09	9.30	-1.86
5.800	4.782	104.09	9.79	-3.10
5.900	4.724	107.54	10.02	-3.73
6.000	4.670	110.74	10.15	-3.76
6.100	4.620	113.72	10.21	-3.66
6.200	4.571	116.57	10.75	-3.55
6.350	4.524	119.36	10.38	-7.38
6.400	4.478	122.09	9.84	-2.69
6.500	4.434	124.72	10.49	-2.50
6.600	4.390	127.32	10.43	-2.12
6.700	4.347	129.83	10.46	-1.87
6.800	4.305	132.30	10.49	-1.56
6.900	4.265	134.69	10.52	-1.33
7.000	4.225	137.06	10.53	-0.98
7.100	4.186	139.36	10.58	-0.68
7.200	4.149	141.54	10.61	-0.58
7.300	4.112	143.72	10.62	-0.32
7.400	4.076	145.85	10.64	-0.06
7.500	4.042	147.91	10.67	0.13
7.600	4.007	149.94	10.68	0.37
7.700	3.974	151.91	10.71	0.54
7.800	3.942	153.81	10.72	0.61
7.900	3.910	155.71	10.73	0.79
8.000	3.878	157.56	10.75	0.91
8.100	3.848	159.38	10.75	1.02
8.200	3.817	161.20	10.77	1.21
8.300	3.787	162.96	10.78	1.28
8.400	3.757	164.73	10.78	1.44
8.500	3.728	166.46	10.80	1.53
8.600	3.699	168.15	10.80	1.53
8.700	3.671	169.84	10.80	1.57
8.800	3.642	171.54	10.81	1.68
8.900	3.614	173.20	10.81	1.68
9.000	3.586	174.86	10.82	1.70
9.100	3.558	176.51	10.81	1.70
9.200	3.530	178.17	10.82	1.73

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
9.300	3.503	179.79	10.83	1.64
9.400	3.475	181.42	10.82	1.58
9.500	3.448	183.05	10.83	1.52
9.600	3.420	184.66	10.83	1.38
9.700	3.393	186.25	10.84	1.17
9.800	3.366	187.85	10.84	0.98
9.900	3.340	189.44	10.83	0.74
10.000	3.312	191.06	10.82	0.59

Serie 2.

Vol. inic.=42.34 ml, $T_H=0.1285$ mmoles, $T_L=0.4591$ mmoles,

$T_H=0.115$ mmoles, conc. valor. 0.098 moles/l,

$E^{\circ}=381.5$ mV. $\sigma=1.805$.

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
4.300	4.828	95.90	10.02	2.06
4.400	4.775	99.00	10.25	3.28
4.500	4.730	101.70	10.44	3.96
4.600	4.689	104.11	10.54	4.11
4.700	4.650	106.40	10.59	4.10
4.800	4.614	108.57	10.62	3.82
4.900	4.578	110.69	10.64	3.44
5.000	4.543	112.76	10.66	2.92
5.100	4.508	114.80	10.66	2.32
5.200	4.473	116.86	10.66	1.79
5.300	4.439	118.90	10.68	1.22
5.400	4.405	120.90	10.67	0.56
5.500	4.371	122.95	10.66	0.10
5.600	4.336	125.00	10.67	-0.29
5.700	4.302	127.00	10.69	-0.76
5.800	4.268	129.00	10.68	-1.13
5.900	4.234	131.00	10.69	-1.39
6.000	4.201	132.98	10.70	-1.60
6.100	4.169	134.90	10.72	-1.88
6.200	4.136	136.80	10.72	-2.10
6.400	4.072	140.60	10.73	-2.18

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
6.500	4.041	142.46	10.75	-2.17
6.600	4.010	144.27	10.76	-2.21
6.700	3.980	146.06	10.77	-2.20
6.800	3.950	147.82	10.78	-2.20
6.900	3.921	149.56	10.78	-2.17
7.000	3.891	151.30	10.79	-2.05
7.100	3.862	153.01	10.80	-1.95
7.200	3.834	154.70	10.80	-1.85
7.300	3.805	156.38	10.82	-1.72
7.400	3.778	158.00	10.82	-1.73
7.500	3.750	159.68	10.81	-1.49
7.600	3.722	161.30	10.83	-1.40
7.700	3.695	162.91	10.83	-1.31
7.800	3.668	164.51	10.84	-1.22
7.900	3.641	166.10	10.83	-1.14
8.000	3.614	167.72	10.82	-0.93
8.100	3.586	169.34	10.84	-0.71
8.200	3.560	170.90	10.84	-0.68
8.300	3.533	172.50	10.83	-0.50
8.400	3.506	174.10	10.84	-0.32
8.500	3.479	175.67	10.84	-0.24
8.600	3.452	177.27	10.84	-0.06
8.700	3.426	178.83	10.85	-0.02
8.800	3.399	180.40	10.84	0.05
8.900	3.372	182.00	10.83	0.22
9.000	3.345	183.60	10.85	0.38
9.100	3.319	185.13	10.85	0.30
9.200	3.293	186.71	10.84	0.38
9.300	3.266	188.30	10.84	0.49
9.400	3.239	189.90	10.83	0.63
9.500	3.212	191.50	10.84	0.77
9.600	3.186	193.04	10.85	0.72
9.700	3.159	194.60	10.85	0.75
9.800	3.133	196.16	10.85	0.79
9.900	3.107	197.70	10.85	0.79
10.000	3.081	199.25	10.85	0.85

Serie 3.

vol. inic.=45.00 ml, $T_H=0.1254$ mmoles, $T_L=0.9294$ mmoles,

$T_H=0.610$ mmoles, conc. valor. 0.219 moles/l.

$E^{\circ}=385.9$ mV.

$\sigma=0.878$.

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
1.800	5.062	86.44	6.83	1.65
1.850	4.997	90.28	7.15	0.18
1.900	4.936	93.88	7.52	-0.54
1.950	4.880	97.18	7.95	-0.86
2.000	4.829	100.20	8.31	-0.92
2.050	4.782	102.99	8.65	-0.75
2.100	4.739	105.53	9.04	-0.60
2.150	4.701	107.82	9.21	-0.64
2.200	4.662	110.08	9.38	-0.33
2.250	4.628	112.11	9.62	-0.37
2.300	4.595	114.05	9.70	-0.40
2.350	4.564	115.92	9.89	-0.41
2.400	4.534	117.69	9.39	-0.51
2.450	4.493	120.10	9.44	1.52
2.500	4.465	121.78	10.12	1.52
2.550	4.438	123.36	10.10	1.30
2.600	4.411	124.95	10.13	1.26
2.650	4.385	126.47	10.19	1.13
2.700	4.360	127.97	10.21	1.05
2.750	4.335	129.43	10.27	0.97
2.800	4.311	130.85	10.23	0.86
2.850	4.286	132.34	10.31	1.09
2.900	4.264	133.63	10.40	0.78
2.950	4.242	134.98	10.36	0.75
3.000	4.219	136.31	10.36	0.75
3.050	4.196	137.66	10.41	0.89
3.100	4.175	138.90	10.48	0.77
3.150	4.154	140.13	10.47	0.68
3.200	4.134	141.37	10.49	0.69
3.250	4.113	142.56	10.51	0.61
3.300	4.093	143.77	10.52	0.66
3.350	4.074	144.92	10.56	0.57
3.400	4.054	146.06	10.57	0.50
3.450	4.035	147.19	10.57	0.45
3.500	4.016	148.32	10.58	0.45
3.550	3.997	149.43	10.61	0.42
3.600	3.979	150.50	10.61	0.31
3.650	3.960	151.61	10.59	0.36
3.700	3.942	152.70	10.64	0.39
3.750	3.925	153.72	10.64	0.21

V (ml)	pH	E (mV)	p.e.	rd.
3.800	3.906	154.81	10.63	0.30
3.850	3.889	155.83	10.67	0.18
3.900	3.872	156.86	10.66	0.13
3.950	3.854	157.88	10.67	0.06
4.000	3.837	158.91	10.63	0.04
4.050	3.819	159.99	10.65	0.21
4.100	3.802	160.99	10.70	0.13
4.150	3.785	161.97	10.69	0.00
4.200	3.769	162.96	10.72	-0.08
4.250	3.753	163.89	10.71	-0.35
4.300	3.736	164.90	10.69	-0.35
4.350	3.720	165.86	10.74	-0.50
4.400	3.703	166.84	10.50	-0.57
4.450	3.680	168.21	10.49	0.62
4.500	3.663	169.20	10.74	0.59
4.550	3.647	170.14	10.72	0.39
4.600	3.631	171.12	10.71	0.32
4.650	3.614	172.08	10.72	0.19
4.700	3.598	173.04	10.71	0.06
4.750	3.582	174.01	10.71	-0.04
4.800	3.566	174.97	10.71	-0.17
4.850	3.549	175.94	10.71	-0.28
4.900	3.533	176.90	10.72	-0.42
4.950	3.517	177.86	10.73	-0.57
5.000	3.501	178.81	10.68	-0.75
5.050	3.483	179.85	10.69	-0.65
5.100	3.467	180.78	10.74	-0.92
5.150	3.451	181.72	10.73	-1.16
5.200	3.436	182.66	10.75	-1.41
5.250	3.419	183.62	10.54	-1.59
5.300	3.397	184.92	10.55	-0.69
5.350	3.381	185.87	10.74	-0.94
5.400	3.365	186.84	10.70	-1.13
5.450	3.348	187.83	10.69	-1.27
5.500	3.331	188.83	10.69	-1.38
5.550	3.315	189.81	10.71	-1.57
5.600	3.298	190.78	10.70	-1.81
5.700	3.265	192.74	10.70	-2.24
5.800	3.232	194.71	10.69	-2.68

APENDICE III. GENERALIZACION DEL METODO DE ASMUS.

Describe el equilibrio de formación del complejo mediante la ecuación:



en la que δ y $n\delta$ son números enteros, aunque n no lo es necesariamente.

Si obtenemos la curva de saturación, por ejemplo, espectrofotométricamente, preparando muestras de volumen total V adicionando un volumen v_0 de una disolución del metal de concentración a y diferentes volúmenes v de una disolución del ligando en concentración b , obtendremos diferentes valores de la magnitud física Y , que supondremos proporcional a la concentración de especie compleja.

Si trabajamos a un pH dado bajo fuerza iónica constante, admitiendo que se trata de un complejo mederadamente débil y que se utilizan excesos suficientemente grandes de ligando (o de metal), podemos llegar a demostrar que se verifica la relación:

$$Y^{1/\delta}/v^n = U - W.Y.$$

que expresa la existencia de una relación lineal entre los valores de $Y^{1/\delta}/v^n$ y los valores de Y cuando se sustituyen los valores de δ y n que corresponden a la estequiometría real de la especie compleja.

Si ϵ' es el coeficiente de proporcionalidad entre los valores de la magnitud Y y la concentración de complejo, escribiendo la constante de formación del complejo, K , como:

$$K = (M^{\delta} L^{\delta n}) / (M)^{\delta} \cdot (L)^{\delta n}.$$

la pendiente y la ordenada en el origen de esta recta vienen dadas, respectivamente por:

$$W = - (b/V)^n \cdot \delta \cdot \epsilon^{1/\delta - 1} \cdot K^{1/\delta},$$

$$U = a \cdot v_0 \cdot b^n \cdot V^{-(n+1)} \cdot \epsilon^{1/\delta} \cdot k^{1/\delta}.$$

De manera que, calculadas estas a partir de los datos experimentales, la resolución simultánea de estas ecuaciones permitirá el cálculo de la constante de equilibrio K y del coeficiente E. En particular, la abscisa en el origen, dada por $a \cdot v_0 \cdot \epsilon \cdot v^{-1} \cdot \delta^{-1}$, permite el cálculo directo de ϵ y posee un significado de inmediato de interés; representa precisamente el valor límite, Y_{lim} de la propiedad Y cuando todo el metal se encuentre complejoado.

De esta manera, podemos contrastar la fiabilidad de los datos experimentales, ya que, si únicamente se forma la especie en cuestión en las condiciones de operación, el valor de Y_{lim} correspondiente al valor de la abscisa en el origen de la anterior representación debe coincidir con el que puede extrapolarse gráficamente de la curva de saturación.

APENDICE IV. METODO GENERALIZADO DE RAZONES MOLARES.

En este caso representaremos directamente el equilibrio de formación del complejo a partir del metal libre M y del ligando L mediante:



con lo que la ley de acción de masas quedará expresada por la ecuación:

$$K = (M_m L_n) / (M)^m (L)^n.$$

Si preparamos diferentes muestras con una concentración fija c_M^0 de metal variando la concentración de ligando hasta alcanzar un exceso muy elevado respecto a aquel, podremos expresar la concentración de especie compleja como:

$$(M_m L_n) = x \cdot c_M^0 / m,$$

en la que $0 \leq x \leq 1$. Si tenemos en cuenta que para una determinada concentración analítica de ligando, $c_L^0(x)$, las concentraciones de ligando y metal libres son:

$$(M) = c_M^0 - m \cdot (M_m L_n),$$

$$(L) = c_L^0(x) - n \cdot (M_m L_n),$$

podremos llegar a la relación:

$$K^* = (c_L^0(x))^{-n} \cdot x \cdot c_M^0 / m \cdot (m \cdot (1-x)^m / x)^{1/n}.$$

K^* será una constante para todo valor de x cuando sustituyamos los valores de los coeficientes m y n que se adecúan a la estequiometría del complejo problema. Además, esta constante está directamente relacionada con la constante de equilibrio de formación K, mediante:

$$K = K^{*-n} \cdot (c_M^0)^{m-1}.$$

El cálculo del parámetro K^* requiere conocer las concentraciones de ligando $c_L^0(x)$ para cada valor de x , valor que puede determinarse a partir de las medidas de la magnitud Y , proporcionales a la concentración de especie compleja teniendo en cuenta que se verifica:

$$Y(x) = \epsilon'(M_n L_n) = \epsilon' \cdot x \cdot c_M^0 / m.$$

Y como para un exceso suficientemente grande de ligando podemos aceptar que

$$Y_{11} = \epsilon' c_M^0 / m,$$

podemos calcular los valores de x como:

$$x = Y / Y_{11}.$$

El valor de Y_{11} puede obtenerse por extrapolación gráfica de la que hemos denominado curva de saturación; sin embargo, para complejos muy disociados o en aquellos casos en los que hay dificultad en obtener excesos elevados de ligando (o de metal, naturalmente) en disolución (por la formación de otras especies complejas o por la precipitación de alguno de los reactivos, etc.), el valor de Y_{11} puede determinarse a partir del método generalizado de Asmus, previamente descrito.

APENDICE V. GENERALIDADES SOBRE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS UTILIZADOS.

Los métodos electroquímicos de análisis constituyen un campo extraordinariamente desarrollado y diversificado de lo que pudiéramos denominar técnicas instrumentales, a la vez que la electroquímica teórica, que constituye su basamento, se distingue como una rama de singular importancia de la Química Física. Sin ánimo de trazar un perfil completo de los fundamentos, desarrollo y aplicaciones de la electroquímica, para el que nos remitimos a la bibliografía reseñada (249)(257)(258)(259)(278)(279), este apéndice pretende dar una rápida visión de algunos aspectos específicos de las técnicas electroquímicas utilizadas en el presente trabajo.

De entrada, debemos indicar que nos centraremos en el estudio de las reacciones electroquímicas, procesos que pueden describirse como un intercambio de electrones producido en la interfase electrodo-disolución iónica y que va acompañado de la circulación de corriente eléctrica a través de un circuito conductor externo, por un lado, y de procesos de difusión, migración y/o convección iónica y eventualmente de reacciones químicas, en el seno de la disolución. Es en este sentido en el que algunos autores (279) distinguen entre electródica, dirigida al estudio de los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo-

disolución, e iónica, dirigida al estudio de los procesos que ocurren en el seno de la disolución.

Designaremos por célula electroquímica al sistema formado por dos electrodos separados por una fase electrolito; los procesos electroquímicos tienen entonces lugar en la célula separados en dos semirreacciones diferentes que transcurren sobre los respectivos electrodos, de forma que a cada una de ellas podemos atribuirle una diferencia de potencial interfacial. Habitualmente, deseamos estudiar solamente uno de dichos procesos, que tienen lugar en el denominado electrodo de trabajo o indicador; el otro electrodo se utiliza como referencia.

En las denominadas células galvánicas la reacción de electrodo, que podemos representar como:



tiene lugar espontáneamente entre los electrodos conectados por un conductor metálico externo; en estos casos podemos hacer un estudio termodinámico directo a partir de la ecuación de Nernst, que relaciona la variación de entalpia libre, ΔG , con el potencial de electrodo, E:

$$\Delta G = -n.F.E,$$

expresión que se convierte en $\Delta G^{\circ} = -n.F.E^{\circ}$ cuando todas las especies poseen actividad termodinámica unidad, hallándonos en condiciones standard. E° es el potencial normal o standard de electrodo, referido a las especies con actividad termodinámica unidad, de gran importancia teórica. Sin embargo, a efectos prácticos suele utilizarse el potencial

formal de electrodo, E° , que corresponde al obtenido cuando las especies implicadas se encuentran en concentración formal unidad. Los potenciales normales de electrodo suelen tabularse respecto al llamado electrodo normal de hidrógeno (ENH), si bien, por razones de tipo práctico, se usan preferentemente otros electrodos de referencia. En este trabajo hemos utilizado el electrodo de calomelanos saturado (ECS), que podemos representar, siguiendo la notación habitual por $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (aq. satur.) cuyo potencial con respecto al ENH varia con la temperatura de acuerdo con: $E=0.2415-7.6 \cdot 10^{-4}(t-25)$ (V en V, t en °C).

Como principales variables que afectan a los procesos de electrodo podemos señalar:

a) De electrodo:

- Material.
- Area A.
- Geometria.
- Estado de la superficie.

b) Eléctricas:

- Potencial aplicado E.
- Corriente i.
- Carga que circula Q.

c) Del electrolito:

- Actividad (concentración) de las especies electroactivas.
- Concentración de las otras especies.
- Disolvente.

- Fuerza iónica.

d) De los procesos en la disolución:

- Tipo de transferencia de materia: (difusión, convección, migración iónica).

- Presencia de reacciones químicas acopladas, precediendo o siguiendo al proceso electroquímico.

- Concentración en la superficie del electrodo.

- Fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo.

e) Externas:

- Temperatura.

- Presión.

- Tiempo.

Un factor especialmente significativo es el de la reversibilidad o irreversibilidad del proceso electroquímico; desde el punto de vista estrictamente termodinámico, la reversibilidad de los procesos electroquímicos implica que la reacción que tiene lugar en la célula debe invertirse al hacerlo el sentido de la corriente en la misma (reversibilidad química) y que la diferencia de potencial necesaria para realizar dicha inversión debe exceder en una cantidad infinitesimal a la fuerza electromotriz de la célula cuando esta funciona como célula galvánica, esto es, a su potencial de equilibrio (reversibilidad electroquímica).

Centrándonos en el proceso electroquímico, hay que precisar que la transferencia de electrones en la interfase

puede describirse como un proceso cinético, determinado por la existencia de una cierta energía de activación, asimilable a la barrera de potencial eléctrico existente en la interfase. En su forma más general, podemos asignar una constante de velocidad, k , al proceso de transferencia electrónica descrito en base a una cinética heterogénea de primer orden. k resulta una función exponencial de la tensión aplicada dada por:

$$k = k_s \exp(-\alpha \cdot n_a \cdot F(E - E^{\circ'}) / RT),$$

para un proceso de reducción. En esta expresión, K_s es la constante de velocidad standard de la transferencia electrónica, α el denominado coeficiente de transferencia y n_a el número de electrones involucrado en la etapa controlante de la cinética del proceso de electrotransferencia.

Desde este punto de vista, resulta útil considerar como procesos reversibles a aquellos que impliquen transferencias electrónicas "rápidas", de forma que la concentración de reactivos y productos en la interfase electrodo-disolución están determinados únicamente por el potencial de electrodo. Irreversibles serían aquellos procesos que supondrían electrotransferencias "lentas". Suele considerarse al respecto:

- Procesos reversibles, $k_s > 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$.
- Procesos quasi-reversibles, $10^{-2} > k_s > 10^{-3}$.
- Procesos irreversibles, $k_s < 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$.

Al margen de la cinética del proceso de transferencia electrónica, la discusión acerca de la reversibilidad o

irreversibilidad global de los procesos de electrodo debe incluir otros factores, así, un proceso puede ser irreversible debido a la existencia de una etapa de transferencia electrónica lenta, pero también por efecto de una etapa química acoplada lenta o por la aparición de fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo.

Puesto que desde el punto de vista químico posee un gran interés el conocimiento de los productos de las reacciones electroquímicas, incluyendo tanto los productos de electrodo como los que aparecen asociados a las reacciones químicas acopladas, las técnicas de análisis electroquímico han recibido un considerable impulso en las últimas décadas. De entre ellas, poseen un especial interés la coulombimetría, la polarografía y la ciclovoltamperometría.

Polarografía.

Desarrollada por Heyrovsky en la década de los 20, se basa en el registro de la curva intensidad/potencial que se obtiene al aplicar un potencial creciente a un electrodo de gotas de mercurio con respecto a un electrodo inerte de gran superficie. Como resultado, el proceso electroquímico global está regido por los procesos que tienen lugar en el electrodo de mercurio.

Por otra parte, la sucesiva formación y caída de gotas de mercurio determina el aumento de tamaño y renovación del

electrodo de manera que la corriente instantánea presenta fluctuaciones, pero la corriente media es una función única de la diferencia de potencial entre la gota y la disolución, y, por tanto del potencial aplicado E. La corriente aumenta al producirse un proceso de reducción (u oxidación) electródica, obteniéndose un perfil sigmoideal característico $i=f(E)$ marcado por una intensidad límite i_L , que está determinada por la difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo. La intensidad límite, i_L , está teóricamente dada por la ecuación de Ilkovic:

$$i_L = (708) \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c,$$

expresión en la que i_L aparece en μA , D representa el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (en $cm^2 \cdot s^{-1}$), c la concentración de la misma (mM), m la velocidad de flujo del mercurio por el capilar (en $mg \cdot s^{-1}$) y t el tiempo (en s).

Como anotación importante hay que indicar que la polarografía se dirige, precisamente, a conseguir un control difusivo de los procesos electródicos, es por ello que debe utilizarse un electrolito inerte (KCl con frecuencia) en concentración al menos 50 veces superior a la de la especie electroactiva, con lo que se consigue hacer despreciable su migración eléctrica. Por otra parte, la renovación de la gota, con tiempos de vida de unos pocos segundos como máximo, evita que aparezcan fenómenos convectivos.

Desde el punto de vista instrumental, se utilizan montajes potencioestáticos con tres electrodos, introduciendo

un tercer electrodo (electrodo auxiliar o contraelectrodo) por el que circula la corriente i , mientras que la diferencia de potencial aplicada se mide entre el electrodo de trabajo y el de control, por el que no circula corriente, lo que ahorra las correcciones por caída óhmica en él.

Para un proceso reversible se verifica (ecuación de Heyrovsky e Ilkovic):

$$E = E_{1/2} - (R.T/n.F)\ln(i/(i_L-i)),$$

siendo $E_{1/2}$ el potencial de media onda, que es el potencial para el que la intensidad toma un valor igual a $i_L/2$. El potencial de media onda es constante e independiente de la concentración de especie reducible, aunque varía con la temperatura y con la concentración de electrolito soporte. $E_{1/2}$ está directamente relacionado con el potencial formal de electrodo mediante:

$$E_{1/2} = E^{\circ'} - (R.T/n.F)\ln(D_{Ox}/D_{R.D})^{1/2},$$

siendo D_{Ox} y $D_{R.D}$ los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida, respectivamente. Como este factor es usualmente próximo a la unidad, puede aproximarse sin demasiada dificultad $E_{1/2} \approx E^{\circ'}$.

Para un proceso irreversible, podemos escribir:

$$E = E_{1/2}^{irrev} - 0.916.(R.T/\alpha.n_a.F)\ln(i/(i_L-i)).$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que podemos obtener una buena estimación de los parámetros electroquímicos a partir de la representación de $\log(i_L-i)/i$ frente al potencial aplicado, E , denominadas representaciones de Tomes. Para un proceso reversible

obtendremos rectas de abscisa en el origen $E_{1/2}$ y pendiente $n.F/R.T.$; para un proceso irreversible obtendríamos respectivamente $E_{1/2}^{irrev}$ y $0.916.na.F/R.T.$

Voltamperometría cíclica.

Podemos denominar genéricamente voltamperometría al conjunto de técnicas que permiten la determinación experimental de las curvas $i=f(E)$ mediante un proceso electrodo en régimen de difusión estacionaria. Esta denominación puede aplicarse, entre otras, a la frecuentemente denominada voltametría cíclica, designación que en cierto modo lleva a confusión, por cuanto el término voltametría podría más bien reservarse a los sistemas que involucran desprendimientos gaseosos. Es por ello que hemos utilizado el término ciclo voltamperometría (o voltamperometría cíclica) para designar la técnica electrométrica consistente en la aplicación de un potencial variable linealmente con el tiempo según una señal $E=f(t)$ triangular a un electrodo estacionario.

Se denomina ciclo voltamperograma (CV) al registro gráfico de la corriente de respuesta frente al potencial aplicado en el que aparecen picos o crestas que corresponden a los diferentes procesos de oxidación y reducción. Esta técnica está siendo muy utilizada por cuanto permite una experimentación relativamente rápida y sencilla y resulta

particularmente sensible a la reversibilidad, irreversibilidad, presencia de reacciones acopladas, etc.

Al igual que la polarografía, la voltamperometría cíclica busca aquellas condiciones determinantes de un control difusivo de los procesos electroquímicos. Como allí se ha supuesto una difusión lineal sobre electrodo plano, lo que es permisible en las condiciones habituales de trabajo aún cuando se aplique al electrodo de gotas de mercurio sin más que aplicar pequeñas correcciones (249)(250).

Los parámetros básicos a determinar en un ciclo voltamperograma son los potenciales de pico catódico y anódico, E_{pc} , E_{pa} , las respectivas intensidades de pico, i_{pc} , i_{pa} y la velocidad de barrido, v , expresada en V/s. Además, pueden definirse los potenciales de semipico, $E_{p/2}$, correspondientes a una intensidad mitad a la de pico. Para un proceso reversible se verifican las relaciones:

$$E^{\circ'} = (E_{pc} + E_{pa})/2,$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2.R.T/n.F \quad (= 57/n \text{ mV a } 25^{\circ}\text{C}),$$

$$E_{pc} = E^{\circ'} + (R.T/n.F)\ln(D_{R/D}/D_{Ox})^{1/2},$$

expresiones que permiten llegar a:

$$E_p - E_{1/2} = -1.109.(R.T)/n.F \quad (= - 28/n, \text{ mV a } 25^{\circ}\text{C}),$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09.(R.T/n.F),$$

que incluyen el potencial de media onda polarográfico.

A su vez, la intensidad de pico debe aumentar linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, según la relación:

$$i_p = (0.4463).602.n^{3/2}.A.D^{1/2}.c.v^{1/2},$$

pudiendo evaluarse una función corriente $I_p = i_p \cdot v^{-1/2} \cdot A^{-1} \cdot c^{-1}$ (o simplemente $i_p \cdot v^{-1/2}$) cuyos valores caracterizan el proceso electroquímico. Estas ecuaciones permiten una serie de correlaciones susceptibles de contrastación experimental, así por ejemplo, los potenciales de pico no dependerán de la velocidad de barrido (aunque si experimentarán una pequeña variación con el potencial de retorno, E_a (250)), la relación entre las intensidades de pico anódica y catódica debe ser unidad, etc. En particular, el número de electrones implicado en el proceso electroquímico, que es un dato de singular importancia, podría ser calculado a partir de la diferencia $|E_p - E_p/2|$.

Cuando el proceso de transferencia electrónica va acompañado de reacciones químicas acopladas, estos parámetros ofrecen variaciones características que se han descrito teóricamente para un buen número de casos (250)(264)(265)(266)(267)(268).

Para un proceso irreversible, se verifican las relaciones:

$$|E_p - E_p/2| = -1.857 \cdot (R.T/\alpha.n_a.F) \quad (= 48/\alpha.n_a \text{ mV a } 25^\circ\text{C}),$$

$$i_p = 0.227 \cdot n.F.A.c.k_s \cdot \exp(-\alpha.n_a.F.(E_p - E^{\circ'})/R.T),$$

$$i_p = (0.4958) \cdot 602 \cdot n \cdot (\alpha.n_a)^{1/2} \cdot A.D^{1/2} \cdot c.v^{1/2},$$

expresión esta última que supone la proporcionalidad de i_p frente a $v^{1/2}$ para el caso de un control difusivo del proceso electroquímico. A su vez, los potenciales de pico varían con la velocidad de barrido según:

$$E_p(v_2) - E_p(v_1) = (R.T/\alpha.n_a.F) \cdot \ln(v_1/v_2)^{1/2},$$

lo que supone que una representación gráfica del potencial de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido debe proporcionar una recta de pendiente $R.T/\alpha.n_a.F$. Esta relación, junto a la evaluación de las diferencias $|E_p - E_p/2|$ permite el cálculo del factor $\alpha.n_a$, relacionado con la cinética del proceso de electrotransferencia. Además, en la parte inicial del pico ciclovoltamperométrico se verifica la relación (250):

$$i = n.F.A.c.k_s \cdot \exp(-\alpha.n_a.F.(E-E_i)/R.T),$$

siendo E_i el potencial de partida del ciclovoltamperograma.

Esta relación es apropiada para la determinación de la constante de velocidad específica, k_s .

En cualquier caso, es posible obtener información de interés electroquímico a partir de un análisis detallado de los registros ciclovoltamperométricos que pueden combinarse con otras técnicas.

Culombimetría.

Consiste en someter a electrolisis a una determinada sustancia capaz de reducirse u oxidarse sobre un electrodo. Podemos distinguir dos modalidades: a potencial controlado y a intensidad controlada, que se realizan manteniendo constante estos parámetros mediante un dispositivo de tipo potencioestático; en lo sucesivo nos referiremos únicamente al primer tipo que ha sido el empleado en el presente trabajo.

El objetivo básico de la coulombimetría es la determinación del número de electrones involucrado en un determinado proceso de transferencia electrónica y la síntesis de especies via oxidación o reducción electródica. En la coulombimetría a potencial controlado se establece una diferencia de potencial fija entre el electrodo de trabajo y el de referencia y se procede al registro de la variación de intensidad con el tiempo que se produce a lo largo de la electrolisis que, cuando el proceso está controlado por la difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo de trabajo, responde a una curva exponencial de tipo:

$$i = i_0 \cdot \exp(-\beta \cdot t),$$

siendo i_0 la intensidad inicial que depende de la anchura δ_D de la capa de difusión, al igual que el coeficiente β (249):

$$i_0 = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot c / \delta_D,$$

$$\beta = A \cdot D / V \cdot \delta_D.$$

Las condiciones de trabajo son similares a las especificadas en los apartados anteriores, pero un requisito importante es el de incorporar un electrodo de trabajo de gran superficie, a fin de conseguir densidades de corriente lo suficientemente elevadas como para conseguir completar la electrolisis en tiempos razonables. Por ello se utilizan baños de mercurio, mallas de platino o barras de grafito como electrodos activos en las células para electrolisis; eventualmente, puede favorecerse la llegada de las especies electroactivas al electrodo de trabajo por agitación mecánica (agitadores magnéticos, burbujeo de gas inerte).

La cantidad total de carga eléctrica Q que ha circulado en la electrolisis de n_s moles de una determinada especie se determina por integración de la curva $i=f(t)$, obtenida normalmente con un registrador automático adecuado, verificándose:

$$Q = n.F.n_s,$$

expresión que corresponde a las leyes de la electrolisis de Faraday. Como criterio para la determinación del punto final del proceso se acepta la reducción de la intensidad a 1/1000 de la intensidad inicial. El potencial aplicado se sitúa en torno al máximo de la onda polarográfica o pico ciclovoltamétrico correspondiente, teniendo en cuenta que de él dependen las concentraciones de equilibrio de las formas oxidada y reducida involucradas según la ecuación de Nernst. De acuerdo con ella, para conseguir una conversión del 99% de la especie electroactiva (oxidación o reducción), el potencial aplicado, E , debe verificar $|E-E^{\circ}'|=118/n$ (mV).

Como problemas adicionales hay que citar las llamadas corrientes de carga, asociadas al comportamiento de la interfase electrodo-disolución como un condensador y la corriente de fondo, susceptibles de calibrado.

APENDICE VI. UN MODELO PARA LA CINETICA DE LA REACCION ENTRE LA TRIFENILFOSFINA Y LOS COMPLEJOS SULFOSUSTITUIDOS DE MOLIBDENO CON IDA Y TIDA.

Partiendo del modelo anteriormente descrito y bajo la hipótesis adicional de que la reacción del complejo de partida con la fosfina es de segundo orden, lo que es razonable esperar a la vista de los datos existentes en la bibliografía, la cinética de dicha reacción quedaría descrita por la ecuación:

$$-dc_6/dt = dc_4/dt = -dc_p/dt = dc_s/dt = k.c_6.c_p,$$

en la que c_6 y c_4 designan, respectivamente, las concentraciones en un instante t de los complejos de Mo(VI) y de Mo(IV), mientras que c_p representa la concentración de fosfina, c_s la de sulfuro de fosfina y k la constante de velocidad de la reacción.

Sin embargo, debemos tener en cuenta el efecto debido a la reacción de formación de dímeros de Mo(V), descrita por la ecuación de equilibrio:

$$K_{eq} = c_5/c_6.c_4,$$

siendo K_{eq} la constante de equilibrio del proceso y c_5 la concentración de la especie dimerica de Mo(V).

Por otra parte, si representamos por a la concentración del complejo inicial y por b la concentración inicial de fosfina, se verificarán las relaciones:

$$a = c_6 + c_4 + 2.c_5,$$

$$b = c_p + c_s.$$

De esta forma, podemos obtener:

$$c_4 = (a - c_6) / (1 + 2.K_{e_q}.c_6),$$

$$c_5 = K_{e_q}.c_6.(a - c_6) / (1 + 2.K_{e_q}.c_6).$$

Si se producen variaciones infinitesimales en las concentraciones, dx, dy, correspondientes a las reacciones de sulfotransferencia y dimerización, respectivamente, podremos escribir:

$$1/K_{e_q} = (c_6 - dx - dy)(c_4 + dx - dy) / (c_5 + dy),$$

Si tenemos en cuenta que $K_{e_q} = c_5 / c_6.c_4$, podemos llegar a las expresiones:

$$dy/dx = (c_6 - c_4) / (c_6 + c_4 + 1/K_{e_q}),$$

$$-dc_6/dt = k.c_6.c_p(1 + dy/dx).$$

de forma que, suponiendo que $1/K_{e_q}$ posee un valor suficientemente grande, una aproximación razonable podría ser $dy/dx = 0$, a partir de la cual, combinando las ecuaciones anteriores, es posible llegar a establecer, bajo la suposición adicional del empleo de un exceso elevado de fosfina ($c_p \approx b$):

$$c_6 = a.e^{-kbt},$$

a partir de la cual podemos calcular las concentraciones de las diferentes especies presentes en un instante t arbitrario, así, para c_4 y c_5 .

$$c_6 = a(1 - e^{-kbt}),$$

$$c_p = b - a.e^{-kbt},$$

$$c_4 = a.(1 - e^{-kbt}) / (1 + 2.K_{e_q}.a.e^{-kbt}),$$

$$c_5 = K_{e_q}.a^2.e^{-kbt}.(1 - e^{-kbt}) / (1 + 2.K_{e_q}.e^{-kbt}).$$

Podemos efectuar un estudio cuantitativo de la cinética del proceso químico en estudio utilizando las medidas de absorbancia en la región V-UV a diferentes tiempos. Nuestras medidas se restringen a la región visible por cuanto en ella las únicas especies absorbentes son los complejos de molibdeno, mientras que en el UV próximo se produce también absorción luminosa por parte de la fosfina y el sulfuro de fosfina, lo que complica aún más la situación.

En estas condiciones, y haciendo la suposición adicional de que se cumple la ley de Lambert-Beer para las diferentes especies absorbentes de molibdeno, lo que es plenamente aceptable en el rango de concentraciones utilizado, podemos escribir:

$$A = \epsilon_6 \cdot C_6 + \epsilon_4 \cdot C_4 + \epsilon_5 \cdot C_5,$$

siendo A la absorbancia de la disolución a una longitud de onda determinada y en un instante t arbitrario y ϵ_6 , ϵ_4 y ϵ_5 los coeficientes de extinción molar, a esa longitud de onda, de cada una de las especies complejas presentes.

Si suponemos que en el instante inicial la absorbancia A_0 se puede escribir como $A_0 = \epsilon_6 \cdot a$, y que a tiempo infinito, la absorbancia A_∞ será $A_\infty = \epsilon_4 \cdot a$, podremos construir la curva teórica $A=f(t)$ tomando diferentes ternas de valores de las constantes k, K_{eq} y de del coeficiente de extinción molar ϵ_5 , curva susceptible de un análisis estadístico de comparación con los valores experimentales.

APENDICE VII. DETALLES EXPERIMENTALES.

Los principales reactivos utilizados, químicamente puros y para análisis han sido molibdato sódico ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) R.A. de Merck, ácido aspártico (Merck), ácido iminodiacético (Aldrich), sulfuro de boro (B_2S_3) (Fluorochem) y trifenilfosfina (Sigma). Para el mantenimiento de la fuerza iónica del medio en las distintas técnicas de análisis instrumental en disolución se ha empleado perclorato de sodio ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Merck), cloruro de potasio (KCl) (Merck) y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Aldrich). Las valoraciones potenciométricas y el ajuste del pH en las diferentes experiencias se han realizado utilizando lentejas de sosa QUIMON para análisis y ácidos clorhídrico y nítrico (Panreac) y ácido perclórico (Merck), así como ácido acético glacial (Panreac). Como patrones primarios hidrogenoftalato potásico y tris(hidroximetil)aminoetano (Merck). Como disolventes agua bidestilada, metanol y dimetilsulfóxido (Panreac).

Los espectros de RMN multinuclear se han obtenido con un espectrómetro Bruker AC-200 a 200 MHz (^1H), 50.32 MHz (^{13}C), 13.04 MHz (^{95}Mo) y 27.13 MHz (^{17}O).

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

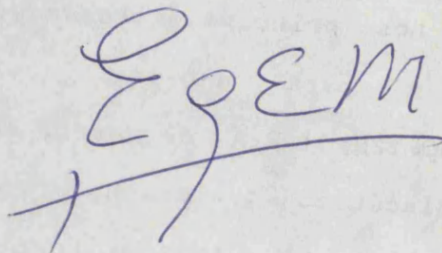
Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de

D. ANTONIO DOMENECH CARBO

la calificación de APTO (CUM LAUDE)

Valencia, a 20 de Diciembre de 1989

El Secretario,



A handwritten signature in blue ink, appearing to be "EgEM", written over a horizontal line.

