

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE FARMACIA**  
Departamento de Química Inorgánica y Analítica



TESIS DOCTORAL

**Oxohaluros de molibdeno (V) con bases orgánicas  
protonadas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Esther Parrondo Iglesias**

DIRECTOR:

**Rafael Lozano Fernández**

Madrid, 2015

TP  
1984  
-----  
141

Esther Parrondo Iglesias



x-53-224509-0

OXOHALUROS DE MOLIBDENO (V) CON BASES ORGANICAS PROTONADAS

Departamento de Química Inorgánica Analítica  
Facultad de Farmacia  
Universidad Complutense de Madrid  
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 141/83

© Esther Parrondo Iglesias  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1984  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-19183-1984

Es.ther PARRONDO IGLESIAS

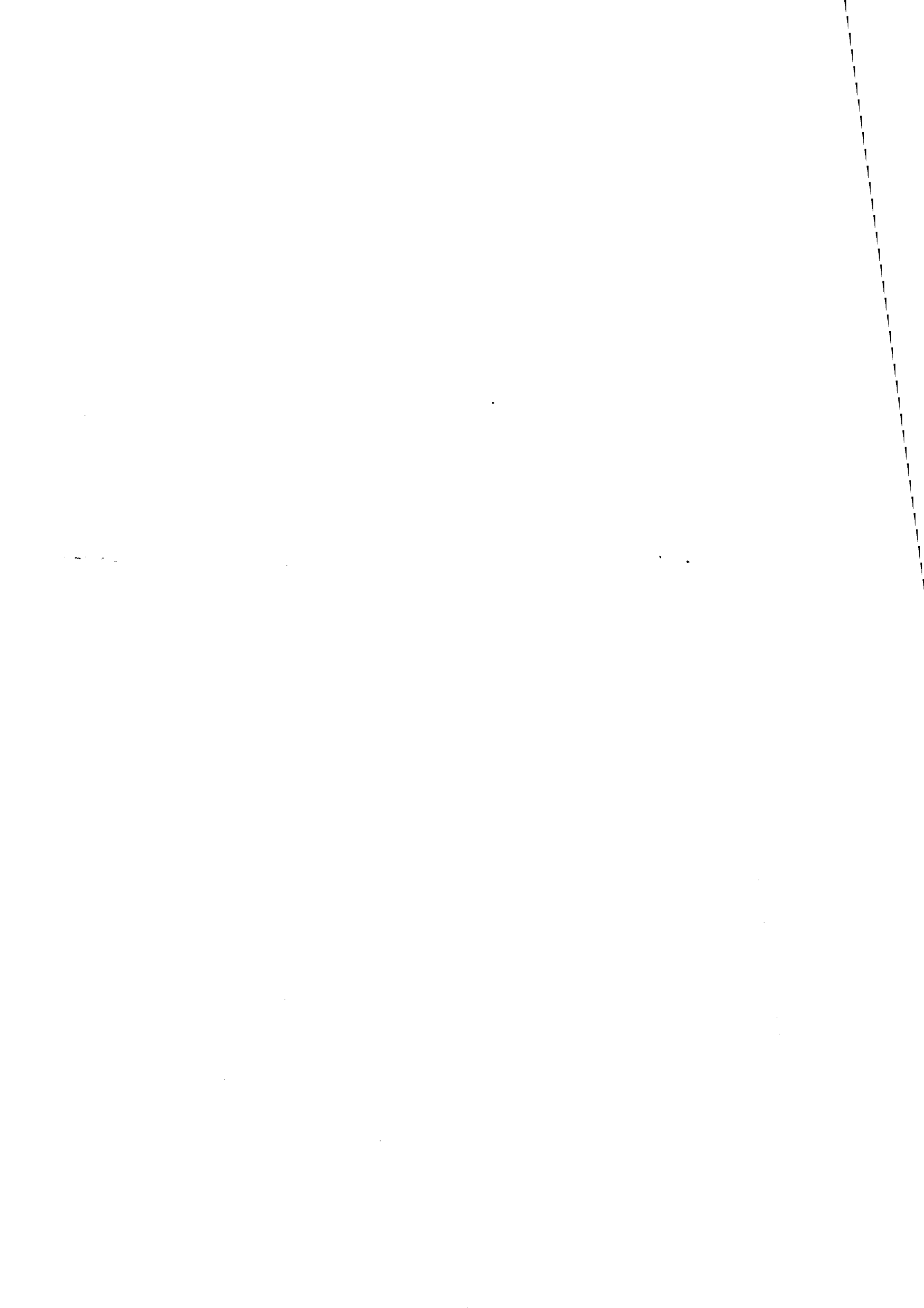
OXOHALUROS DE MOLIBDENO (V) CON BASES  
ORGANICAS PROTONADAS

Departamento de Química Inorgánica y Analítica  
Facultad de Farmacia  
Universidad Complutense de Madrid

Año 1.931



*Dedico esta tesis, a mi esposo,  
colaborador infatigable, y a  
mis hijos, con cariño.*



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

Quiero también expresar mi reconocimiento al Prof. Dr. D. Rafael LOZANO FERNANDEZ, director de este trabajo, por los consejos y orientaciones que han hecho posible su realización.

Hago patente mi agradecimiento a todos mis compañeros y personal del Laboratorio por la amistad y ayuda que me han brindado en todos estos años, y a J.M. PEREZ LUINA por su labor mecanográfica.

Por último, quiero dedicar mi profundo cariño a la memoria de mis padres y hermana, y al resto de mis hermanos, quienes con su sacrificio han contribuido a la realización de mis estudios, que culmina con esta Tesis Doctoral.



DON ANTONIO DOADRIO LOPEZ, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO  
DE QUIMICA INORGANICA Y ANALITICA DE LA FACULTAD DE  
FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

CERTIFICA: Que la Licenciada Doña Esther PARRONDO  
IGLESIAS, ha realizado en el Departamento  
de Química Inorgánica y Analítica de la  
Facultad de Farmacia, bajo la dirección  
conjunta del Prof. Dr. D. Antonio DOADRIO  
LOPEZ y del Prof. Dr. D. Rafael LOZANO  
FERNANDEZ, el presente trabajo, que para  
optar al grado de Doctor en Farmacia pre-  
senta con el título:

"OXOHALUROS DE MOLIBDENO (V) CON  
BASES ORGANICAS PROTONADAS".

Y para que así conste, firmo el presente  
certificado en Madrid, en el mes de julio  
de mil novecientos ochenta y uno.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE FARMACIA

OXOHALUROS DE MOLIBDENO (V) CON BASES  
ORGANICAS PROTONADAS

MEMORIA, que para optar al grado  
de Doctor en Farmacia, presenta

Esther PARRONDO IGLESIAS

Año 1.981



I N D I C E

	<u>Página</u>
<u>PARTE GENERAL</u> .....	1
I. <u>INTRODUCCION</u> .....	2
II. <u>COMPLEJOS DERIVADOS DEL CATION MOLIBDILLO <math>MoO_3^+</math></u> .....	3
III. <u>COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON PUENTE DE OXIGENO</u> <u>DERIVADOS DEL CATION <math>Mo_2O_3^{4+}</math></u> .....	14
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	23
INTRODUCCION .....	24
I. <u>COMPUESTOS CON AMINAS ALIFATICAS PRIMARIAS</u> ...	26
I.1. Obtenciones .....	26
I.1a. Oxopentacloro molibdato de etila- mina .....	26
I.1b. Oxopentabluro molibdato de propi- lamina .....	27
I.1c. Oxopentacloro molibdato de isopro- pilamina .....	28
I.1d. Oxopentacloro molibdato de butila- mina .....	29
I.1e. Oxopentacloro molibdato de terbu- tilamina .....	30
I.1f. Oxopentacloro molibdato de octila- mina .....	31
I.2. Análisis .....	32
I.2a. Molibdeno .....	32
I.2b. Cloro .....	33
I.2c. Nitrógeno .....	33

	<u>Página</u>
<u>TECNICAS UTILIZADAS PARA LA DETERMINACION ESTRUCTURAL</u>	44
I.3. Momentos magnéticos .....	44
I.4. Espectros infrarrojos .....	46
I.5. Espectros electrónicos .....	46
I.6. Análisis térmico diferencial y termogra- vimétrico .....	46
<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u> .....	67
<u>II. COMPUESTOS CON AMINAS ALIFATICAS SECUNDARIAS Y     TERCIARIAS</u> .....	83
II.1. Obtenciones .....	83
II.1a. Oxopentacloro molibdato de la dipropilamina .....	83
II.1b. Oxopentacloro molibdato de la diisopropilamina .....	84
II.1c. Oxopentacloro molibdato de la triethylamina .....	85
II.2. Análisis .....	86
II.3. Momentos magnéticos .....	92
II.4. Espectros infrarrojos .....	92
II.5. Espectros electrónicos .....	92
II.6. Análisis térmico diferencial y termogra- vimétrico .....	105
<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u> .....	105
<u>III. OXOPENTACLORO MOLIBDATOS (V) DE AMINAS AROMATI-     CAS Y CICLICAS</u> .....	113
III.1. Obtenciones .....	113
III.1a. Oxopentacloro molibdato (V) de anilina .....	113
III.1b. Oxopentacloro molibdato de o-Toluidina .....	114

	<u>Página</u>
III.1c. Oxopentacloro molibdato de m-Toluidina .....	115
III.1d. Oxopentacloro molibdato de p-Toluidina .....	116
III.1e. Oxopentacloro molibdato de ciclohexilamina .....	118
III.2. Análisis .....	118
III.3. Momentos magnéticos .....	119
III.4. Espectros infrarrojos .....	119
III.5. Espectros electrónicos .....	119
III.6. Análisis térmico diferencial y termogra- vimétrico .....	139
<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u> .....	139
<u>IV. OXOHALUROS DE MOLIBDENO (V) CON ETILENDIAMINA</u> .	156
<u>INTRODUCCION</u> .....	156
IV.1. Obtenciones .....	158
IV.1a. Oxopentacloro Molibdato de Eti- lendiamina .....	158
IV.1b. Oxotricloro etilendiamin de Mo(V). Isómero rosa .....	159
IV.1c. Oxotricloro etilendiamin de Mo(V). Isómero pardo .....	159
IV.1d. Oxotricloro etilendiamin de Mo(V). Isómero verde .....	160
IV.1e. $\mu$ -dioxo bis (oxocloroetilendia- min) de Mo(V) .....	160
IV.2. Análisis .....	161
IV.3. Momentos magnéticos .....	161
IV.4. Espectros infrarrojos .....	161
IV.5. Espectros electrónicos .....	177
IV.6. Análisis térmico diferencial y termogra- vimétrico .....	177

	<u>Página</u>
<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u> .....	177
<u>CONCLUSIONES</u> .....	197
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	207

PARTE GENERAL

PARTE GENERAL

I. INTRODUCCION.

El Molibdeno, es un elemento que da lugar a gran número de combinaciones con estados de oxidación de -2 a +6. Sin embargo, en soluciones acuosas los estados de oxidación que predominan son los de +6, +5 y +3. Existen algunos complejos de Mo (IV) relativamente estables como el  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ .

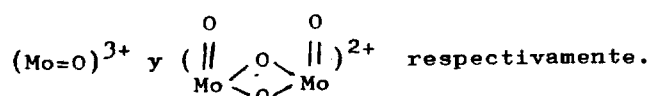
Cuando el molibdeno se encuentra como Mo (VI) y Mo (V), presenta una gran afinidad por los ligandos dadores de oxígeno, y en menor proporción por los ligandos dadores de nitrógeno y azufre.

En los estados de oxidación de +6 y +5, el molibdeno forma numerosas combinaciones, siendo de especial importancia las que contienen los siguientes iones:  $\text{MoO}^{4+}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ ,  $\text{MoO}^{3+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{4+}$ , interesándonos los cationes molibdilico ( $\text{MoO}^{3+}$ ) y  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$  puesto que los diferentes complejos objeto de esta investigación son derivados de dichos cationes. De estas combinaciones, las más abundantes son las de fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{4+}$ , es decir las que dan lugar a complejos dímeros de Mo(V) o Mo(VI) con una unión de los dos átomos de molibdeno a través de puente de oxígeno, ya sea del tipo monoxo Mo-O-Mo o del tipo dioxo

$$\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Mo}:$$

Los complejos obtenidos de Mo(V) y Mo(VI), presentan una gran estabilidad, debido a la formación de enlaces múltiples entre el átomo de molibdeno y un átomo de oxígeno terminal, Mo=O.

Según la disposición de estos enlaces, los cationes molibdiilo ( $\text{MoO}^{3+}$ ) y  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  presentan unas estructuras



El molibdeno (V) presenta una configuración electrónica externa  $3d^1$ , es decir con un electrón desapareado y por tanto debe poseer un valor teórico de su momento magnético de alrededor de 1,73 M.B., dicho valor está en concordancia con los encontrados para los complejos monómeros de Mo(V), como pueden ser los complejos derivados del catión molibdiilo. Sin embargo, los complejos dímeros de Mo(V), presentan un valor de su momento magnético mucho más pequeño que el esperado de 1,73 M.B., y que incluso en algunos casos los compuestos son diamagnéticos.

En este estudio se realiza la discusión de este hecho para los complejos dímeros obtenidos derivados del catión  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ .

En los estudios realizados sobre los complejos de Mo(V) y Mo(VI), con puente binuclear Mo-O-Mo ó  $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Mo}$ , por espectroscopia infrarroja, se ha demostrado la existencia de dos modos de vibración.

Dos de estos modos corresponden a los modos antisimétrico y simétrico del enlace Mo=O. Sus correspondientes bandas se manifiestan en la región 1.000 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , atribuyéndose la de más alta frecuencia al modo antisimétrico. Los otros dos modos de vibración corresponden a los modos antisimétrico del enlace puente Mo-O<sub>p</sub>, apareciendo las correspondientes bandas en la región 800-400  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la de más alta frecuencia la que corresponde al modo antisimétrico.

## II. COMPLEJOS DERIVADOS DEL CATION MOLIBDILO ( $\text{MoO}^{3+}$ ).

De todas las especies químicas que el molibdeno da con su estado de oxidación +5, especial interés tiene para nosotros el catión molibdilo ( $\text{MoO}^{3+}$ ), puesto que a partir de él se han obtenido los diferentes complejos que son objeto de este estudio.

Newton y col.<sup>(1)</sup>, obtienen la sal de Klason, de fórmula  $(\text{NH}_4)_2(\text{MoOCl}_5)$ , a partir del hidróxido de molibdilo  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ , que es uno de los primeros complejos derivados del catión molibdilo que se obtuvieron.

Gray y Hare<sup>(2)</sup>, realizan los cálculos sobre los niveles energéticos que corresponden al catión molibdilo y al catión cromilo ( $\text{CrO}^{3+}$ ), basándose en los trabajos de Balhau- sen y Gray<sup>(3)</sup> sobre los niveles energéticos del catión vana-

dilo ( $\text{VO}^{2+}$ ), y siguiendo un criterio análogo a los mismos. Ambos cationes -molibdilo y cromilo-, presentan configuración electrónica externa  $3d^1$  y son isoelectrónicos con el catión vanadilo. Hasta ese momento los únicos complejos obtenidos eran los derivados del anión molecular  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  (4) y del  $\text{CrOCl}_5^{2-}$  (5). Para este ión complejo se puede aceptar una simetría  $C_{4v}$ , análoga a la del  $\text{SO}_4\text{VO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , como se puede apreciar en la figura 1.

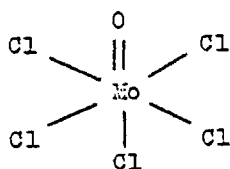


FIGURA 1 - Representación del ión  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ .

En la molécula se establecen los siguientes enlaces:

- i) En el grupo M-O:
  - a) 1 enlace  $\sigma$  de simetría  $a_1$  entre el orbital híbrido  $sp$ , del oxígeno y el orbital híbrido  $(n+1)s+nd_z^2$  del metal.
  - b) 2 enlaces  $\pi$  de simetría  $e$  entre los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  del oxígeno y los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  del metal.
- ii) Del metal con los restantes ligandos:
  - a) 4 enlaces  $\sigma$  entre los orbitales  $3p_z$  de los cuatro

átomos de Cl del plano ecuatorial y los siguientes orbitales del metal:

$(n+1)s-nd_z^2$	(simetría $a_1$ )
$(n+1)p_x$	(simetría e)
$(n+1)p_y$	(simetría e)
$(nd_x^2-y^2)$	(simetría $b_2$ )

- b) 1 enlace  $\sigma$  con el átomo de Cl situado en posición axial entre el orbital  $3p_z$  de éste y el  $(n+1)p_z$  del metal.
- c) El orbital  $d_{xy}$  no se combina con ninguno de los ligandos y queda como no enlazante.

El esquema de los niveles energéticos dado por Gray y Hare<sup>(2)</sup>, se puede apreciar en la figura 2.

En el complejo, los 17 electrones de valencia (los 6 electrones del oxígeno, los 10 electrones de los átomos de cloro y el electrón del metal), se distribuyen en el nivel de más baja energía; correspondiendo al estado fundamental  $^2B_2$  la siguiente configuración electrónica:

$$^2B_2 (Ia_1^2, IIa_1^2, b_1^2, e\sigma^4, IIIa_1^2, e\pi^4, b_2^1)$$

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

Las transacciones electrónicas son de dos tipos:

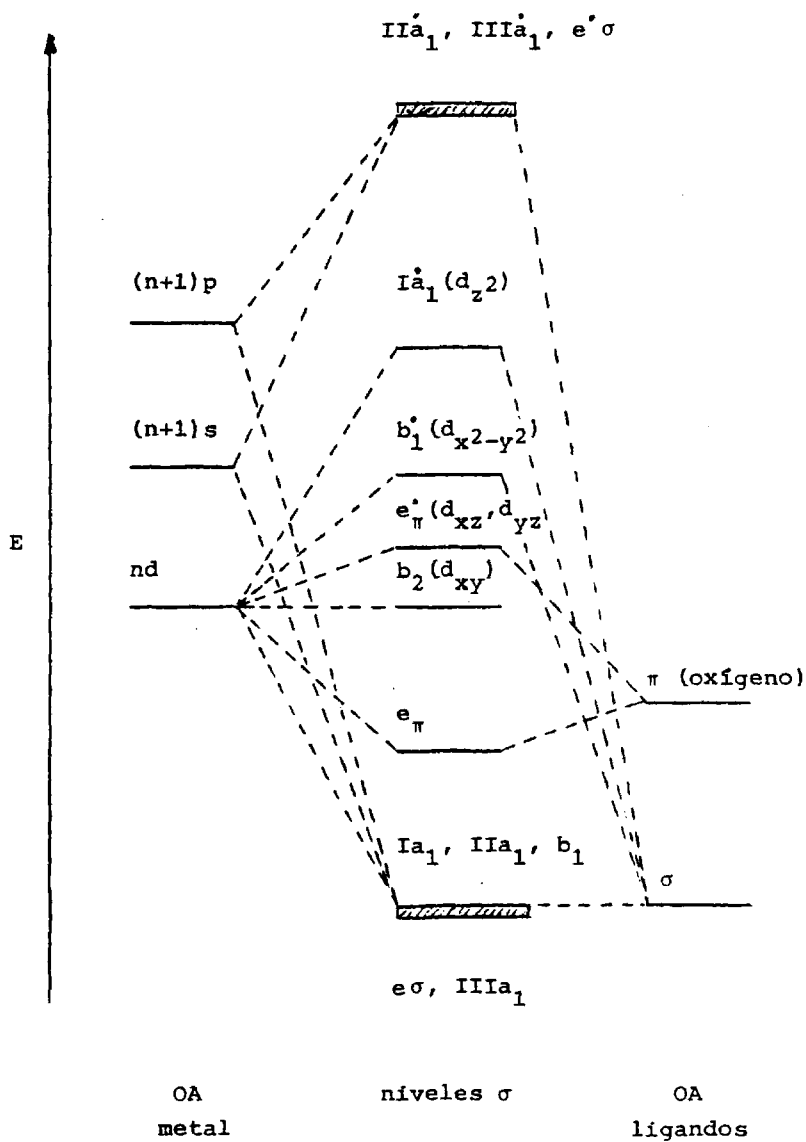
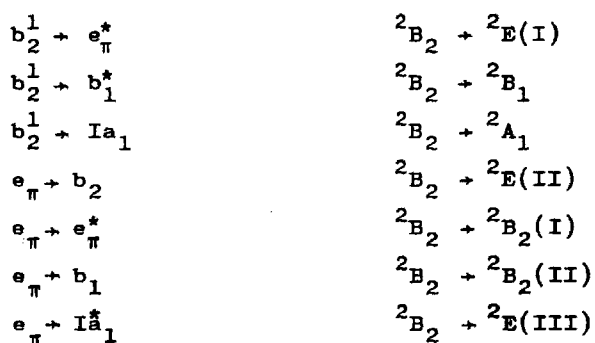


FIGURA 2 - Niveles energéticos.

- a) De campo cristalino (transiciones d-d), que corresponden a transiciones del electrón  $b_2^1$  a los niveles  $e_\pi^*$ ,  $b_1^*$ ,  $Ia_1^*$ .
- b) De transferencia de carga, que corresponde a transiciones de electrones  $\pi$  del oxígeno situados en el nivel  $e_\pi$  a los niveles  $b_2$ ,  $e_\pi^*$ ,  $b_1^*$  y  $Ia_1^*$ .

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



De los complejos obtenidos  $(NH_4)_2(MoOCl_5)$  y  $(NH_4)_2(CrOCl_5)$ , se realizaron los respectivos espectros de reflectancia dando los resultados que se muestran en la Tabla 1, en la que también se incluyen, con fines comparativos, las bandas del  $SO_4VO \cdot 5H_2O$ .

Posteriormente, Horner y Tyres<sup>(6)</sup>, realizan un trabajo sobre una serie de oxoclorocomplejos de Mo(V) obtenidos a partir del  $MoCl_5$ , según describen en un trabajo anterior<sup>(7)</sup>. Los espectros en zona ultravioleta los efectúan

TABLA 1

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

sobre el producto sólido, haciendo una pastilla de KCl, mientras que para el espectro en zona visible utilizan disoluciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Para la asignación de las bandas tienen en cuenta el esquema de niveles energéticos dado anteriormente por Gray y Hare<sup>(2)</sup> para el catión molibdilo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2, indicando las bandas de absorción y sus asignaciones para la zona visible del espectro, así como el valor del coeficiente de absorción molar.

Por los datos expuestos, se puede apreciar que la sustitución de cinco ligandos cloro por tres cloro y otros dos ligandos con átomos dadores de oxígeno, ejerce poca influencia en el espectro en zona visible. Existe gran analogía en el espectro en zona visible de los complejos de molibdeno, lo que indica que la distorsión tetragonal impuesta por el enlace Mo-O, es la desviación más importante de la simetría cúbica.

Edwards<sup>(8)</sup>, obtiene otro tipo de complejos de Mo(V) por reacción de  $\text{MoOCl}_3$  con nitrilos aromáticos o bases nitrogenadas de los tipos  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{RCN}$  (donde R son grupos metilo, etilo o propilo);  $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{L}$  (donde L es fenantrolina o bipyridilo) y  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{PPh}$ . Los espectros electrónicos los realiza en disolución y la asignación de las bandas las realiza teniendo en cuenta el esquema de niveles energéticos obtenido por Gray y Hare<sup>(2)</sup> para el catión molibdilo. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 3,

TABLA 2

Complejo	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$	Asignación
$\text{MoOCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	13.900	57,3	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$
	23.600	51,0	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	13.800	20,5	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$
	23.300	25,2	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$	13.600	51,6	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$
	22.600	37,6	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	13.800	19,0	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$
	22.700	9,4	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	13.500	18,9	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}_1$
	22.300	11,2	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$

donde se muestran las bandas de absorción y sus correspondientes asignaciones. Los datos obtenidos hacen la validez de dicho esquema para los compuestos estudiados.

TABLA 3

Complejo	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Asignación	Tipo de transición
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{MeCN}$	13.700 d	${}^2B_2 + {}^2E(I)$	Campo de ligandos
	19.200 d	${}^2B_2 + {}^2B_1$	Campo de ligandos
	26.000 m	${}^2B_2 + {}^2E(II)$	Transferencia de carga
$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{PrCN}$	13.500 d	${}^2B_2 + {}^2E(I)$	Campo de ligandos
	19.200 d	${}^2B_2 + {}^2B_1$	Campo de ligandos
	25.000 m	${}^2B_2 + {}^2E(II)$	Transferencia de carga

A partir de estos trabajos se multiplican las investigaciones obteniéndose innumerables complejos de Mo(V) con halógenos. Así Allen y col.<sup>(9)</sup>, obtienen otros complejos de Mo(V) a partir del  $\text{MoCl}_5$ . De esta forma obtienen sales de Mo(V) que responden a la fórmula  $M^I_2(\text{MoOCl}_5)$ , siendo  $M^I$  un catión monovalente o una amina protonada. La obtención la llevan a cabo haciendo reaccionar el  $\text{MoCl}_5$  con el correspondiente cloruro del metal o el clorhidrato de la amina y mezclándolos en relación  $M^I:\text{Mo(V)}$  de 2:1. La solución resultan

te la saturan con HCl gas a 0°C precipitando las sales. De esta forma obtienen las sales de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$  y  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$ .

Realizan las medidas de susceptibilidades magnéticas de todas las sales, presentando unos valores de su momento magnético a una temperatura de 300°K entre 1,69 y 1,74 M.B. Así mismo realizan los espectros infrarrojos de todos los complejos obtenidos, y en todos ellos aparece una banda intensa a  $967\text{ cm}^{-1}$  que atribuyen, al igual que otros autores<sup>(10)</sup>, a la vibración del enlace  $\text{Mo}=\text{O}$ .

A partir de la sal de Klason  $(\text{NH}_4)_2(\text{MoOCl}_5)$  obtenida por Newton y col.<sup>(1)</sup>, Pence y Selbin<sup>(11)</sup>, obtienen una serie de complejos de fórmula  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{MoOCl}_3)\text{L}$ , siendo L un ligando orgánico bidentado. Realizadas las medidas de susceptibilidades magnéticas, presentan valores de los momentos magnéticos que oscilan entre 1,63 y 1,87 M.B., lo que nos indica que todos estos conceptos son monómeros debido al alto valor de dicho momento magnético. Los resultados obtenidos en los espectros infrarrojos realizados en Nujol, dan una banda desde 976 a  $955\text{ cm}^{-1}$  dependiendo del ligando, y que igual que Allen atribuyen al enlace  $\text{Mo}=\text{O}$ .

Saha y Halder<sup>(12)</sup>, partiendo del  $\text{MoO}_3$ , obtienen el ácido oxopentacloromolibdico (V) dihidrato  $\text{H}_2(\text{MoOCl}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dihidratado y el ácido oxotetracloromolibdico (V)  $\text{H}(\text{MoOCl}_4)$ . Los resultados obtenidos de la medida de las susceptibilidades magnéticas da unos valores de los momentos magnéticos

de 1,62 M.B. para el ácido oxopentacloromolibdico (V) dihidratado y de 1,61 M.B. para el ácido oxotetracloromolibdico (V). El estudio de los espectros infrarrojos les lleva a asignar una banda muy intensa a  $970 \text{ cm}^{-1}$ , y que correspondería a la vibración de tensión del enlace Mo=O, en coincidencia con Barraclough<sup>(10)</sup>.

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos después de realizados los espectros electrónicos, coincidiendo dichos resultados con los calculados por Gray y Hare<sup>(2)</sup> para el catión molibdilo.

### III. COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON PUENTE OXIGENO DERIVADOS DEL CATION $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ .

Otros de los tipos de complejos de Mo(V) de gran interés, son los derivados del catión  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ , complejos dimeros con puente monoxo y dióxo.

Son Montequi y Malatesta los primeros autores que obtienen complejos dimeros de Mo(V) con un átomo de oxígeno puente. Montequi<sup>(13, 14)</sup>, obtiene una serie de xantatos de Mo(V) a los que atribuye una fórmula

TABLA 4

Complejo	max. (m)	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$		Asignación
$\text{H}_2(\text{MoOCl}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	700	14.280	55	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$
	435	22.990	63	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$
	350	28.570	364	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{II})$
	310	32.250	3.500	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_2(\text{I})$
	250	40.000	2.960	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{III})$
$\text{H}(\text{MoOCl}_4)$	706	14.170	11	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{I})$
	441	22.680	10	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_1$
	355	28.170	426	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{II})$
	310	32.250	2.970	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_2(\text{I})$
	241	41.500	3.260	${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{III})$

$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{xantato})_4$  y estructura dímera con puente Mo-O-Mo. Posteriormente, Malatesta<sup>(15, 16)</sup>, obtiene un isopropil y un n-propil xantato de Mo(V) deduciendo por métodos químicos que se trata de dímeros en los que el molibdeno se encuentra en estado de oxidación +5. Al mismo tiempo, obtiene una serie de dialquil ditiocarbamatos de Mo(V), de características análogas.

En esta misma línea, y por difracción de Rayos X, Blake, Cotton y Wood<sup>(17)</sup>, determinan la estructura molecular del etil xantato de molibdeno. De esta forma establecen que la estructura molecular del etil xantato es octaédrica.

Cotton y Hunter<sup>(18, 19)</sup>, estudian el espectro infrarrojo del etil xantato de Mo(V), y asignan la banda que se manifiesta a  $950 \text{ cm}^{-1}$ , como la correspondiente a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O y dos bandas que se manifiestan a  $760$  y  $438 \text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del enlace puente Mo-O-Mo. Al no observar la banda correspondiente al modo antisimétrico del enlace Mo=O pero sí manifestarse la vibración de tensión simétrica de dicho enlace, ésto les indica que los dos enlaces Mo=O se encuentra en disposición, lo que está en concordancia con los estudios realizados anteriormen

te por Cotton y col.<sup>(17)</sup> por difracción de Rayos X de éste complejo y con el estudio de espectrofotometría infrarroja de otros complejos con enlace Mo=O en disposición cis o trans respecto a otro.

En los estudios realizados con los complejos de dialquilditiocarbamatos de Mo(V), se ha apreciado un comportamiento semejante. Así Ricard y col.<sup>(20)</sup>, han determinado la estructura molecular del di-n propil ditiocarbamato de Mo(V) de fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2)_4$ , siendo similar a la obtenida por Blake, Cotton y Wood<sup>(17)</sup> del etil xantato de Mo(V). Igualmente tiene una estructura octaédrica distorsionada, con los dos átomos de oxígeno del enlace Mo=O en disposición cis. Las distancias existentes tanto en el esqueleto del  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}_8$  como en el caso del etil xantato con idénticas.

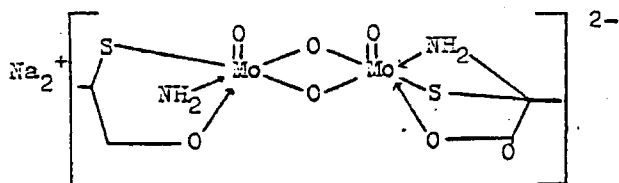
Igualmente Cotton y col.<sup>(19)</sup>, estudian el espectro infrarrojo del di-n propil ditiocarbamato de Mo(V) y asignan la banda que se manifiesta a  $975 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace Mo=O, y dos bandas a  $770$  y  $447 \text{ cm}^{-1}$  a los respectivos modos antisimétrico y simétrico del enlace Mo-O-Mo.

Doadrio y col.<sup>(21)</sup> realizan un estudio comparativo de los espectros infrarrojos de una serie de dialquil ditiocarbamatos de Mo(V) con distintos radicales (etil, n-propil, isopropil, isobutil y piperidin), con los de sus sales alcalinas, asignando una banda entre  $930-910 \text{ cm}^{-1}$  al modo simétrico del enlace Mo=O de  $390-350 \text{ cm}^{-1}$  para el enlace Mo-S.

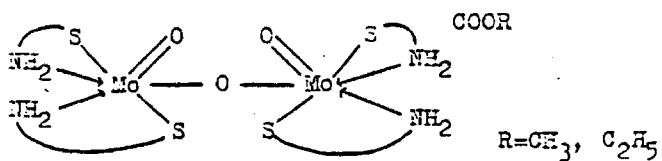
Según estos trabajos, se observa que los complejos dímeros de molibdeno (V) con puente monoxo y fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{LL}_4$ , son conocidos desde antiguo. Sin embargo, los complejos dímeros de molibdeno (V) con puente dioxo y fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{LL}_2$ , no se han aislado hasta el año 1.968, en que Kay y Mitchel<sup>(22)</sup> aislan la sal sódica del complejo de Mo(V) con cisteína. A dicha sal la formulan como  $\text{Na}_2(\text{Mo}_2^{\text{V}}(\text{L-H}_1\text{Cys})_2\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , siendo la coordinación del molibdeno 7, y la relación estequiométrica 1:1. El complejo tiene un enlace metal-metal -debido a lo cual es diamagnético-, con un valor de longitud de enlace de  $2,57 \text{ \AA}$  y una banda en el espectro infrarrojo a  $1.590 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración antisimétrica de un grupo  $\text{COO}^-$  no coordinado. La estructura cristalina de este complejo fue determinada por difracción de Rayos X por Knox y Prout<sup>(23, 24)</sup>, confirmándose que es de relación 1:1 binuclear con un puente dioxo en el cual la cisteína actúa como ligando tridentado y el grupo carboxílico está débilmente unido, lo que sugiere, que puede ser desplazado por otros ligandos en disolución e inactivar el complejo. En solución alcalina (pH entre 7,5 y 11,0), y en condiciones anaerobias, en el complejo de color amarillo y con máximo de absorción a 360 nm, se produce un desplazamiento de su máximo de absorción a 550-635 y 750 nm, apareciendo una pequeña señal en el RSE, debido a una pequeña contribución de una forma monómera en equilibrio con la especie dímera<sup>(25)</sup>.

Melby<sup>(26)</sup>, prepara complejos de Mo(V) y Mo(VI) con cisteína y sus esteres. El compuesto de Mo(V) con cisteína

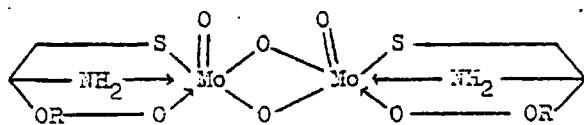
tiene un puente binuclear, siendo su estructura:



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



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



Melbin estudia el espectro infrarrojo de estos compuestos y asigna las bandas que se manifiestan en la región de  $995\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones de tensión del enlace  $\text{Mo}=\text{O}$ , y las que aparecen a una frecuencia de 450 y  $750\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones del enlace puente.

Todos estos complejos presentan dos átomos de  $\text{Mo(V)}$  con un índice de coordinación de 6 ó 7. Hasta el año 1.974, no se obtiene ningún complejo dímero de  $\text{Mo(V)}$  con puente dioxo y en los que el molibdeno se encuentra pentacoordinado.

Newton y col.<sup>(27)</sup>, obtienen un complejo de  $\text{Mo(V)}$  con puente dioxo. Este compuesto es un dioxo bis (oxo dietil ditiocarbamato) de  $\text{Mo(V)}$ . En el estudio de los espectros infrarrojos de estos compuestos, aparecen cuatro bandas asignables a los enlaces  $\text{Mo}-\text{O}$ , dos correspondientes al enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  y otros dos al enlace  $\text{Mo}-\text{O}$ . Las dos primeras se manifiestan a 980 y  $970\text{ cm}^{-1}$ , y las dos últimas a 480 y  $740\text{ cm}^{-1}$ . Estos mismos autores, estudian el espectro infrarrojo de una serie de dialquil ditiocarbamatos de  $\text{Mo(V)}$  con puente monoxo de fórmula  $\text{LL}_4\text{Mo}_2\text{O}_3$  y no encuentran diferencias en la zona del espectro infrarrojo antes indicada.

Ricard y col.<sup>(28)</sup>, completan el estudio con la determinación de la estructura del complejo dioxo bis (oxo dietil ditiocarbamato) de  $\text{Mo(V)}$ . Dicha determinación la realizan por difracción de Rayos X. La estructura de dicho complejo es de dos pirámides cuadradas, a diferencia de los ditiocar-

complejos de Mo(V) con puente monoxo lineal, que es octoédrica.

Doadrio y col. (29, 30), obtienen una serie de complejos dimeros de Mo(V) con puente dioxo con los ligandos derivados de la 8-hidroxiquinoleina.

Estudian el espectro infrarrojo de estos compuestos, y asignan las bandas que aparecen a una frecuencia de 915 y 930  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace Mo=O, correspondiendo la primera de ellas al modo simétrico, y la segunda al modo antisimétrico. Del mismo modo, las bandas que aparecen a una frecuencia de 420 y 730  $\text{cm}^{-1}$  las asignan a las vibraciones del enlace puente  $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mo}$ , correspondiendo la primera de ellas al modo simétrico, y la segunda al antisimétrico.

En el espectro electrónico de estos complejos, asignan la banda que aparece a una frecuencia de 730 nm a una transición del tipo  ${}^2B_2 + {}^2E(I)$ , atribuyendo una posible estructura de dos pirámides cuadradas unidas por un lado de la base, tal como se puede apreciar en las dos figuras 3 y 4.

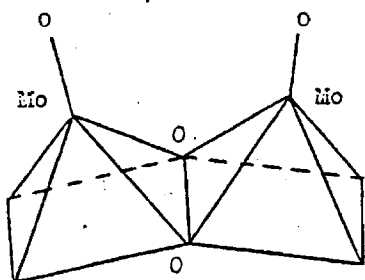


FIGURA 3

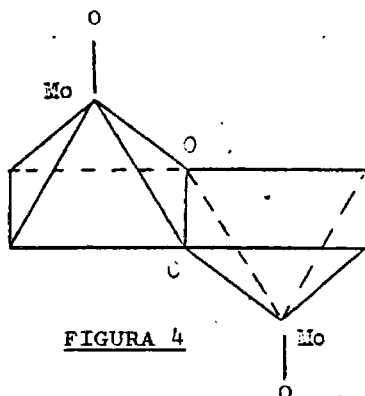


FIGURA 4

Basándose en todos estos estudios se han realizado diversas modificaciones, sustituyendo los ligandos que se unen al molibdeno, aunque éstos siempre deben de llevar un átomo dador de azufre o de nitrógeno por lo menos. Así se han obtenido complejos de molibdeno (V) con ácido tioglicólico<sup>(31)</sup>, ditiolatos<sup>(32)</sup>, tolueno 3,4 ditiol<sup>(33)</sup>, ácido ascórbico y sus derivados<sup>(34)</sup> y con la histidina<sup>(35)</sup>.

PARTE EXPERIMENTAL

### PORTE EXPERIMENTAL

#### INTRODUCCION.

Se han sintetizado por diferentes métodos, sales derivadas del anión molecular  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  con aminas alifáticas, de cadena normal ramificada y con aminas cíclicas. El anión oxopentacloro molibdato (V) se obtiene a partir del pentacloruro de molibdeno,  $\text{MoCl}_5$ , o del oxihidróxido de molibdeno (V),  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ . En el primer caso se disuelve el  $\text{MoCl}_5$  en HCl concentrado, en exceso, sin calentamiento y en esta disolución que contiene el anión  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ , se efectúa la reacción con el clorhidrato de la correspondiente amina.

En el caso de utilizar el  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ , se parte del molibdato sódico,  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que disuelto en agua, se reduce con sulfato de hidrazina, en caliente, y se añade  $\text{NH}_3$  concentrado, con lo cual precipita el oxo-hidróxido de molibdeno (V) de color marrón que se separa por filtración a vacío y posteriormente se disuelve en HCl concentrado, agregando a esta disolución el clorhidrato de la amina. Aunque este procedimiento consume más tiempo, que el primeramente indicado, se obtiene una mayor concentración del anión  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  en la disolución clorhídrica, con lo cual es mayor el rendimiento de los productos obtenidos, además de utilizar un producto de partida más fácil de adquirir y más económico que el  $\text{MoCl}_5$ .

En todos los casos los compuestos formados entre el anión  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  y el clorhidrato de la amina, se recogen por filtración al vacío y a fin de evitar la hidrólisis hay que efectuar los lavados con una mezcla al 50 por ciento de cloruro de tionilo y éter desecado. Se obtienen así productos cristalinos de color verde de distintas tonalidades, que deben conservarse en desecador sobre KOH, para evitar la hidrólisis que se produce fácilmente por acción de la humedad atmosférica.

Operando con estas técnicas se han obtenido compuestos de fórmula general  $\text{MoOCl}_5(\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}-\text{R})_2$ ,  $\text{MoOCl}_5(\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2)_2$ , y  $(\text{MoOCl}_5)(\text{R} < \overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}_3}{\text{N}}})^{2+}$  y con las siguientes aminas:

A. ALIFATICAS:

1. Aminas primarias:

Etilamina.  
Propilamina.  
Isopropilamina.  
Butilamina.  
Terbutilamina.  
Octilamina.

2. Aminas secundarias:

Dipropilamina.  
Diisopropilamina.

3. Aminas terciarias:

Trietilamina.

B. AROMATICAS Y CICLICAS:

Anilina.  
O-Toluidina.  
m-Toluidina.  
P-Toluidina.  
Ciclohexilamina.

C. DIAMINAS:

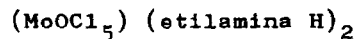
Etilandiamina.

A continuación se detallarán las obtenciones individualizadas de los compuestos preparados.

I. COMPUESTOS CON AMINAS ALIFATICAS PRIMARIAS.

I.1. OBTENCIONES.

I.1.a. Oxopentacloro molibdato de etilamina:



Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  en 30 ml de HCl 11M obteniéndose una solución de color verde. Por otro lado, se prepara el clorhidrato de la etilamina disolviendo 4 g de ligando en 100 ml de HCl concentrado, calentando a ebullición 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas. Se obtiene un precipitado cristalino de color blanco-amarillo que se recristaliza en ClH 11M.

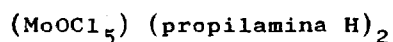
Se disuelven 1,63 g (0,02 moles) del clorhidrato de

la amina en 20 ml de ClH 11M y se mezcla con la disolución  $\text{MoCl}_5$ . Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Precipitan cristales de color verde esmeralda que se separan por filtración a vacío y se recrystalizan en ClH 11M, lavando con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento, para evitar la hidrólisis. Se conserva en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es 3 g, que corresponde a un rendimiento de 78,9 por ciento.

I.1b. Oxopentacloro molibdato de propilamina:



Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  en 30 ml de ClH 11M obteniendo una solución de color verde manzana.

En otro vaso de precipitado se prepara el clorhidrato de la propilamina siguiendo el método de la obtención anterior.

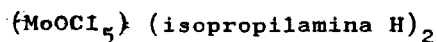
Se disuelven 1,90 g (0,02 moles) del clorhidrato de la propilamina en 20 ml de ClH 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoCl}_5$ . Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 30 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Precipitan cristales de color verde manzana que se

separan por filtración a vacío y se recristalizan en HCl 11M, lavando con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento para evitar la hidrólisis. Se conservan en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es 3,6 g al que corresponde un rendimiento del 90 por ciento.

I.l.c. Oxopentacloro molibdato de isopropilamina.



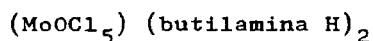
Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  en 30 ml de ClH 11M obteniéndose una solución de color verde brillante.

Por otro lado, se disuelve el clorhidrato de isopropilamina como en el caso de la propilamina.

En un vaso de precipitado de 50 ml se disuelven 1,90 g (0,02 moles) del clorhidrato de la isopropilamina obtenido, en 20 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoCl}_5$ . Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 30 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Precipitan unos cristales de color verde brillante que se separan por filtración a vacío y se recristalizan en HCl 11M, lavando con la mezcla a partes iguales de cloruro de tionilo y éter, para evitar la hidrólisis. Conservándolo en desecador sobre potasa. El rendimiento del producto obtenido es 89,6 por ciento.

I.1d. Oxopentacloro molibdato de butilamina.



Se disuelven 4,8 g (0,02 moles) de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua. Se acidula con  $\text{ClH}$  2n hasta  $\text{pH}=2$  y se tamponea con 2,5 ml de solución tampón  $\text{Ph}=1,1$  ( $\text{ClH}/\text{ClK}$ ). Se añaden 5 g de sulfato de hidrazina finamente pulverizada y se hierve durante 5 minutos con agitación. El líquido toma una coloración azul-verdosa. Se deja enfriar y se filtra por filtro de pliegues. Se neutraliza el filtrado con  $\text{NaOH}$  al 10 por ciento hasta  $\text{pH}=7$  y se añaden 2,5 ml de solución tampón  $\text{pH}=5,9$ . Precipita un sólido marrón, identificado como  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  por espectroscopía I.R. que se separa por filtración a vacío.

Pesamos 1,63 g (0,01 moles de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ ), disolvemos en 30 ml de  $\text{HCl}$  11M obteniendo una solución verdosa.

En un vaso de precipitado preparamos el clorhidrato de la butilamina, disolviendo 4 g del ligando en 100 ml de  $\text{HCl}$  concentrado, calentando a ebullición durante 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas. Se obtiene un precipitado cristalino de color blanco que se recristaliza en  $\text{ClH}$  11M.

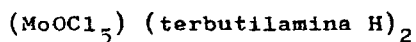
Disolvemos 2,18 g (0,02 moles) del clorhidrato de la amina en 30 ml de  $\text{ClH}$  11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ . Se pasa corriente de  $\text{HCl}$  gaseoso durante 60

minutos, enfriando exteriormentè a 0°C con baño de hielo.

Precipitan cristales de color verde claro, que separamos por filtración a vacío y se recrystaliza en ClH 11M lavando con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento para evitar la hidrólisis. Se conserva en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es 3,9 g que corresponde a un rendimiento de 90,6 por ciento.

I.1e. Oxopentacloro molibdato de terbutilamina.



Se disuelven 4,8 g (0,02 moles) de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua, exactamente igual a como se ha hecho con la butilamina.

El clorhidrato también se obtiene como se ha indicado anteriormente.

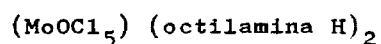
Después se mezclan 2,18 g (0,02 moles) del clorhidrato de la terbutilamina disueltos en 30 ml de HCl 11M, con la disolución de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ . Pasamos corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Precipitan cristales de color verde, que se separan por filtración a vacío, recrystalizan en HCl 11M, lavando a continuación con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento

para evitar la hidrólisis. Se conserva en desecador sobre KOH.

Se obtienen 3,7 g de producto, que corresponden a un rendimiento del 87,5 por ciento.

I.1f. Oxopentacloro molibdato de octilamina.



En un vaso de precipitado de 50 ml se disuelve 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  en 30 ml de HCl 11M obteniendo una solución de color verde.

En otro vaso, se prepara el clorhidrato de la octilamina. Se disuelven 4 g del ligando en 100 ml de HCl concentrado, calentando hasta ebullición y teniendo cuidado no se salga del vaso porque se obtiene un precipitado que trepa por las paredes, se deja en nevera 24 horas y el precipitado obtenido se recristaliza en HCl 11M.

Se disuelven 3,03 g (0,02 moles) del clorhidrato de la octilamina en 30 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoCl}_5$ . Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 90 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Precipitan cristales de color verde oscuro que se separan por filtración a vacío y se recristaliza en HCl 11M lavando con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento para evitar la hidrólisis. Se conserva en desecador de KOH.

La cantidad de producto obtenido es de 4,5 g al que corresponde un rendimiento de 81,9 por ciento.

#### I.2. ANALISIS.

Se han efectuado las determinaciones analíticas de molibdeno, nitrógeno y cloro, y en función de estos datos se establece la forma empírica del compuesto.

##### I.2a. Molibdeno.

Se ha realizado el análisis de Molibdeno por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

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

Las condiciones analíticas han sido<sup>(36)</sup>:

- Fuente de luz: Lámpara cátodo hueco Intersitron.
- Longitud de onda: 313,3 nm.
- Apertura rendija: 0,7 nm.
- Tipo llama:  $N_2O_5/C_2H_2$  reductora.
- Linealidad: Ley de Lambert-Beer: hasta 40  $\mu\text{g/ml}$ .
- Sensibilidad: 0,5  $\mu\text{g/ml}$ .

Los patrones utilizados han sido suministrados por la casa Merck, de calidad analítica para espectrofotometría de absorción atómica. El ataque de las muestras, se ha realizado por digestión de 50 mg del problema, en una mezcla de

5 ml de  $H_2SO_4$  concentrado y 5 ml de  $HNO_3$  concentrado, enrrasando posteriormente con agua desionizada y bidestilada hasta 500 ml. De esta disolución se toma directamente para la determinación espectrofotométrica.

En las figuras I.1 a I.8, se representan las rectas de calibrado empleadas y las gráficas del análisis.

#### I.2b. Cloro.

La determinación del contenido en Cloro del compuesto obtenido, se efectuó por el método de Volhard, practicado de la forma siguiente:

Una cantidad exactamente pesada del producto, equivalente a 25 mg de Cl se disuelven en 100 ml de agua destilada añadiendo a continuación 10 ml de  $HNO_3$  concentrado y después 20 ml de  $AgNO_3$  0,1M. Se valora posteriormente el exceso de  $AgNO_3$  con  $KSCN$  0,1M en presencia de alumbre férrico como indicador hasta viraje a color rosado (1 ml de  $AgNO_3$  0,1M equivale a 3,55 mg de Cl).

#### I.2c. Nitrógeno.

El contenido en nitrógeno se ha determinado por el método de micro-Kjeldahl.

Se pesan de 20 a 50 mg del complejo, se colocan en un matraz Kjeldahl, añadiendo 2 g de catalizador, formado por

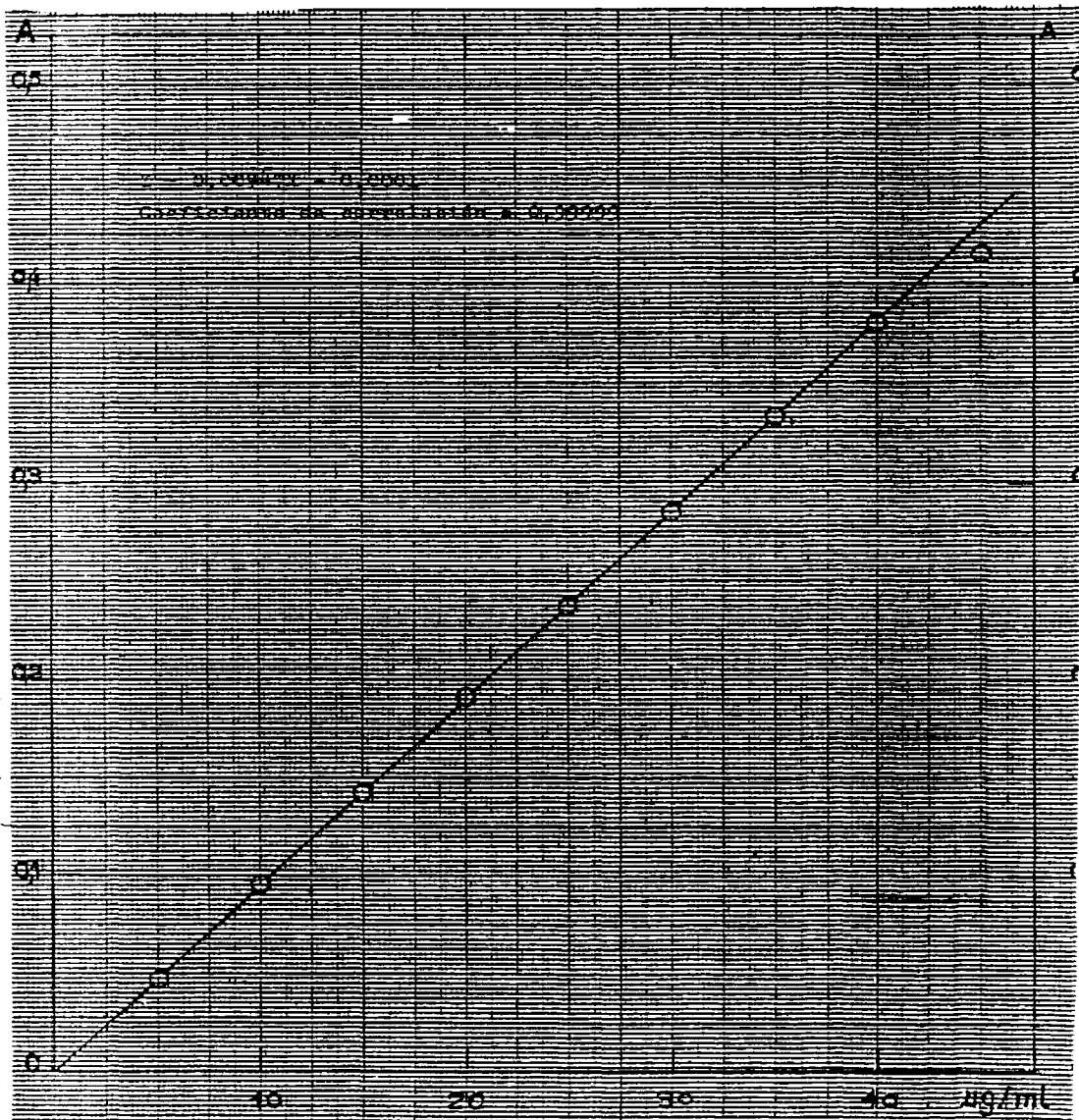


Fig. I.1 .- Recta de calibrado

Coeficiente de correlación = 0,99992

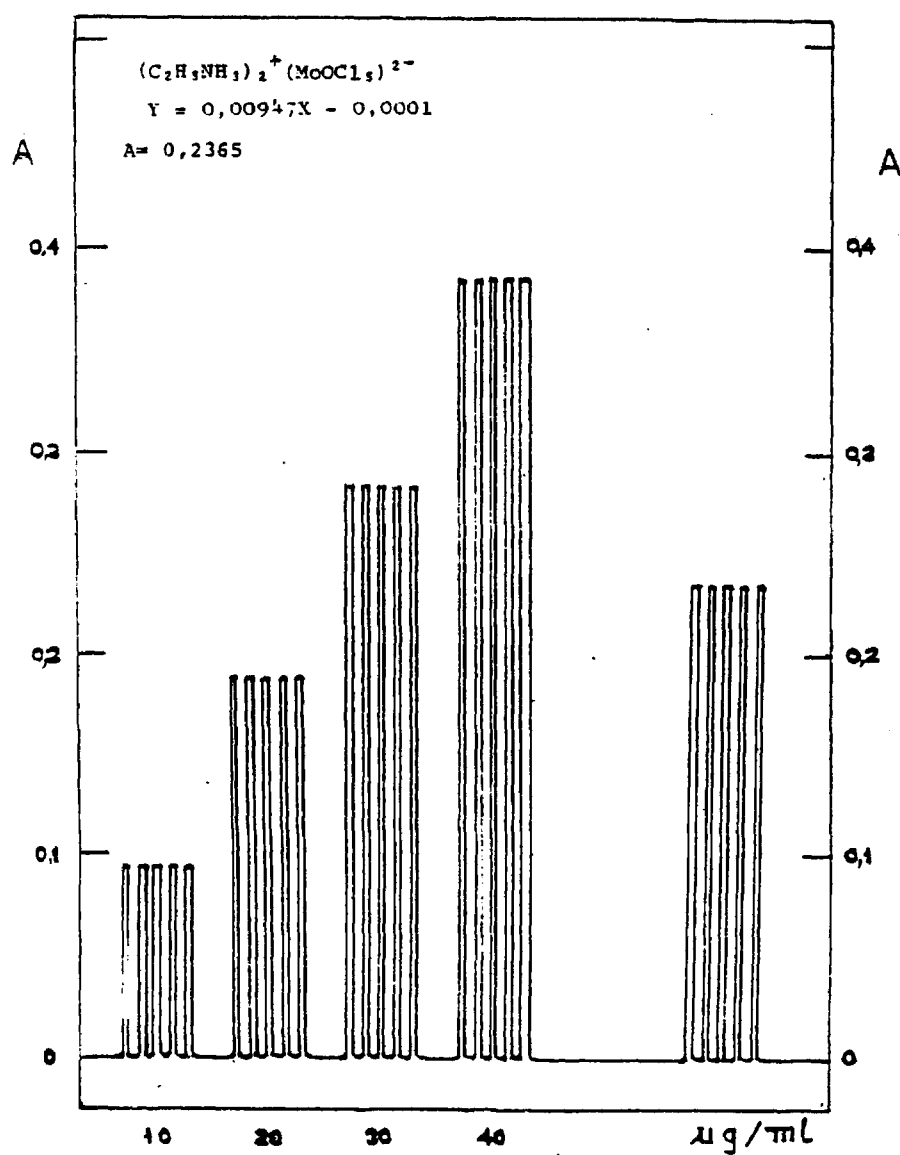


Fig. I.3 .- Análisis de Molibdeno

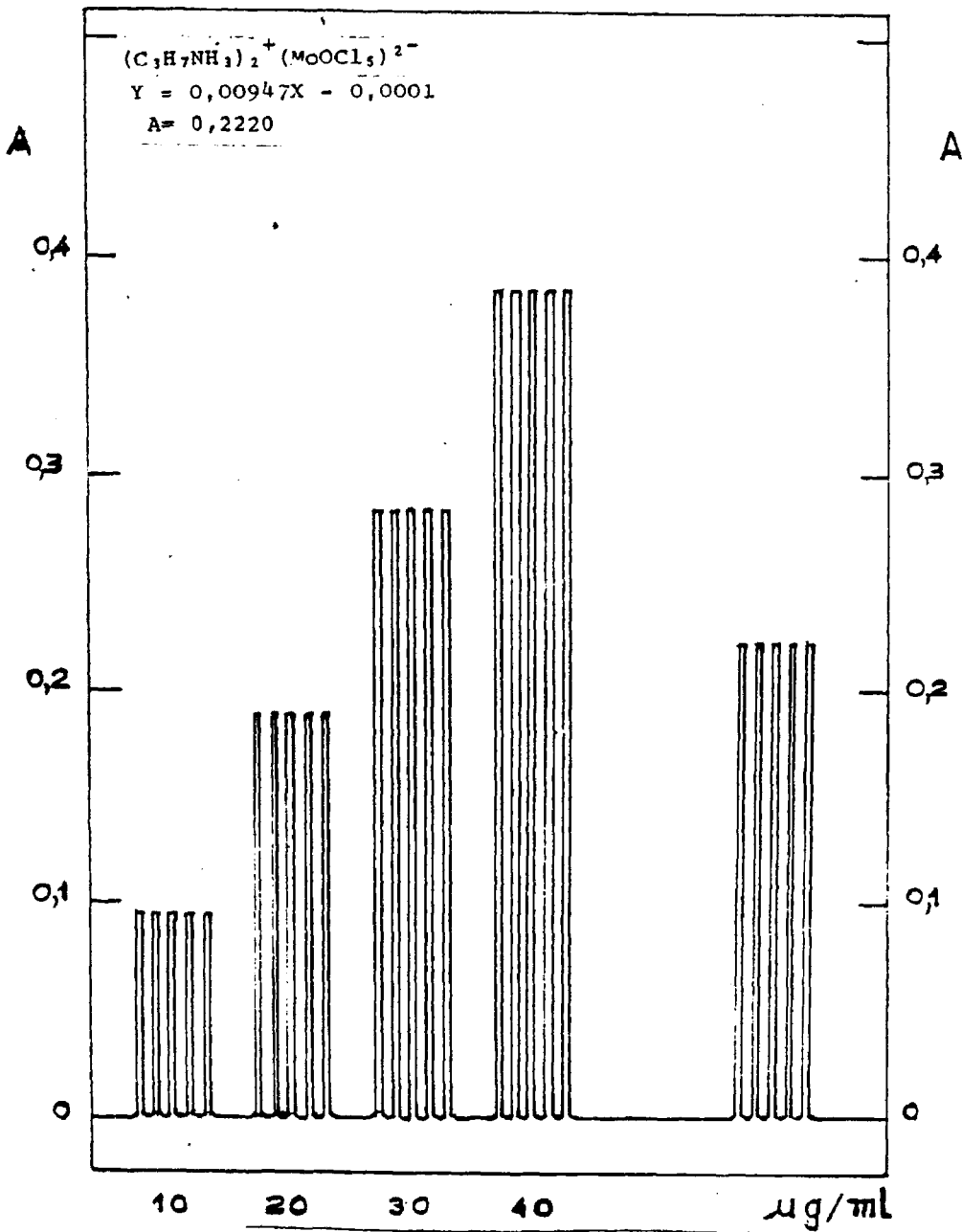


Fig. I. 4 .- Análisis de Molibdeno

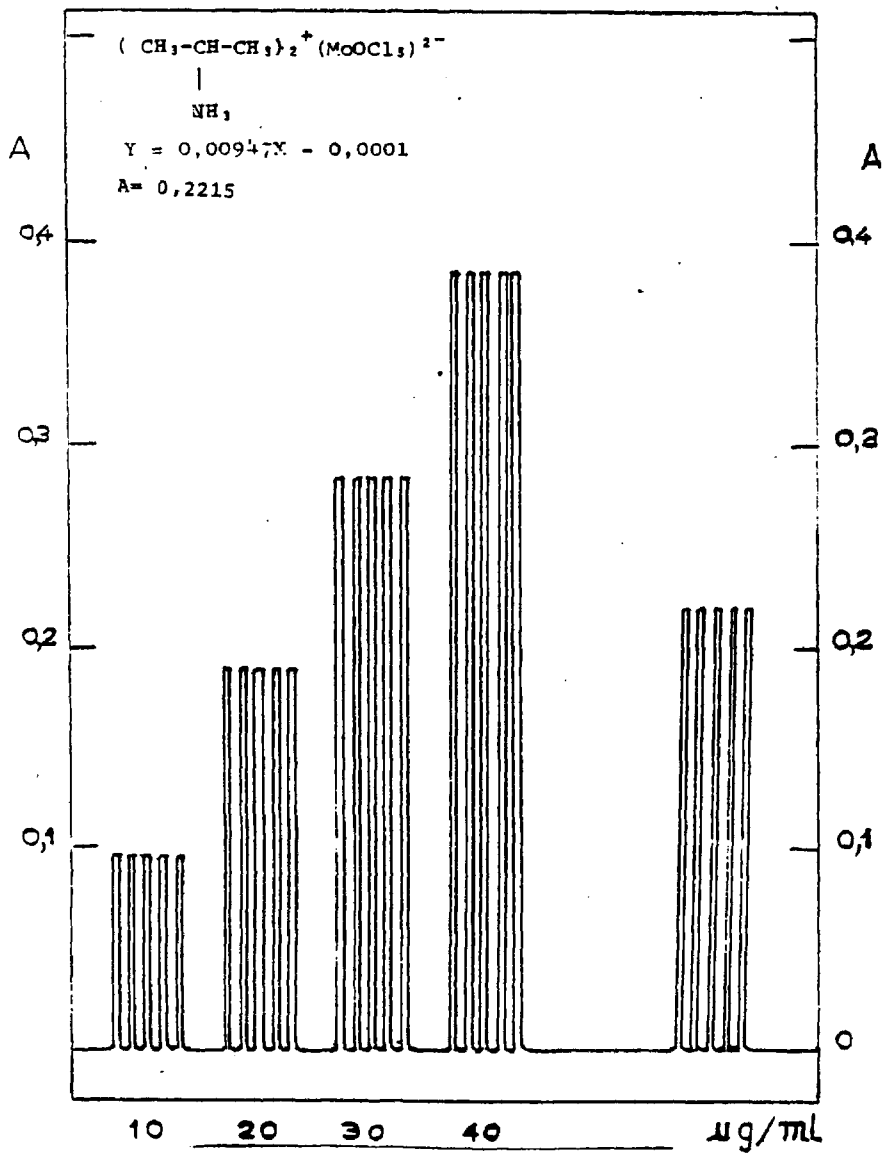


Fig. I.5 .- Análisis de Molibdeno

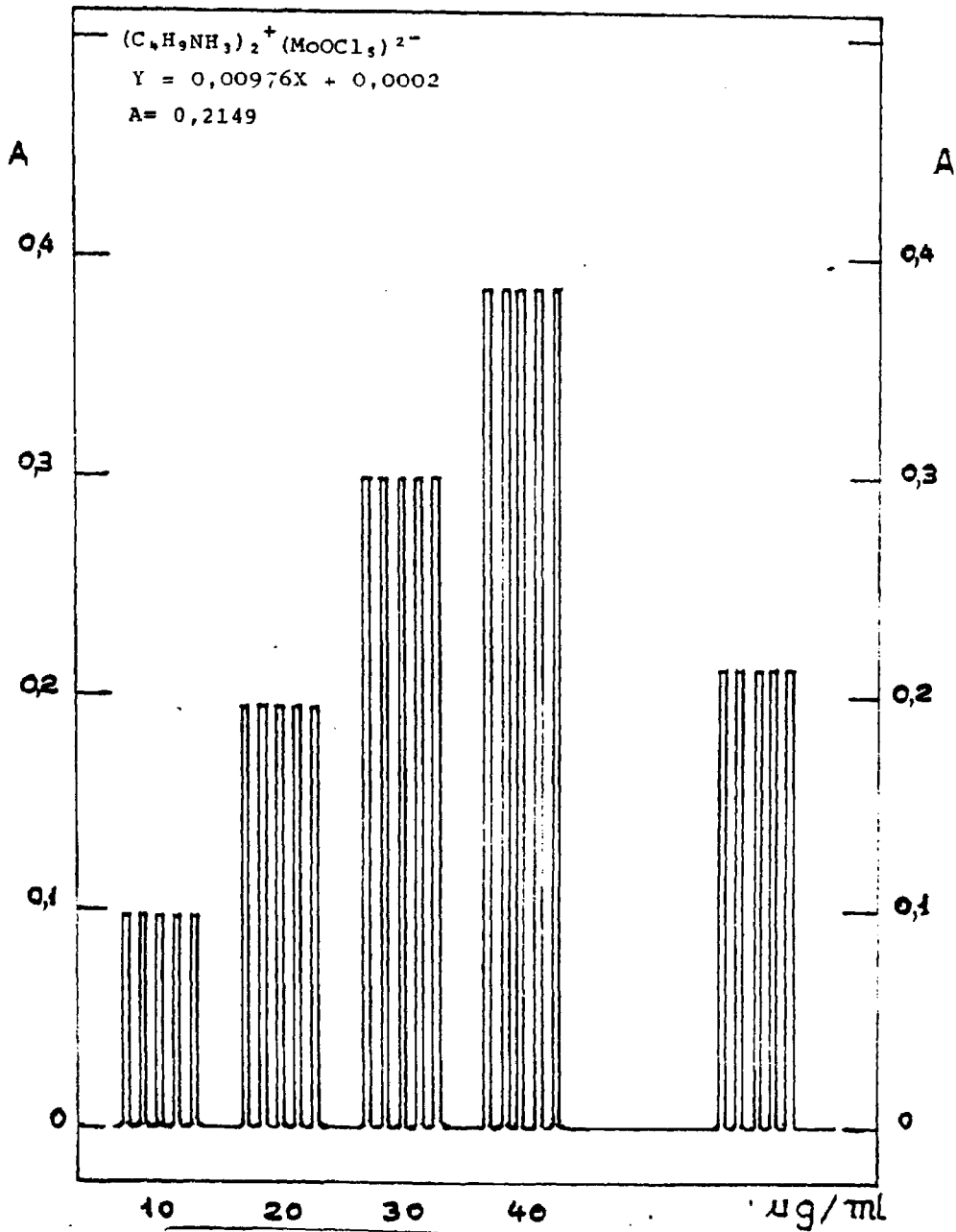


Fig. I.6 .- Análisis de Molibdeno

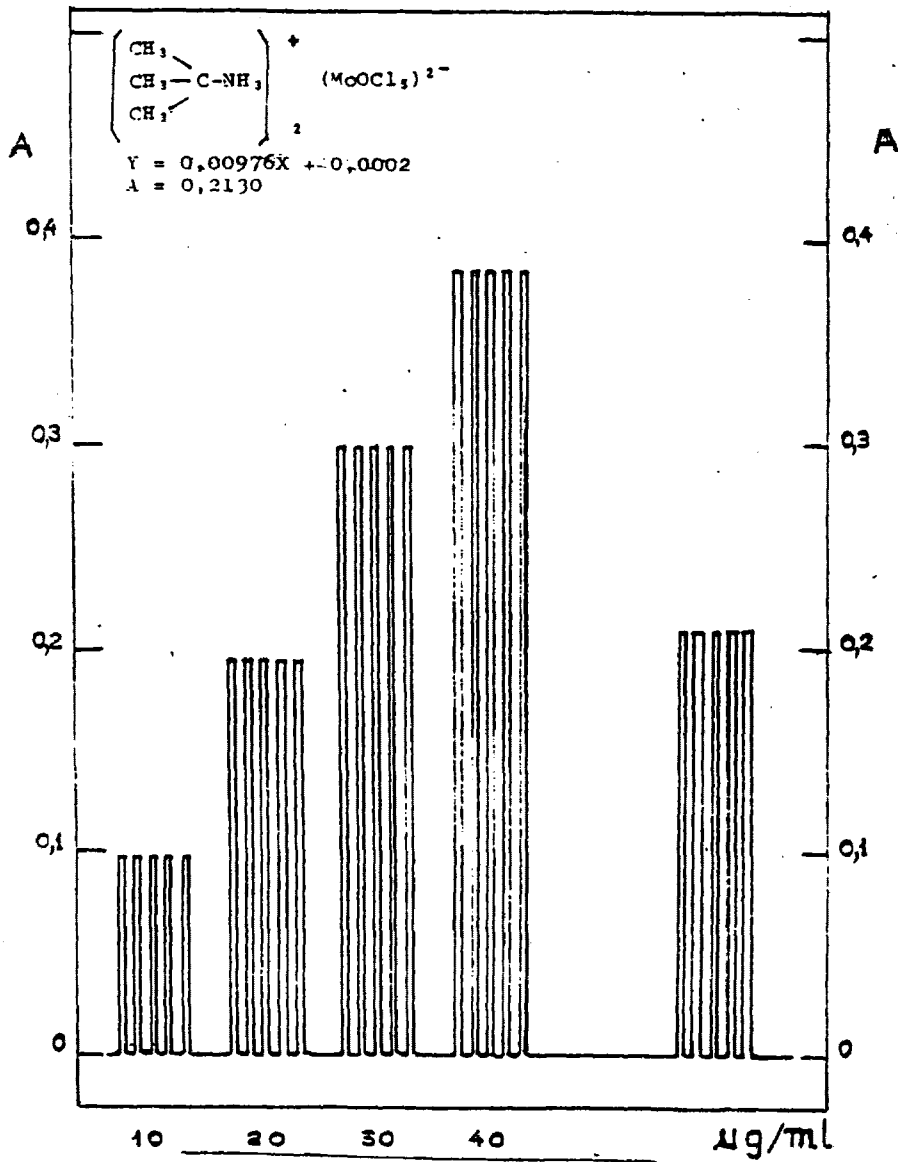


Fig. I.7 .- Análisis de Molibdeno

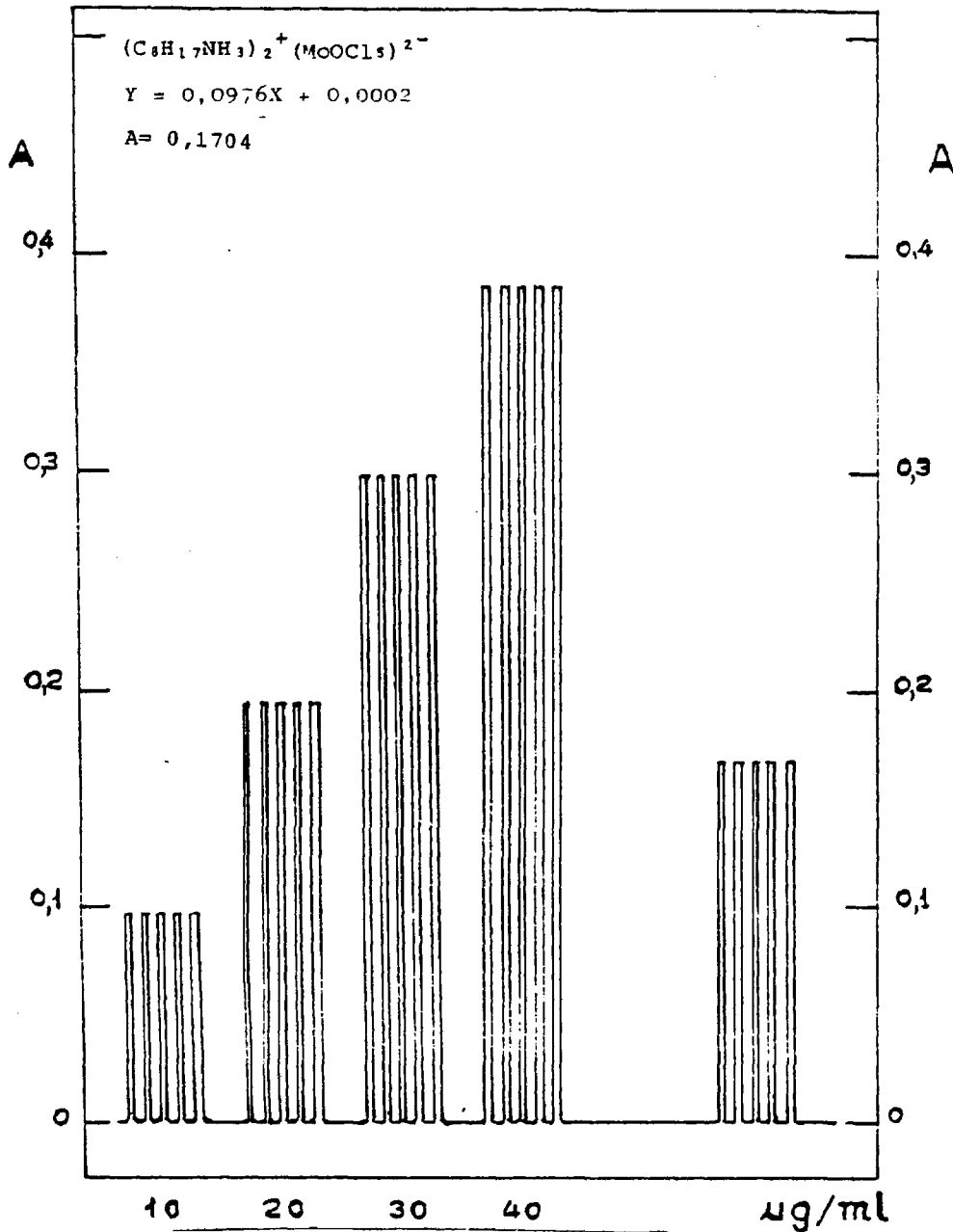


Fig. I.8 .- Análisis de Molibdeno

una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  anhidro (32 g)  $\text{SO}_4\text{Hg}$  blanco (5 g) y selenio (1 g) y 4 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, calentando de forma que hierva suavemente al principio y después enérgicamente hasta que la mezcla tome color amarillo pálido.

Se colocan en el matraz de destilación, 20 ml de solución alcalina, formada por NaOH (180 g en 450 ml de agua) y  $\text{SNa}_2$  (20 g en 50 ml de agua), habiendo puesto previamente en el matraz de recogida de los vapores de  $\text{NH}_3$ , 10 ml de una solución de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  al 60 por ciento y unas gotas de indicador, compuesto por una mezcla de azul de metileno, y rojo de metilo.

El matraz Kjeldahl que contiene la sustancia atacada, se diluye con unos 20 ml de agua y se coloca en el aparato de destilación. Se abre la bomba de vacío, se deja caer la solución alcalina sobre el Kjeldahl, haciendo que circule bien el aire por las dos soluciones y se calienta dicho matraz suavemente. Al comenzar a destilar la solución de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  con el indicador, que estaba violeta, virará a verde.

Se continúa la destilación, hasta que todo el agua haya pasado del matraz Kjeldahl al de recogida.

A continuación se valora la solución de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  con HCl 0,025N hasta viraje a color violeta.

1 ml de HCl 0,025N  $\leftrightarrow$  0,35 de nitrógeno.

En la Tabla I-1 se indican los datos analíticos obtenidos para los complejos sinterizados.

TABLA I.1 - Análisis.

Fórmula	% Calculados			% Encontrados		
	Mo	Cl	N	Mo	Cl	N
$(\text{MoOCl}_5)(\text{etilamina H})_2$	25,14	46,51	7,34	24,98	46,73	7,02
$(\text{MoOCl}_5)(\text{propilamina H})_2$	23,42	43,33	6,83	23,45	42,66	6,79
$(\text{MoOCl}_5)(\text{isopropilamina H})_2$	23,42	43,33	6,83	23,40	43,61	6,90
$(\text{MoOCl}_5)(\text{butilamina H})_2$	21,92	40,56	6,40	20,90	41,20	6,01
$(\text{MoOCl}_5)(\text{terbutilamina H})_2$	21,92	40,56	6,40	21,00	39,44	6,00
$(\text{MoOCl}_5)(\text{octilamina H})_2$	17,45	32,29 <sup>†</sup>	5,09	17,15	32,00	4,99

### TECNICAS UTILIZADAS PARA LA DETERMINACION ESTRUCTURAL

Conocida la fórmula empírica por las técnicas analíticas indicadas, procede ahora efectuar un estudio detenido para establecer la fórmula estructural de los compuestos obtenidos.

A tal fin hemos realizado determinaciones de: susceptibilidades magnéticas, espectros infrarrojos, espectros electrónicos, análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

#### I.3. MOMENTOS MAGNETICOS.

La medida de susceptibilidades magnéticas, se ha realizado a temperatura ambiente por el método Gouy (37), en una balanza Mettler H51AR, un electroimán de la casa Oxford tipo C, un rectificador alimentador marca Technos. Como sustancia patrón, se ha empleado  $(Ni en_3)_2S_2O_3$  preparado según Curtis (38) El cálculo de los momentos magnéticos se ha efectuado teniendo en cuenta las correcciones de Pascal (39) y según la fórmula

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M^i \cdot T} \text{ MB}$$

Siendo  $\chi_M^i$  la susceptibilidad molar corregida

$$\chi_M^i = \chi_M^1 + \chi \text{ correcciones.}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I-2.

TABLA I.2 - Medida de susceptibilidades magnéticas.

Fórmulas	T °C	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M^1 \cdot 10^6$ (cgs)	$\mu$ (MB)
$(\text{MoOCl}_5)(\text{etilamina H})_2$	23	2,0	2,675436	1021	1210	1,70
	23	2,2	2,638751	1007	1196	1,69
	23	2,4	2,602065	993	1182	1,68
$(\text{MoOCl}_5)(\text{propilamina H})_2$	24	2,0	2,563101	1050	1263	1,74
	24	2,2	2,492311	1021	1234	1,72
	24	2,4	2,458136	1007	1220	1,71
$(\text{MoOCl}_5)(\text{isopropilamina H})_2$	23	2,0	2,716887	1113	1326	1,78
	23	2,2	2,609481	1069	1282	1,75
	23	2,4	2,538691	1040	1253	1,73
$(\text{MoOCl}_5)(\text{butilamina H})_2$	23,5	2,0	2,154641	943	1180	1,68
	23,5	2,2	2,122652	929	1166	1,67
	23,5	2,4	2,108943	923	1160	1,67
$(\text{MoOCl}_5)(\text{terbutilamina H})_2$	24	2,0	2,182059	955	1192	1,69
	24	2,2	2,118083	927	1164	1,67
	24	2,4	2,086094	913	1150	1,66
$(\text{MoOCl}_5)(\text{octilamina H})_2$	24	2,0	1,640865	902	1234	1,72
	24	2,2	1,589929	874	1206	1,70
	24	2,4	1,513525	832	1164	1,67

#### I.4. ESPECTROS INFRARROJOS.

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

Los espectros registrados, se representan en las figuras I.9 a I.14. las bandas más significativas se muestran en la Tabla I-3.

Se han registrado los espectros I.R. de los clorhidratos de las aminas. Se representan en las figs. I.15 a I.20.

#### I.5. ESPECTROS ELECTRONICOS.

Los espectros de absorción en la zona visible-ultravioleta se han realizado en disolución de la muestra en dimetil sulfóxido o en HCl 10M, en un espectrofotómetro Beckman DK 2A, con sistema de doble haz y cubetas de cuarzo de 1 cm.

Los datos espectroscópicos se indican en la Tabla I-4, los espectros obtenidos se muestran en las figuras I.21 a I.26.

#### I.6. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO.

Se han efectuado los análisis en una termobalanza Mettler HE 20, equipada con accesorios de DTA, en atmósfera de Nitrógeno.

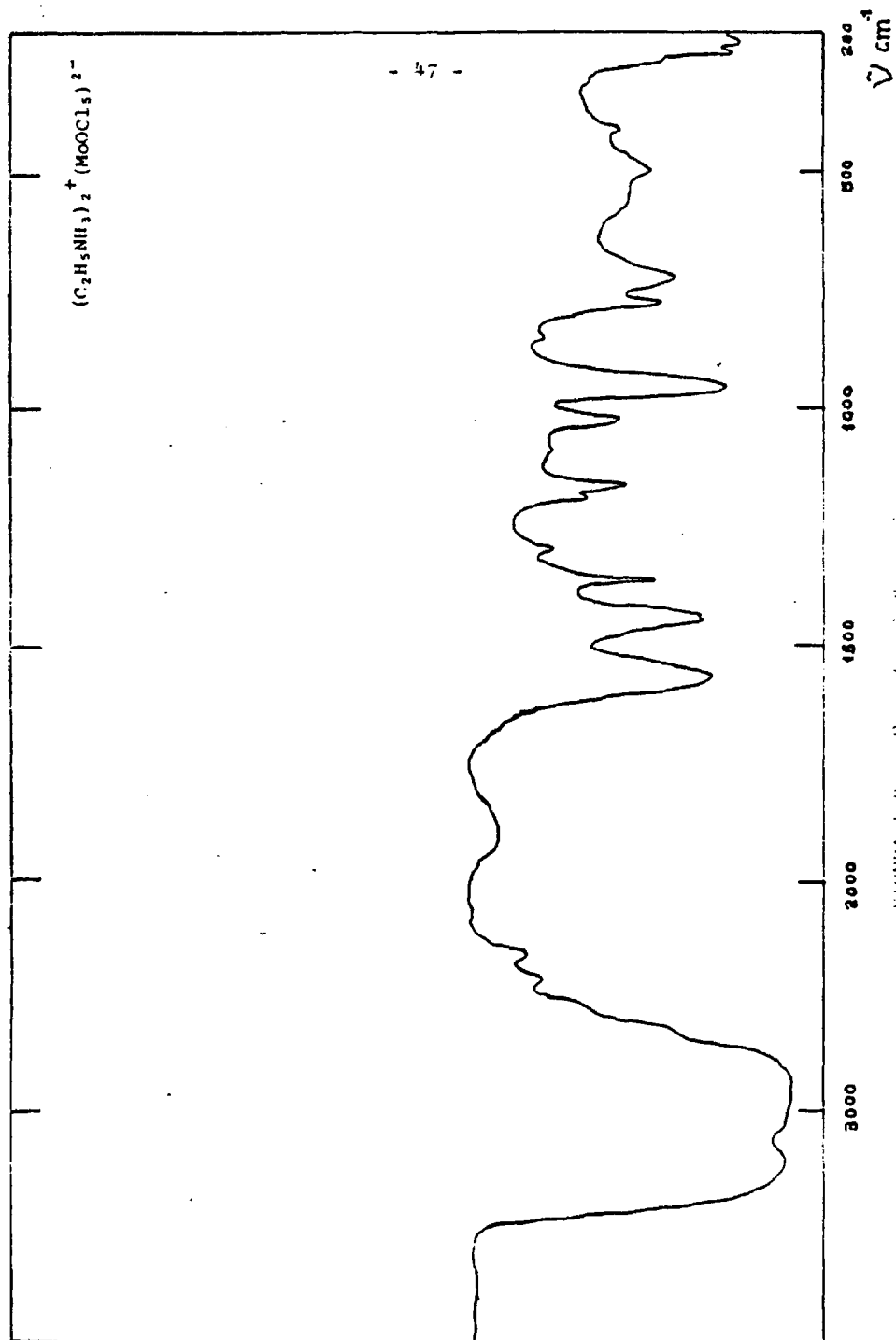


FIGURA 1.9 - Espectro infrarrojo.

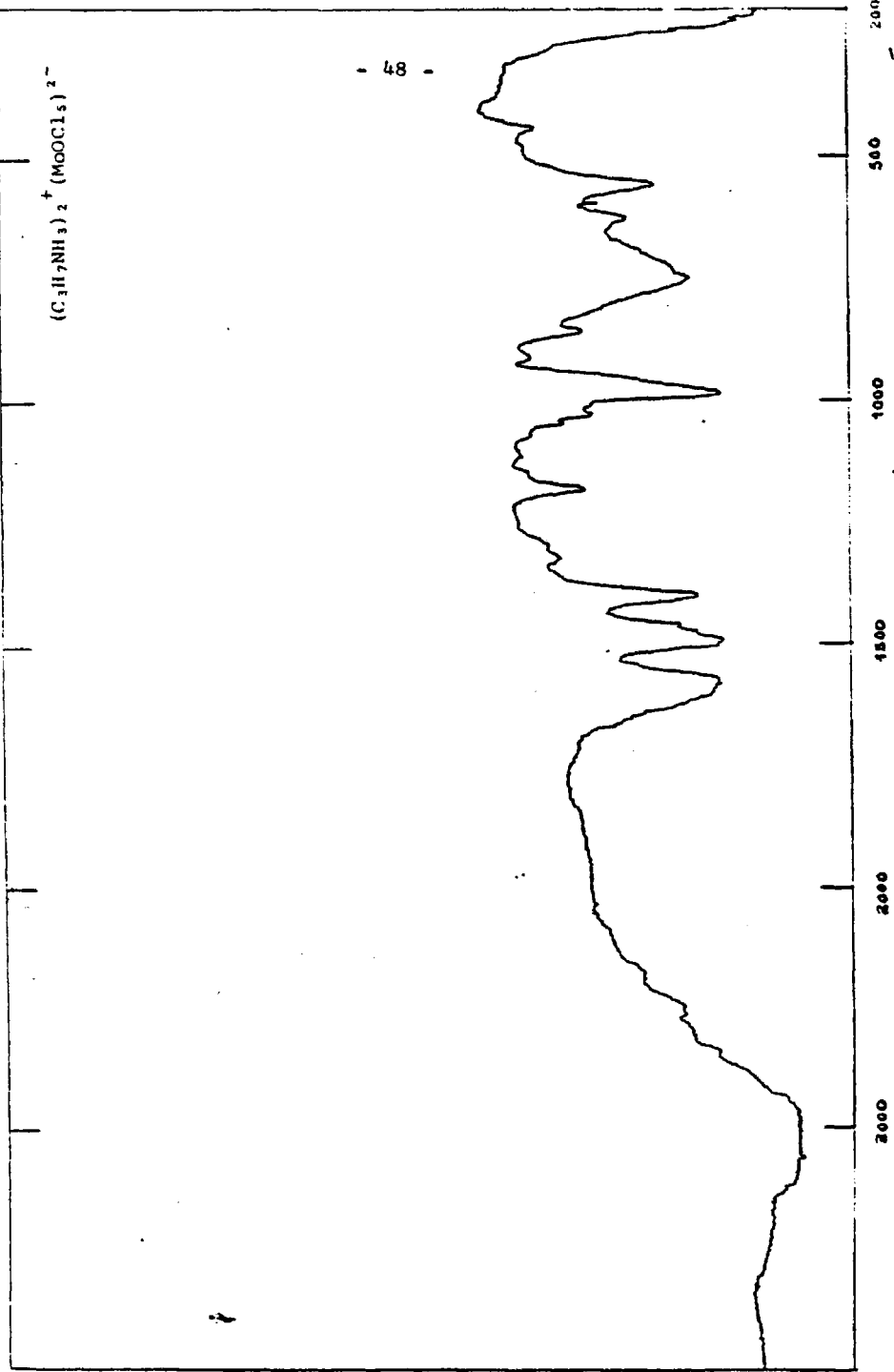


Fig. I.10 .- Espectro infrarrojo

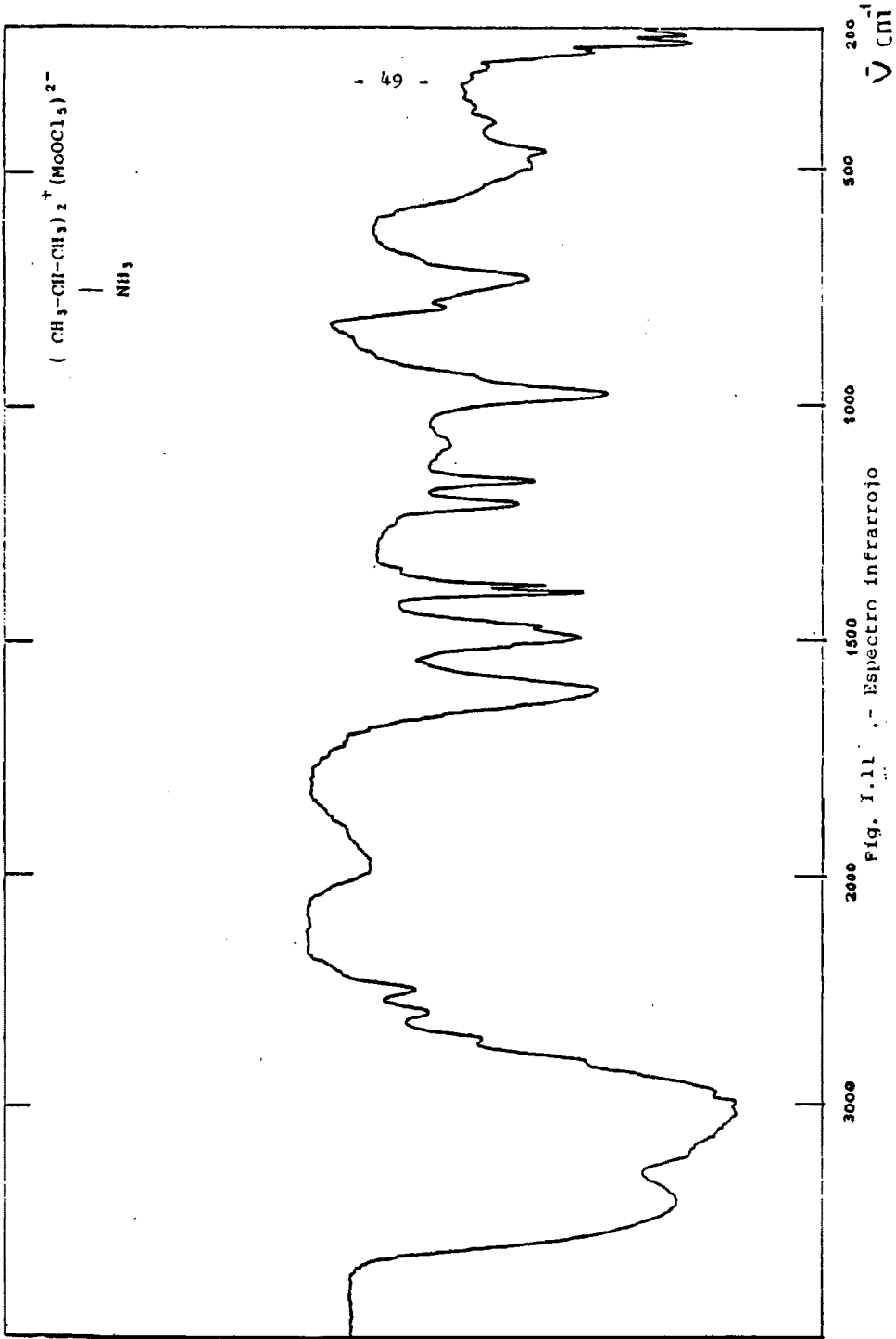


Fig. I.11. - Espectro infrarrojo

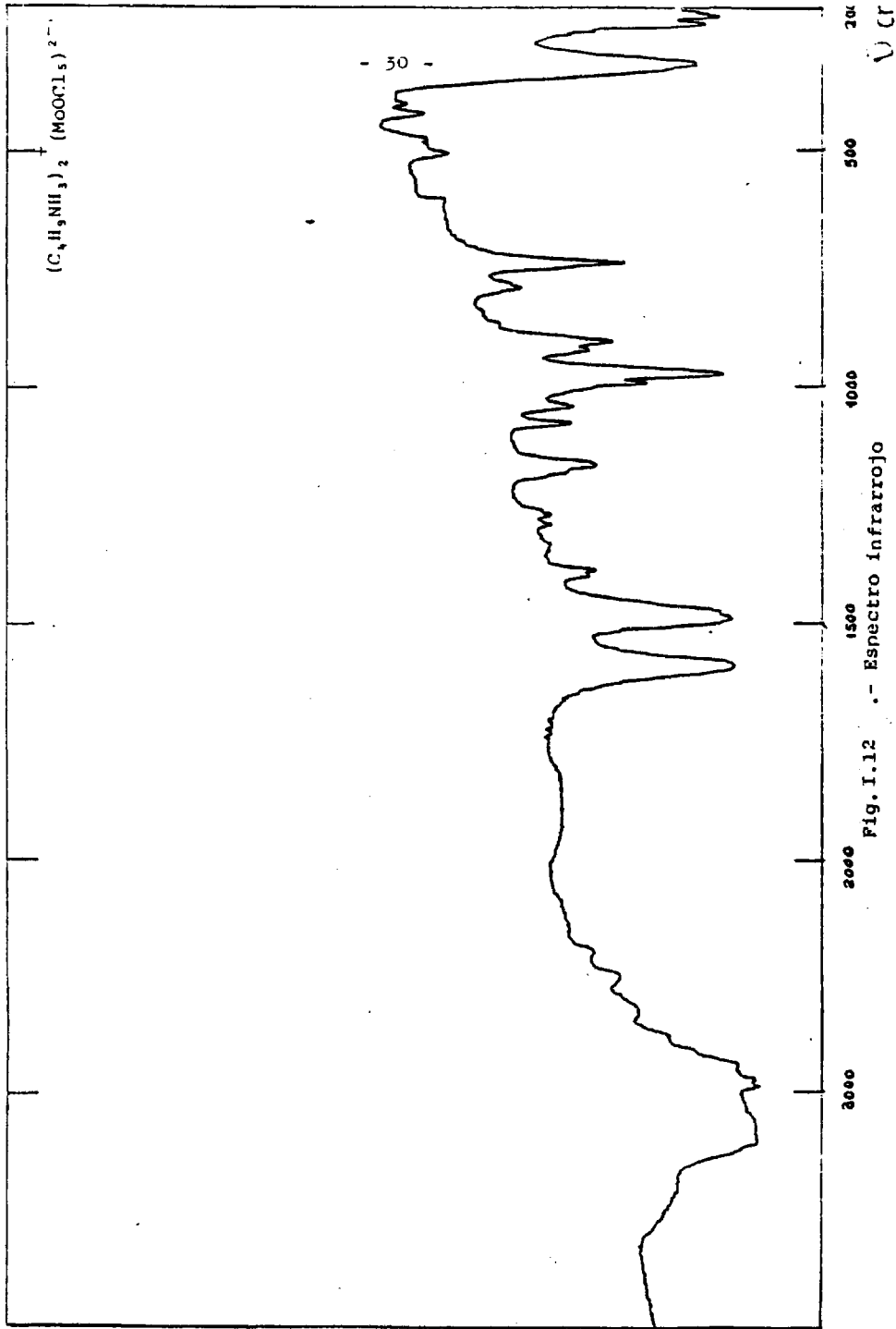


Fig. I.12 .- Espectro infrarrojo

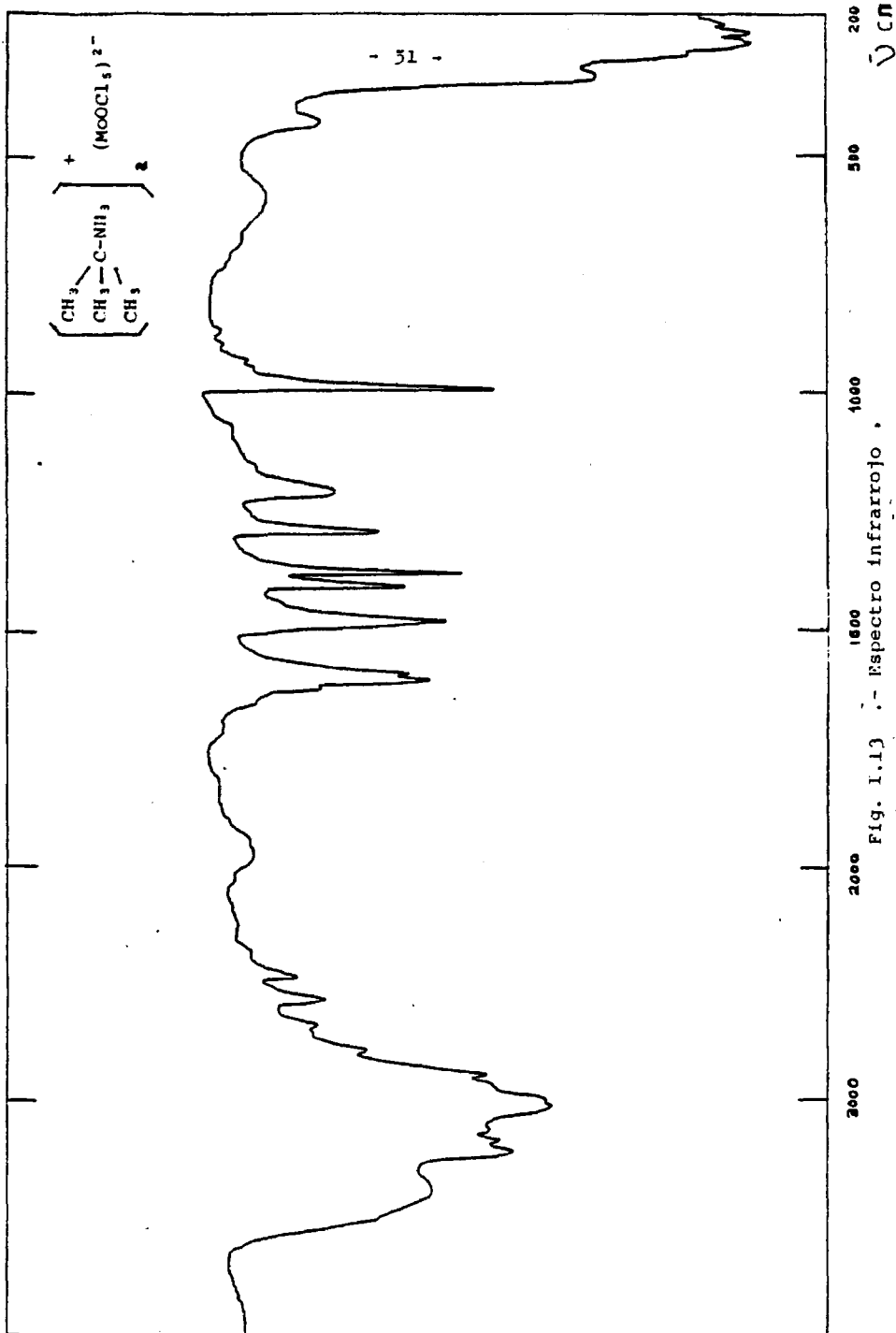


Fig. 1.13 :- Espectro infrarrojo .

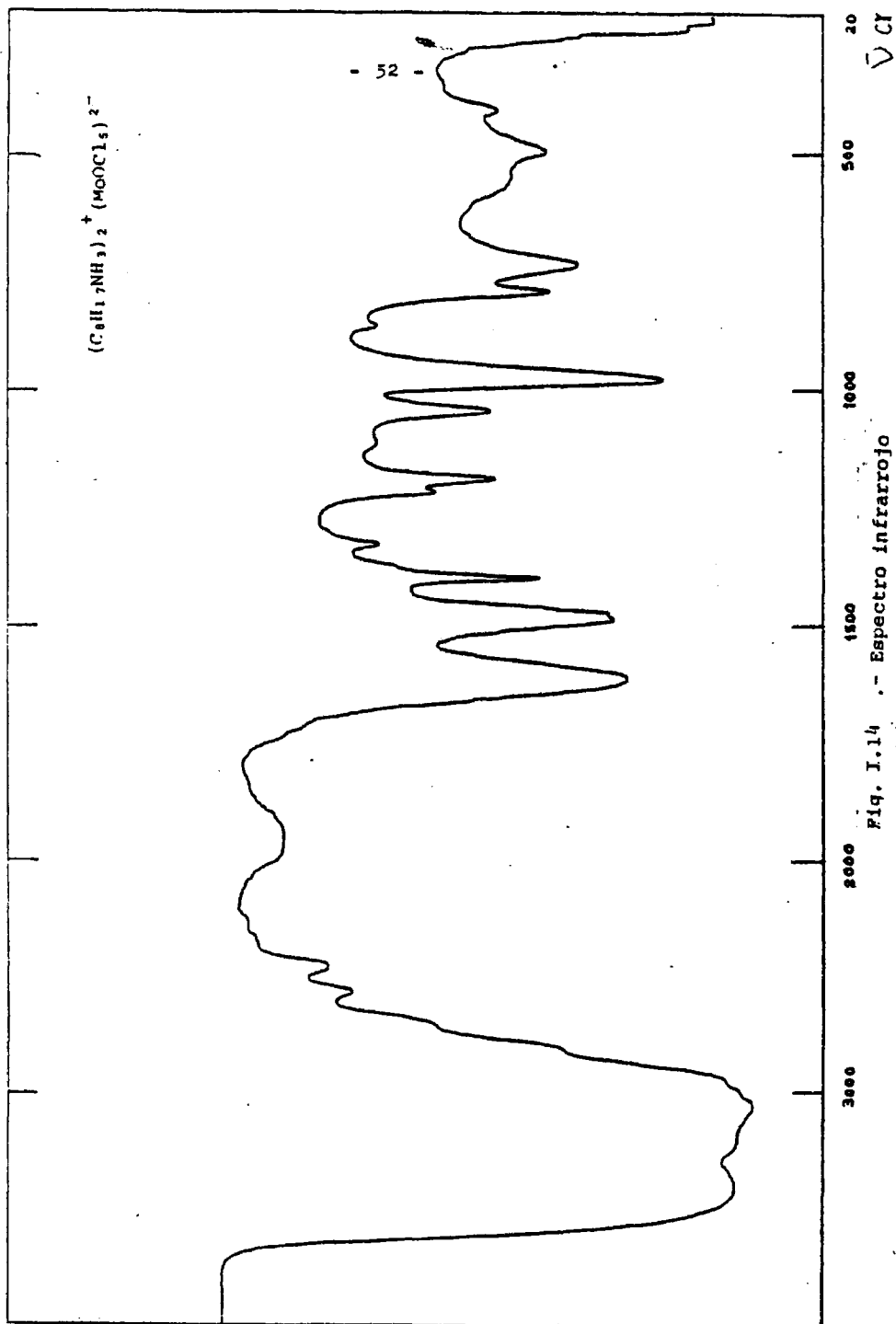


TABLA I.3 - Espectros infrarrojos.

Fórmula	$\nu_s$ M=O	$\nu$ Mo-Cl	$\nu_a$ (N-H) <sup>+</sup>	$\delta$ (N-H)
(MoOCl <sub>5</sub> )(etilamina H) <sub>2</sub>	975	325	3110	1579
(MoOCl <sub>5</sub> )(propilamina H) <sub>2</sub>	980	340	3050	1577
(MoOCl <sub>5</sub> )(isopropilamina H) <sub>2</sub>	975	370	3030	1575
(MoOCl <sub>5</sub> )(butilamina H) <sub>2</sub>	980	325	3010	1580
(MoOCl <sub>5</sub> )(terbutilamina H) <sub>2</sub>	990	330	3005	1576
(MoOCl <sub>5</sub> )(octilamina H) <sub>2</sub>	980	320	2924	1574

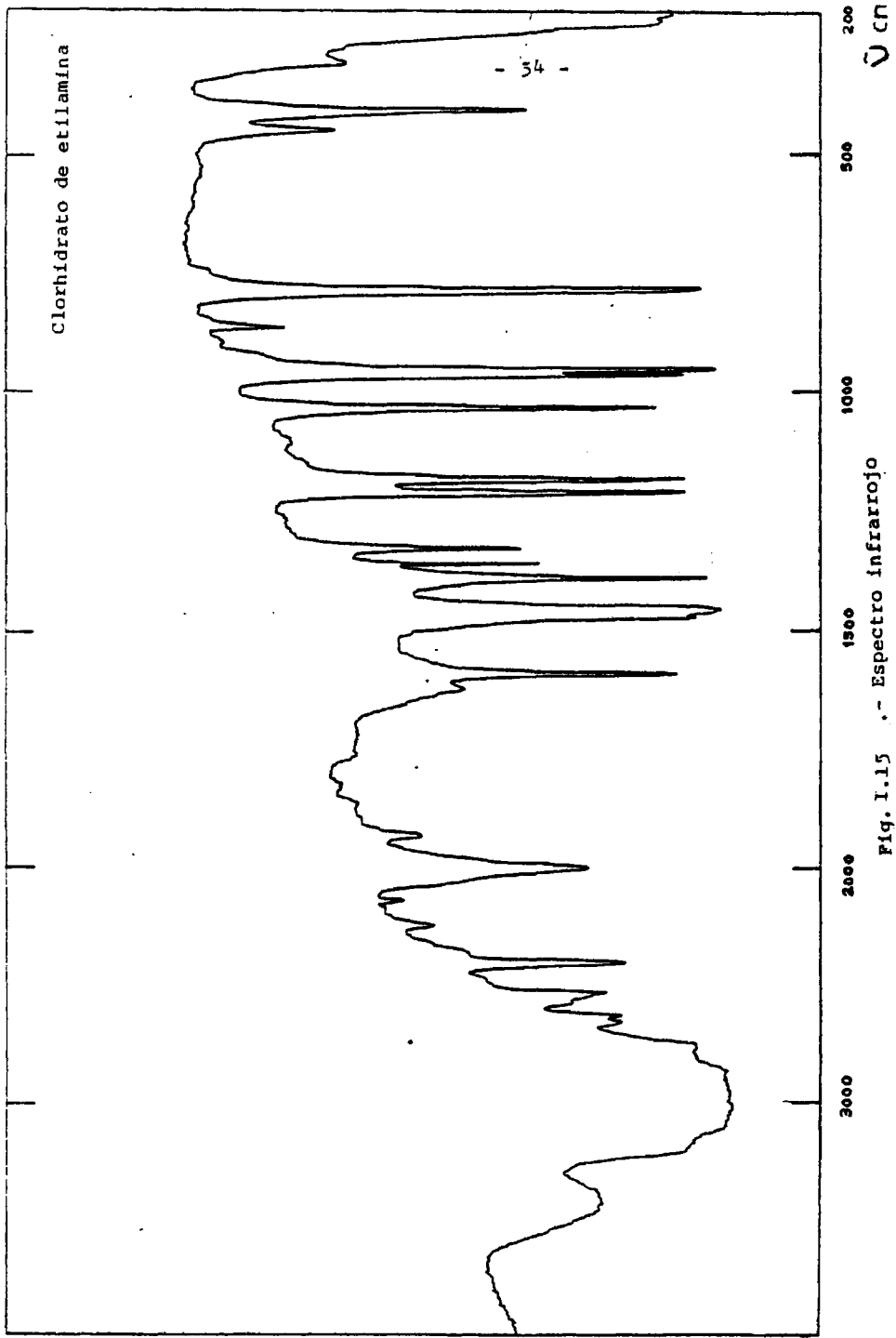


Fig. 1.15 .- Espectro infrarrojo

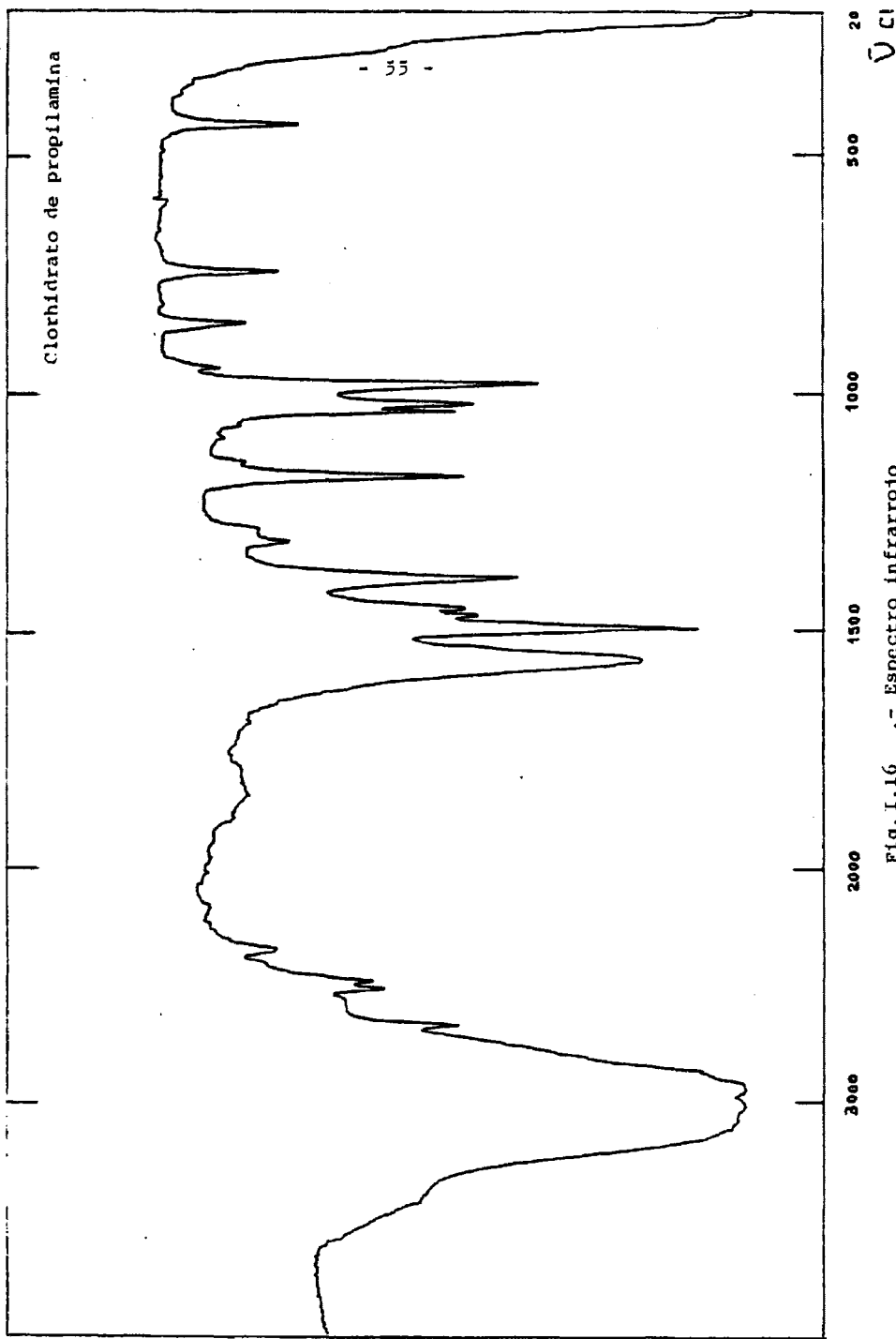


Fig. I.16 .- Espectro infrarrojo

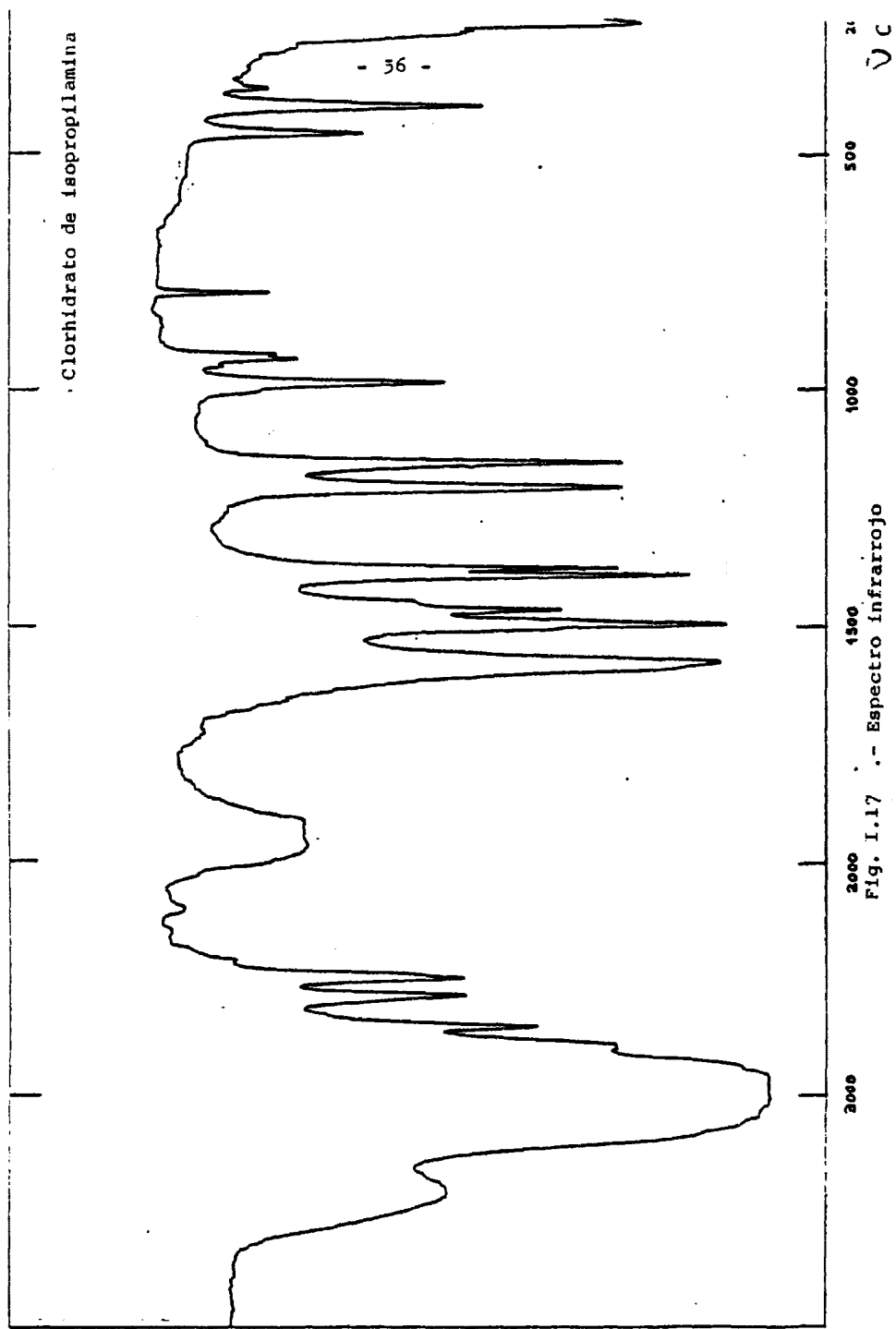


Fig. I.17 .- Espectro infrarrojo

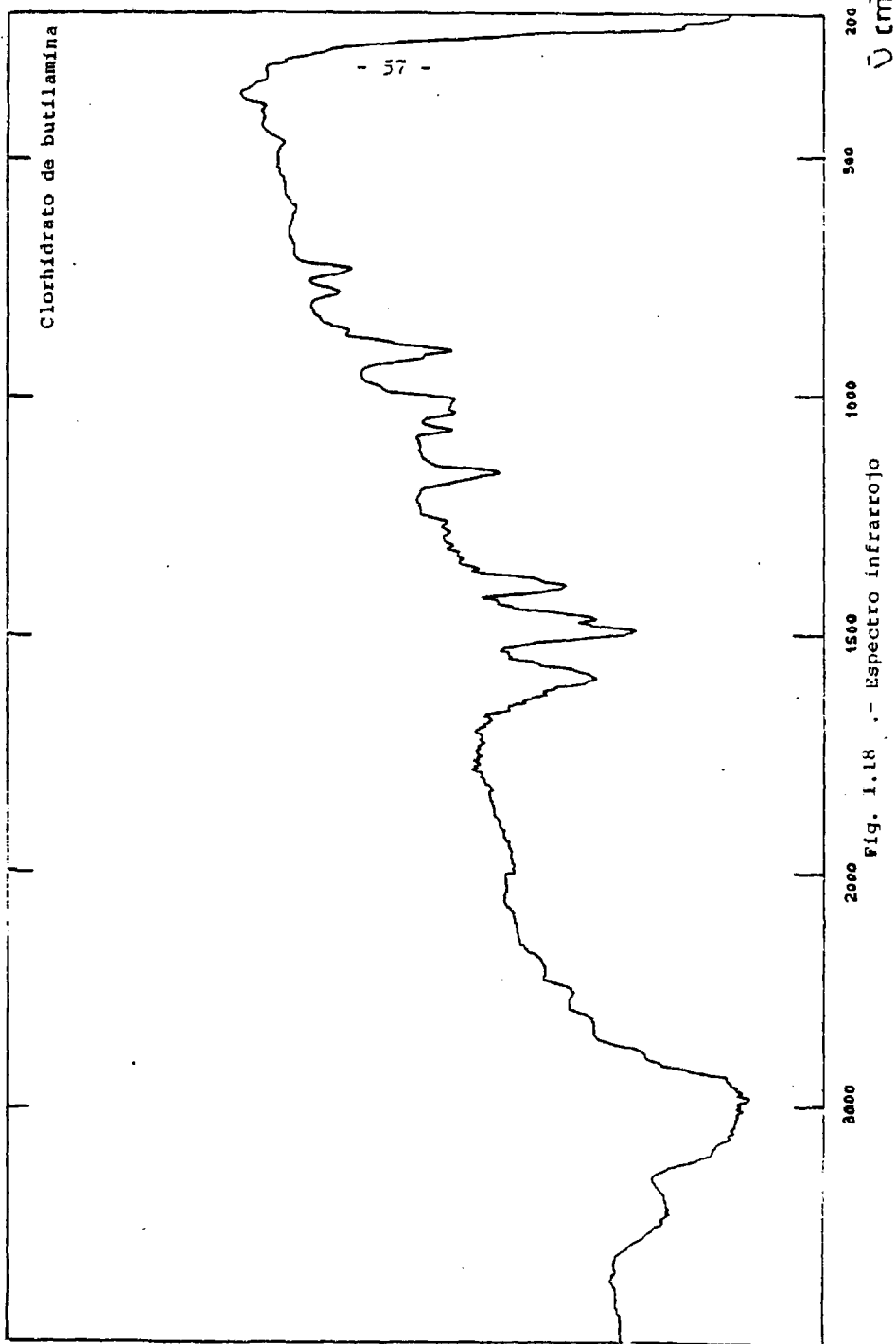


Fig. 1.18 .- Espectro infrarrojo

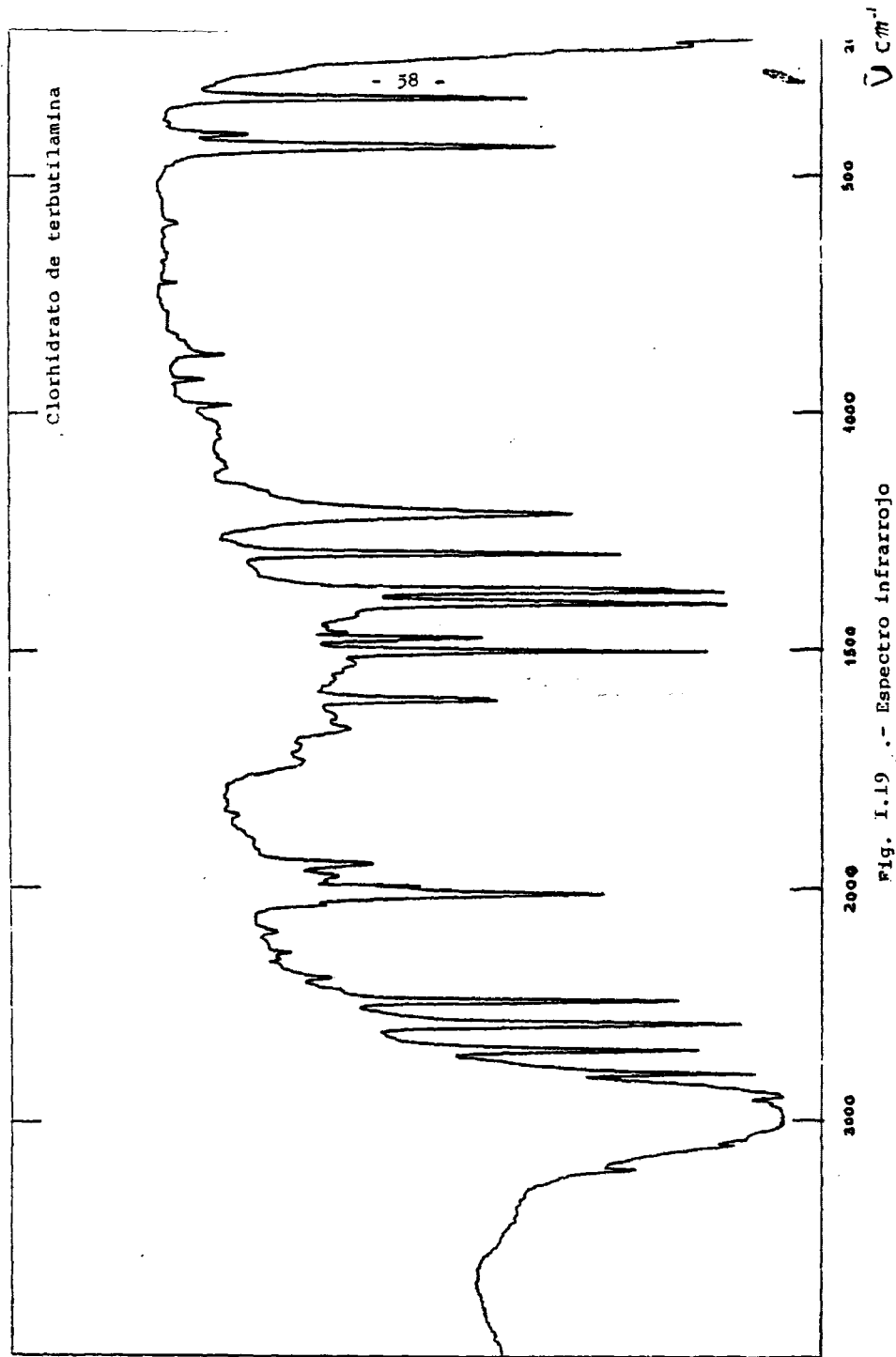
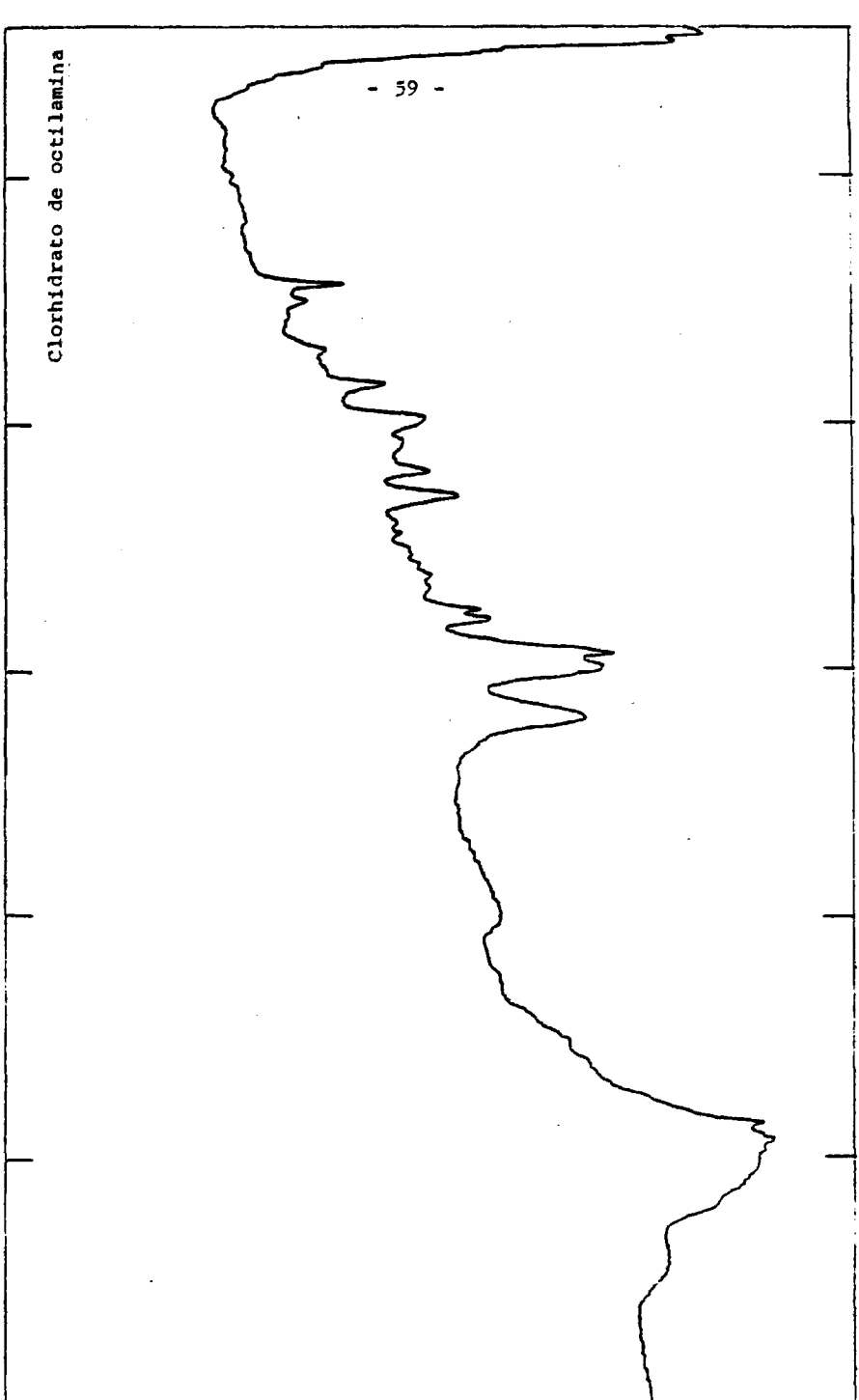


Fig. I.19 .- Espectro infrarrojo



3000 2000 1500 1000 500 200  $\tilde{\nu}$  cm<sup>-1</sup>

Fig. I.20 .- Espectro infrarrojo

Clorhidrato de octilamina

- 59 -

TABLA I.4 - Espectros electrónicos

Fórmula	$\lambda$ nm	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\epsilon$	Asignación
(MoOCl <sub>5</sub> ) (etilamina H) <sub>2</sub>	700	14.285	20	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	36	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	340	29.411	1.105	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	6.133	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.666	7.387	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	225	44.444	9.452	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (propilamina H) <sub>2</sub>	700	14.285	24	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	36	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	345	28.985	819	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	305	32.786	5.612	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.660	6.759	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	212	47.169	9.534	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (isopropilamina H) <sub>2</sub>	710	14.084	20	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	120	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	355	28.169	870	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	6.032	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.666	7.373	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	210	47.619	9.540	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (butilamina H) <sub>2</sub>	730	13.698	17	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	450	22.222	28	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	336	29.761	830	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	309	32.362	4.048	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	239	41.841	6.894	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	210	47.619	8.327	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (terbutilamina H) <sub>2</sub>	700	14.285	129	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	460	21.739	660	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	328	30.487	2.199	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	304	32.894	6.018	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	235	42.553	6.784	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	204	49.019	11.621	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (octilamina H) <sub>2</sub>	700	14.084	32	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	35	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	355	28.169	824	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	1.649	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.660	1.923	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	210	47.619	3.401	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)

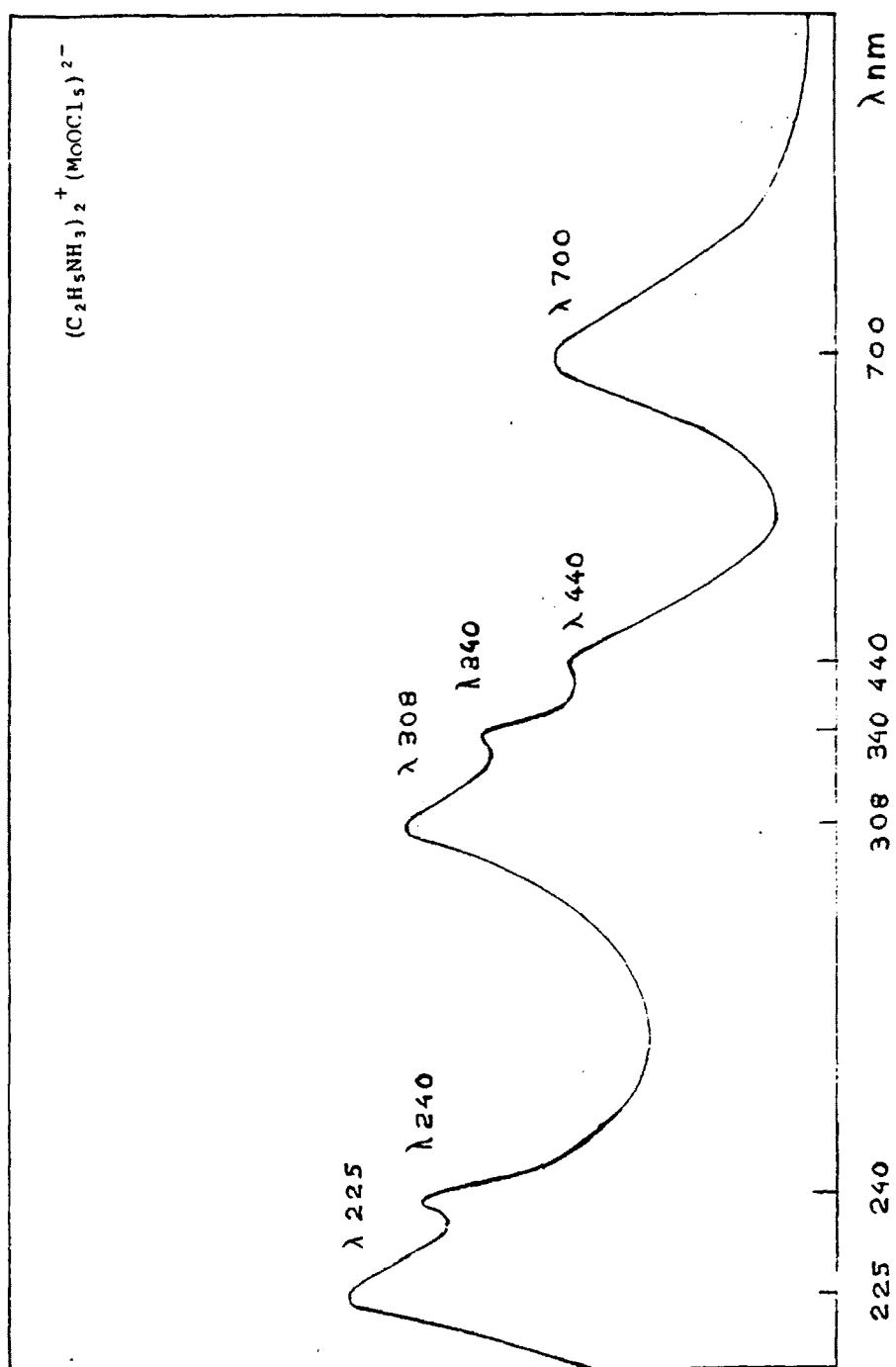


Fig. 1...21 .- Espectro electrónico

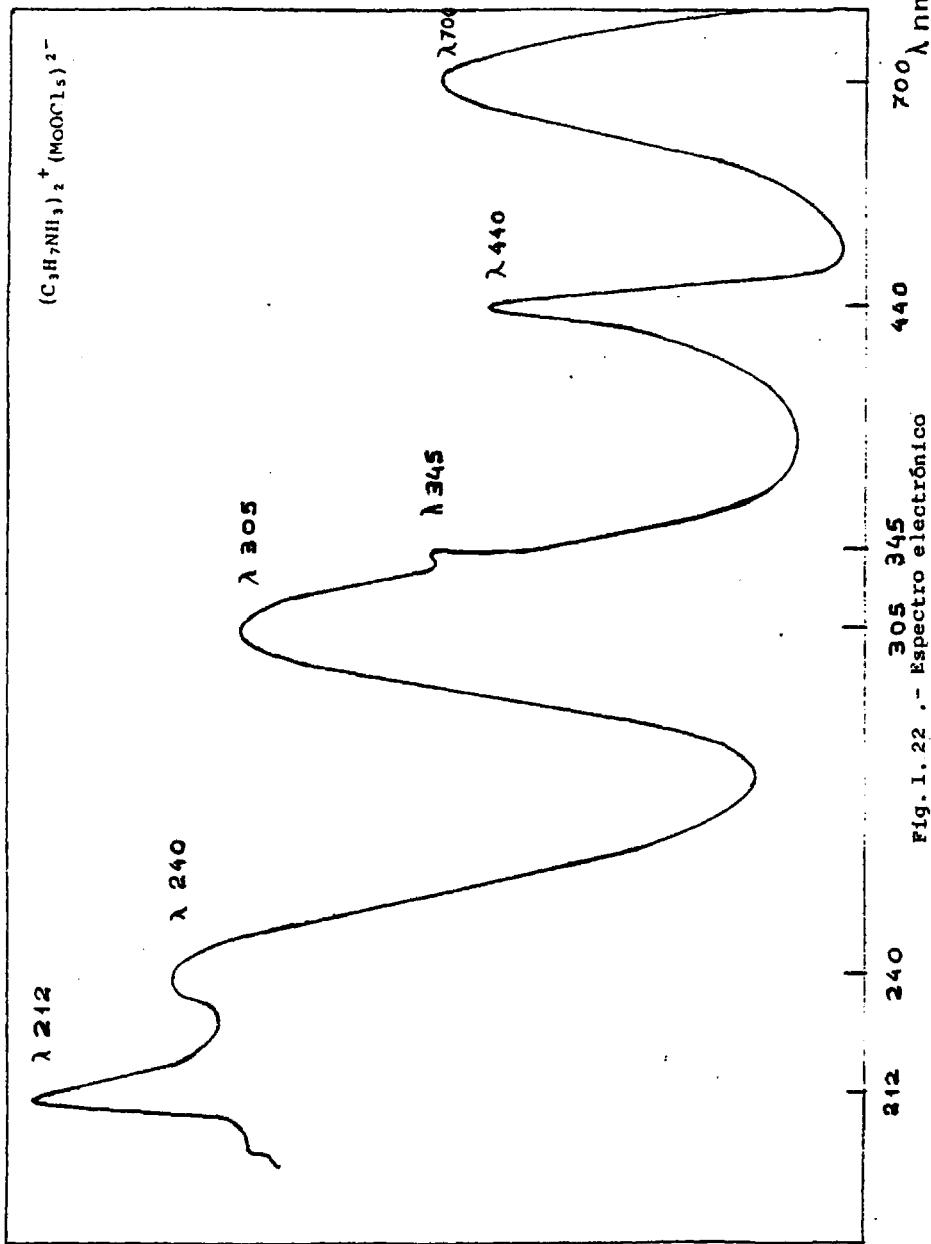


Fig. 1. 22 .- Espectro electrónico

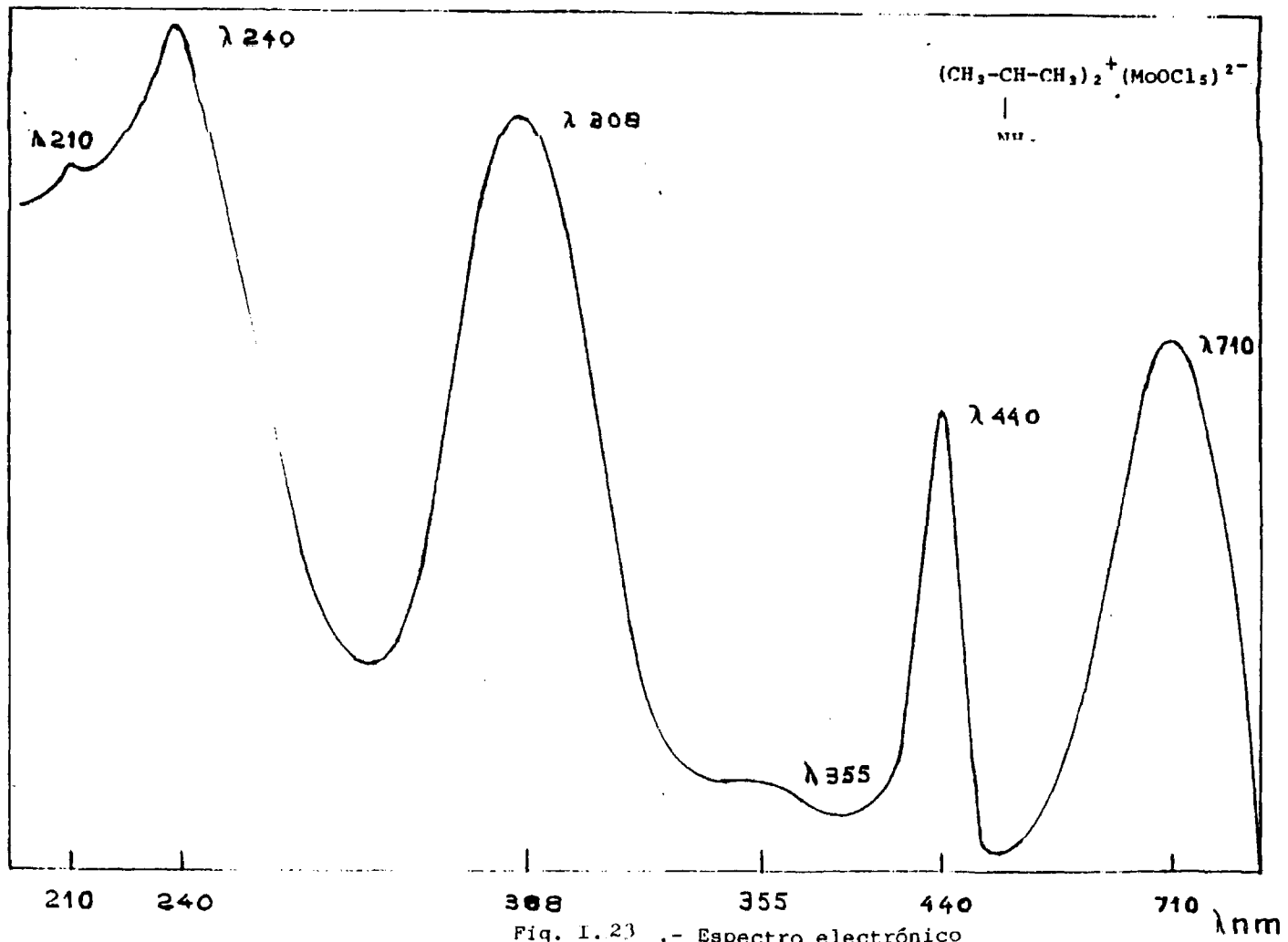


Fig. I. 23 .- Espectro electrónico

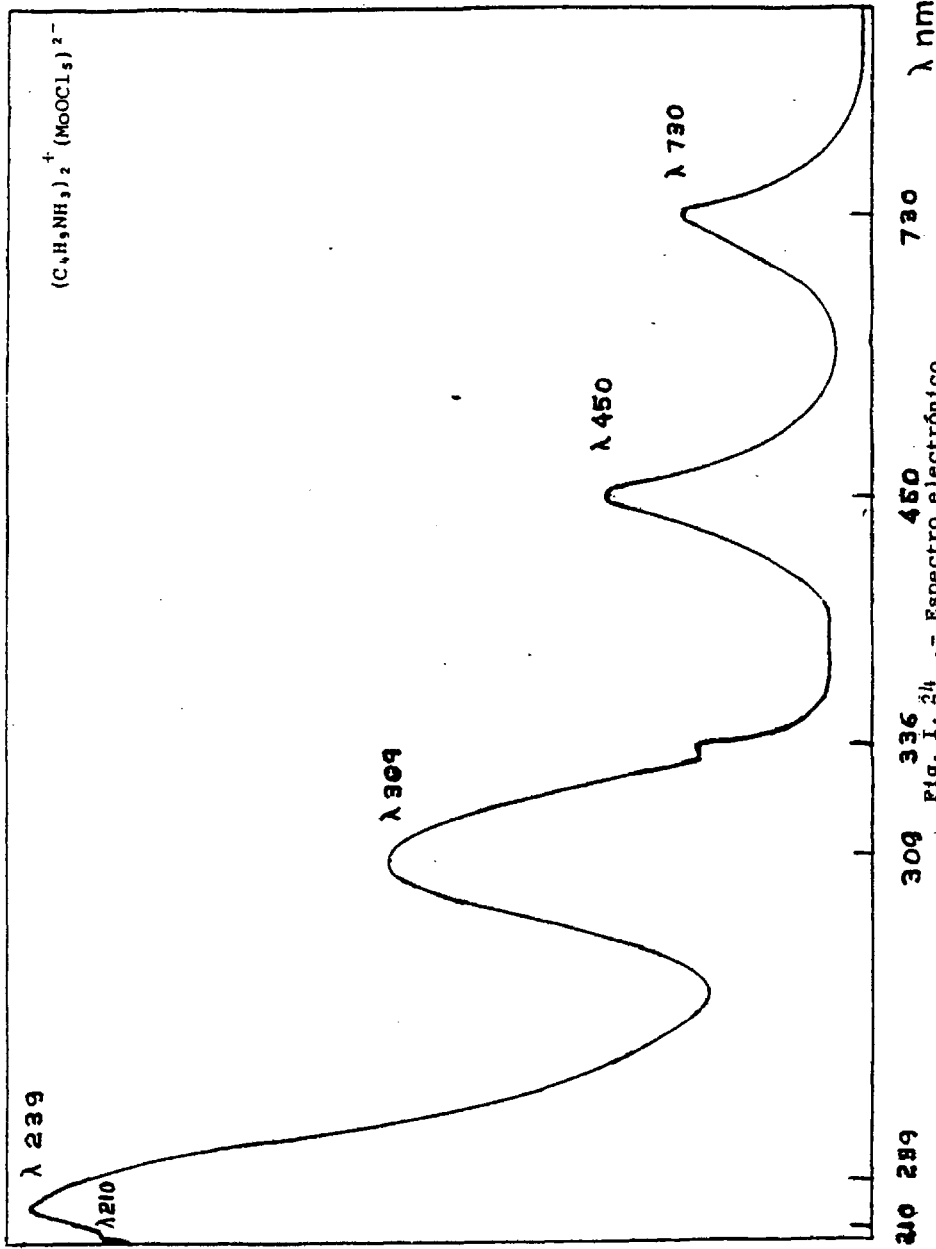


Fig. 1.24 .- Espectro electrónico

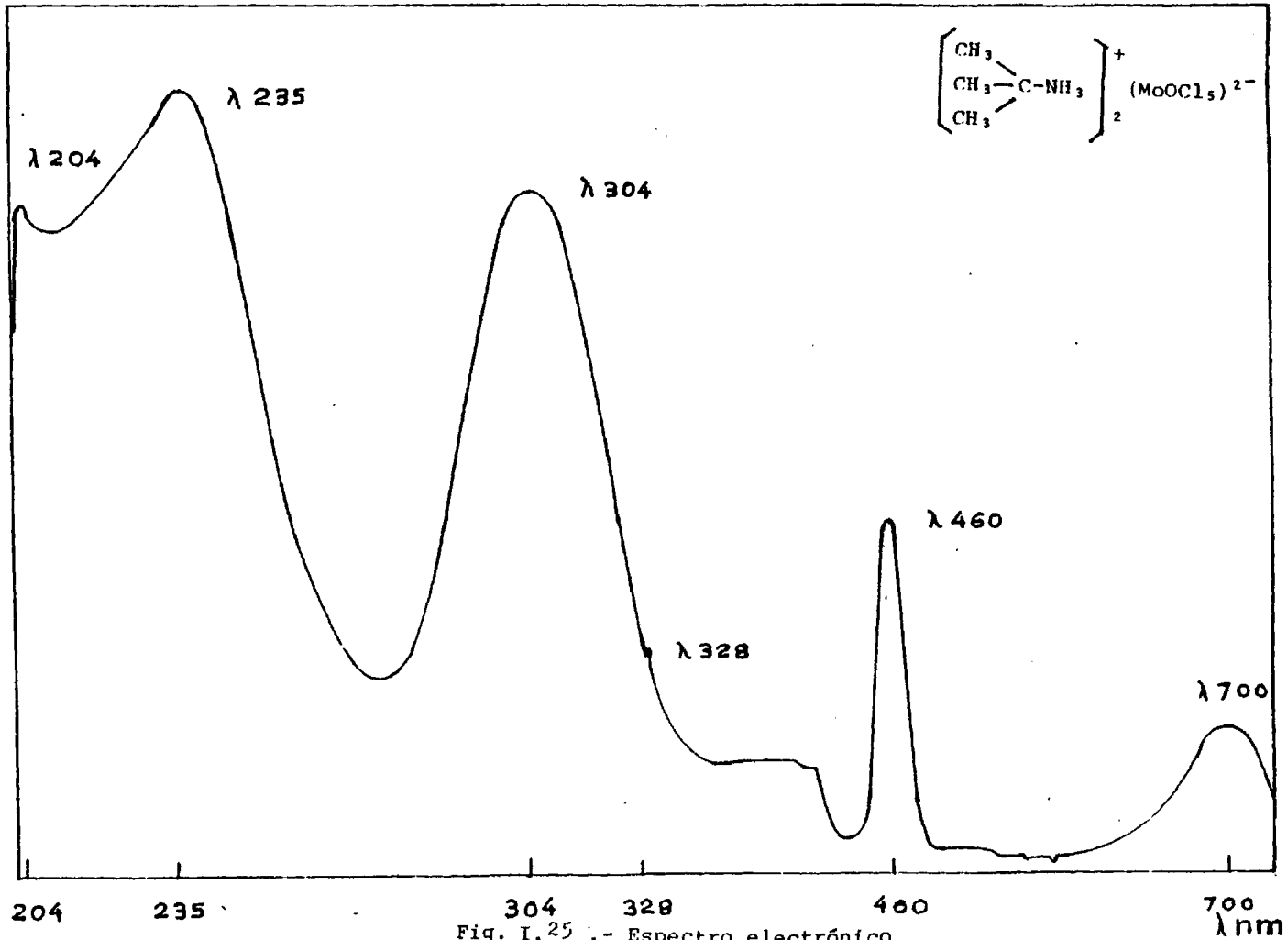
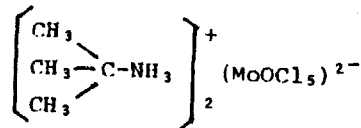


Fig. I.25 .- Espectro electrónico

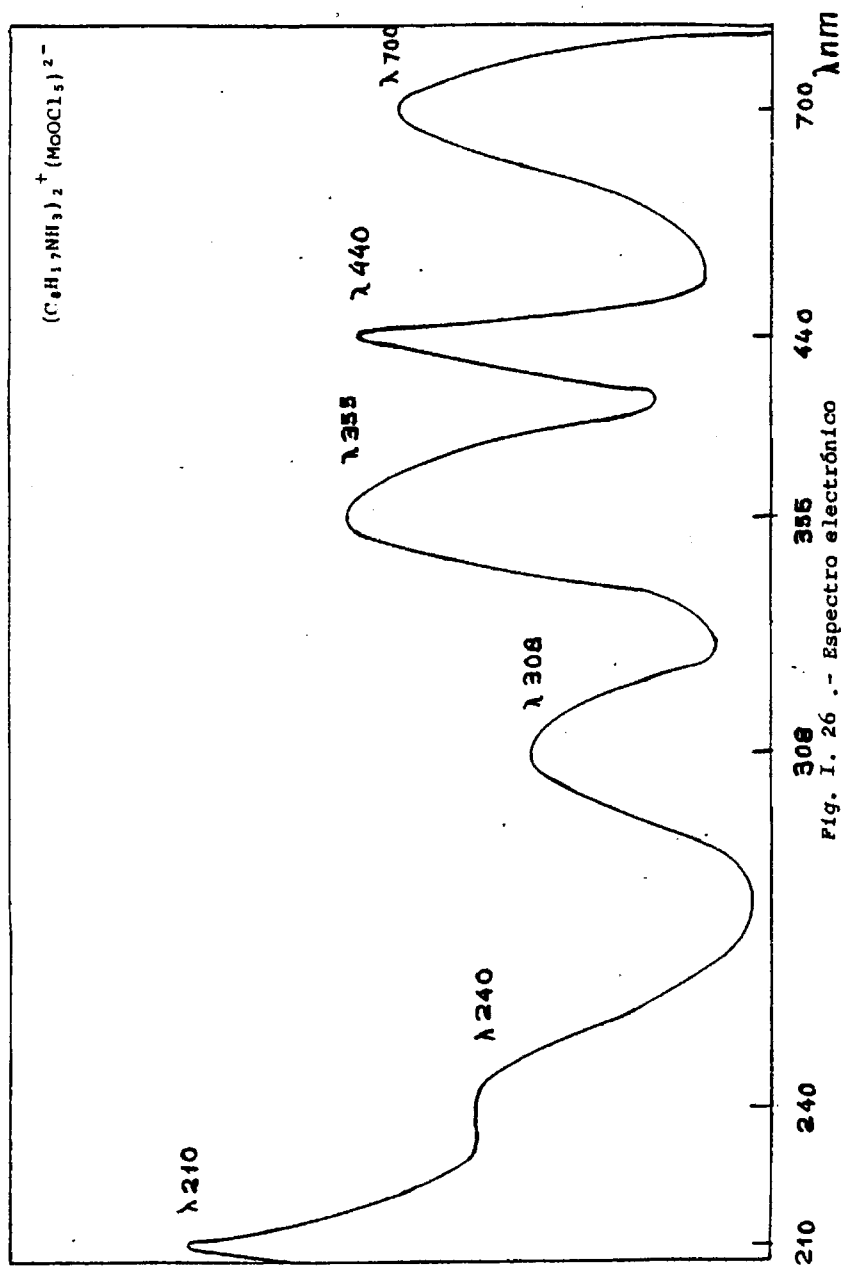


Fig. I. 26 .- Espectro electrónico

Las constantes del análisis han sido:

- Rango DTA: 20 mv = 0,33 mcal/s.
- Velocidad de calentamiento: 5° C/min.
- Rango TG: 20 mv.
- Velocidad registro: 20 cm/hora.
- Referencia: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Peso muestra: ≈30 mg.
- Termopar: Pt/Pt = Rh.

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

En la Tabla I-5, se indican los procesos y las pérdidas encontradas para los complejos estudiados. Los termogramas obtenidos, se representan en las figuras I.27 a I.32.

#### DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

La medida de las susceptibilidades magnéticas y el posterior cálculo de los momentos magnéticos, nos da unos valores comprendidos entre 1,68 para el compuesto con butilamina como ligando y 1,78 MB para el compuesto con isopropilamina, valores que se corresponden a los cálculos para un único electrón desapareado d<sup>1</sup> del átomo de Mo(V). Estos resultados, nos indican que en todos los casos, los compuestos obtenidos son monómeros.

TABLA I.5

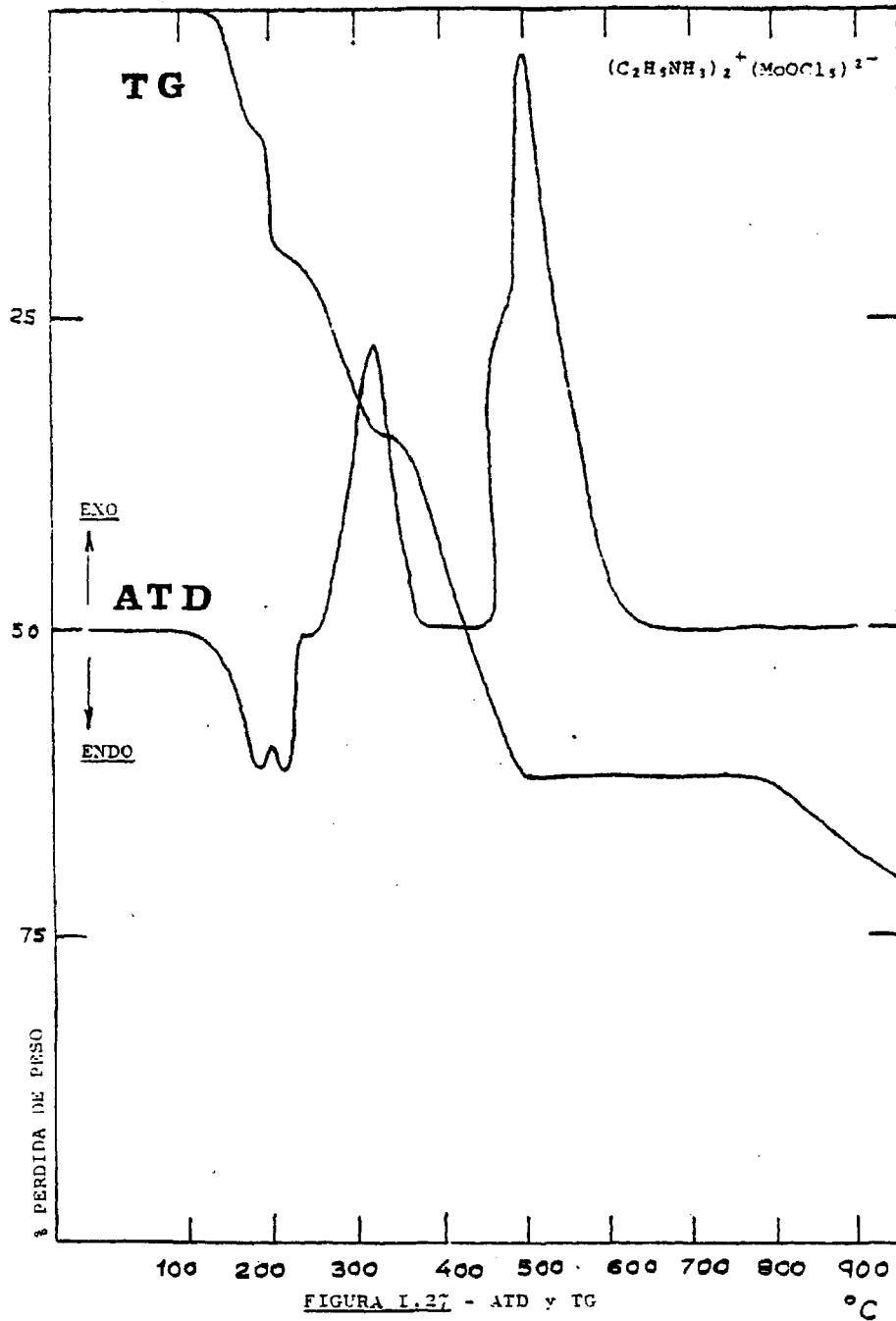
Fórmula	Tempe- ratura	Proceso	Δ P/P % teó- rico	Δ P/P % prác- tico	Fase identificada
$(\text{MoOCl}_5)(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+)_2$	160-180	Endotérmico	9,57	9,62	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2)(\text{MoOCl}_4)(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+)$
	185-200	Endotérmico	19,13	19,08	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$
	205-315	Exotérmico	33,81	34,03	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	320-490	Exotérmico	62,24	62,18	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3^+)_2$	170-195	Endotérmico	8,91	8,84	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2](\text{MoOCl}_4)[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3^+]$
	200-215	Endotérmico	17,83	17,92	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]$
	220-320	Exotérmico	38,34	38,50	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	330-475	Exotérmico	64,84	65,00	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)((\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{NH}_3^+)_2$	165-180	Endotérmico	8,91	9,00	$[(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{NH}_2][\text{MoOCl}_4][(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{NH}_3^+]$
	185-205	Endotérmico	17,83	17,52	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2[(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{NH}_2]$
	210-305	Exotérmico	38,34	38,12	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	310-485	Exotérmico	64,84	64,70	$\text{MoO}_3$

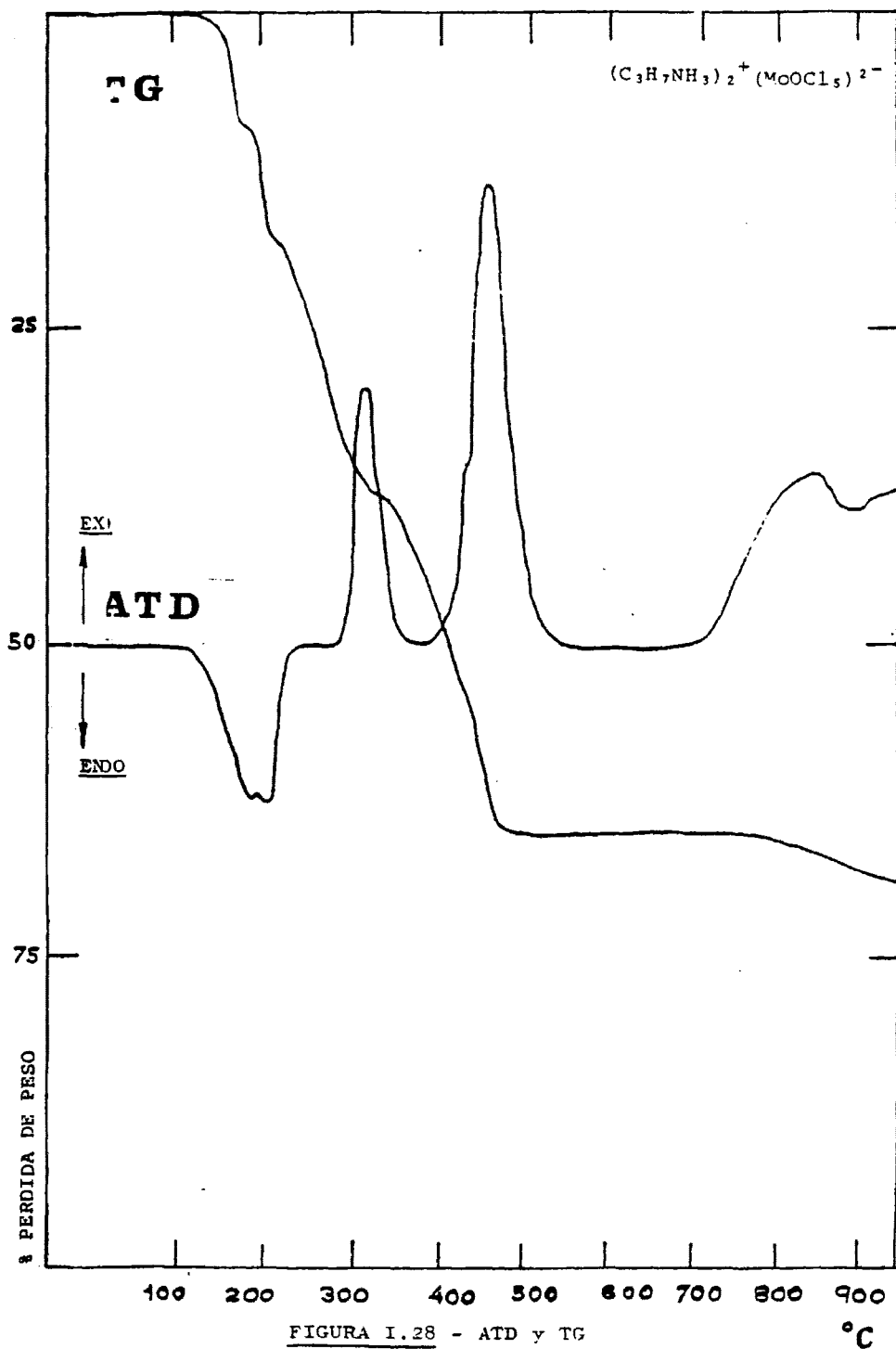
1  
68

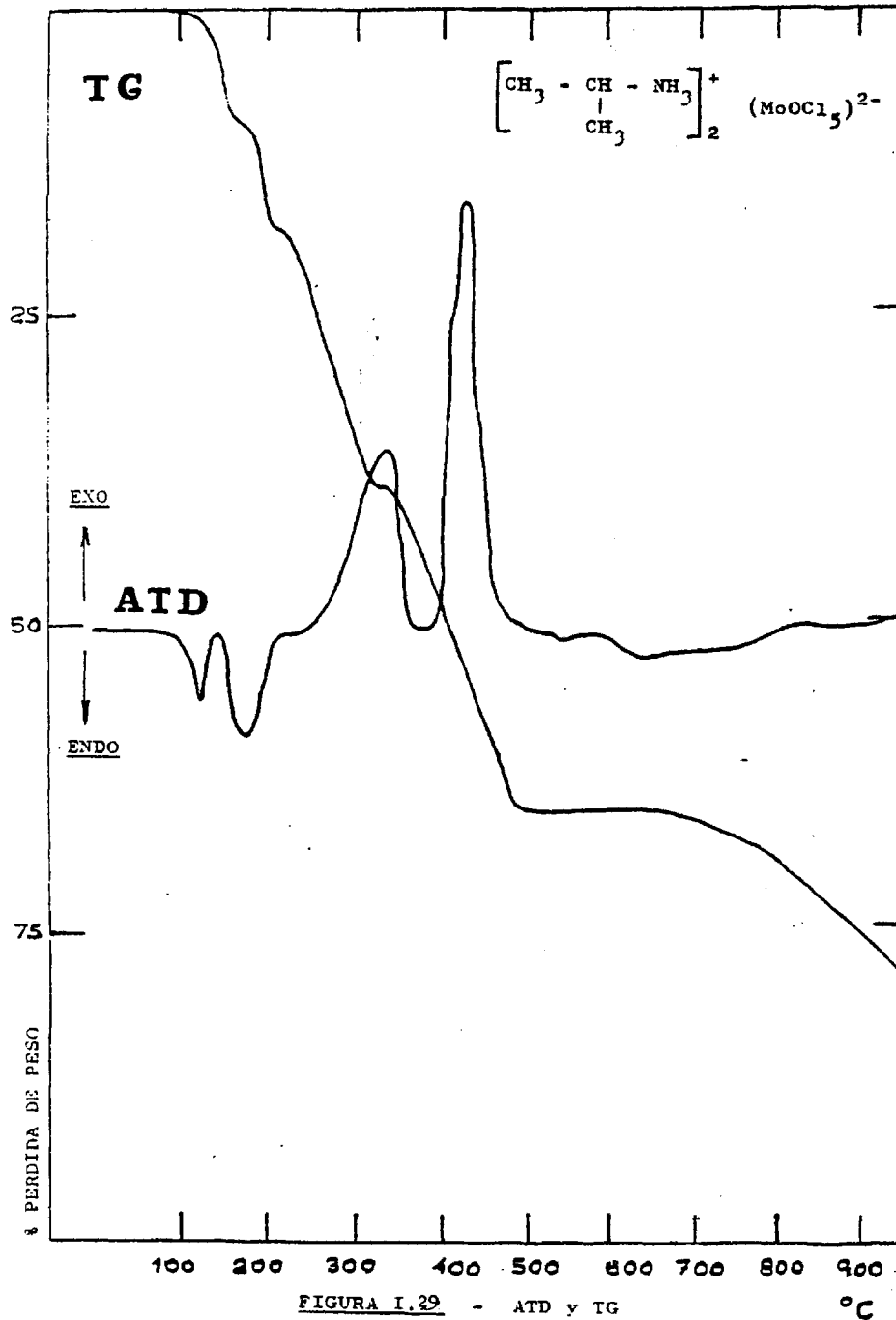
... / ...

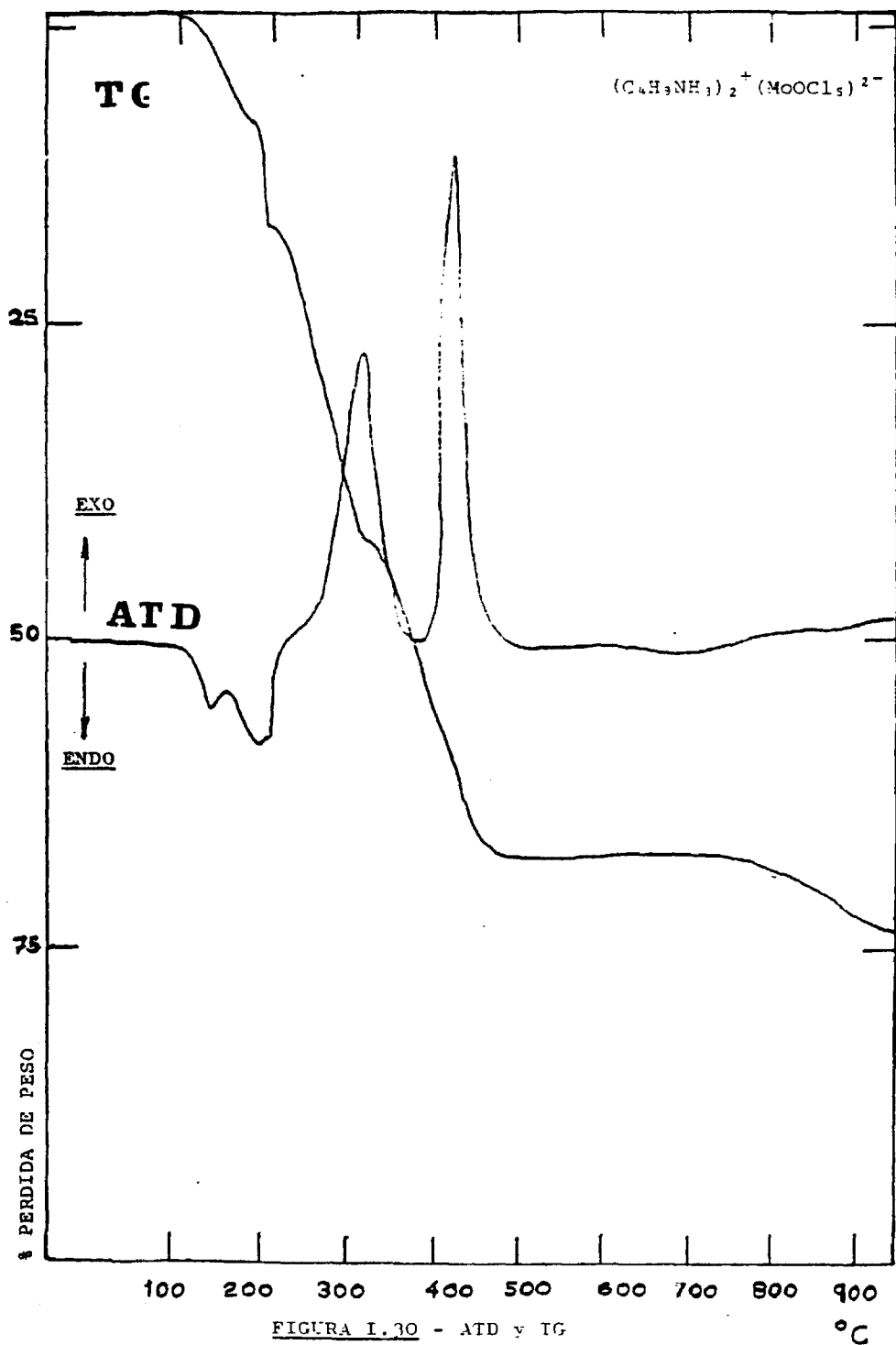
TABLA I.5

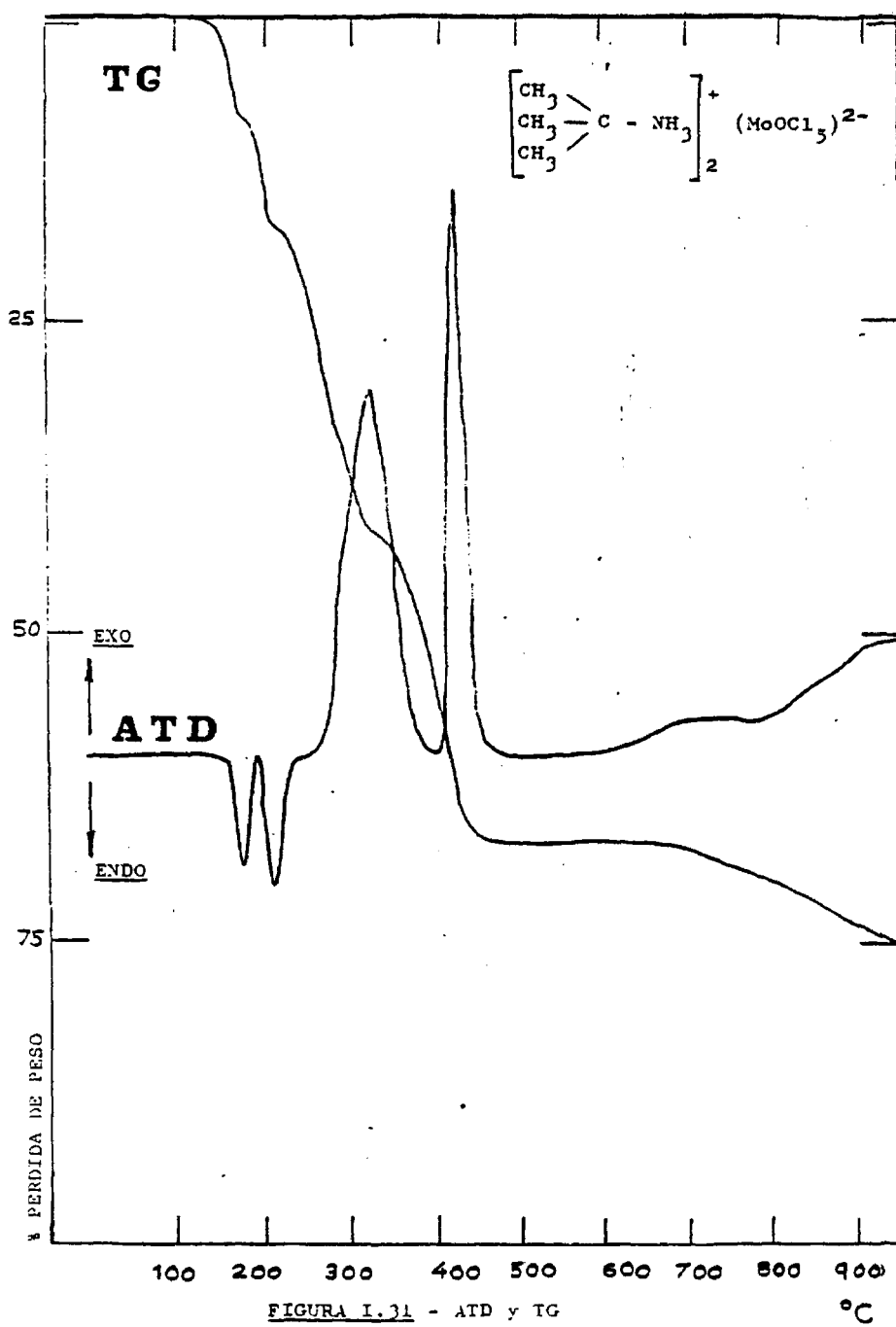
Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta$ P/P % teórico	$\Delta$ P/P % práctico	Fase identificada
$(\text{MoOCl}_5)(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+)_2$	180-195	Endotérmico	8,34	8,41	$[(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2) (\text{MoOCl}_4) (\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3^+)]$
	200-215	Endotérmico	16,69	16,70	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2 [(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)]$
	220-315	Exotérmico	42,29	42,25	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	320-470	Exotérmico	67,09	67,20	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)((\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+)_2$	150-175	Endotérmico	8,34	8,28	$[(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2] (\text{MoOCl}_4) [(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+]$
	180-205	Endotérmico	16,69	16,70	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2 [(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2]$
	210-320	Exotérmico	42,29	42,30	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	325-460	Exotérmico	67,09	67,10	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3^+)_2$	170-190	Endotérmico	6,64	6,69	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2] (\text{MoOCl}_4) [\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3^+]$
	195-210	Endotérmico	13,28	13,32	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2 [\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2]$
	215-305	Exotérmico	54,05	54,00	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	310-480	Exotérmico	73,79	73,85	$\text{MoO}_3$











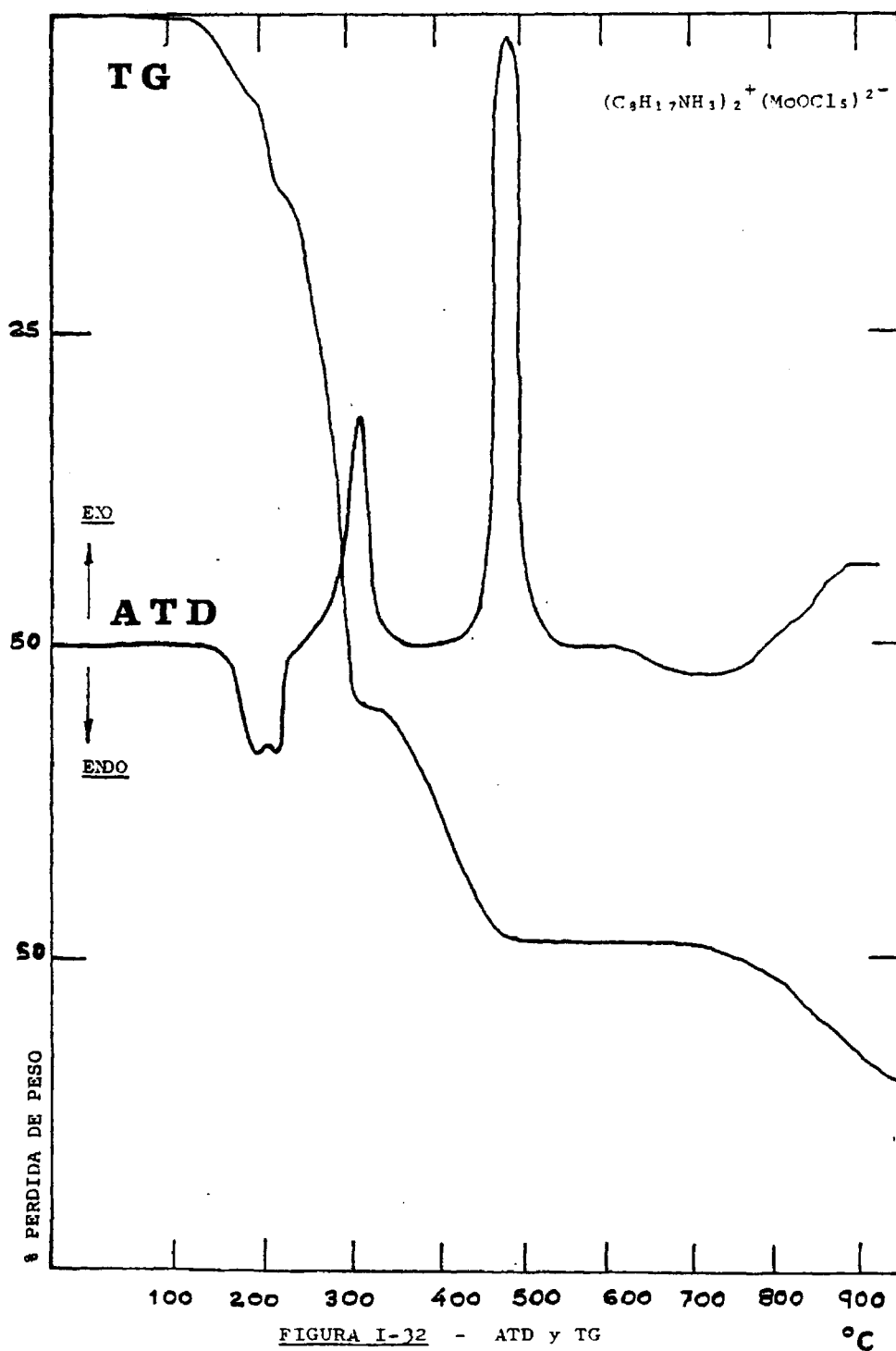


FIGURA I-32 - ATD y TG

Los espectros infrarrojos de todos los complejos obtenidos, presentan una banda muy intensa en la zona de  $975-985\text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O.

Estos valores de frecuencias coinciden con los asignados por otros autores, para este tipo de compuestos de Molibdeno (V) (9). En ningún caso, se ha podido detectar la presencia de la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica de dicho enlace.

El enlace Mo=O, es muy sensible a la variación del átomo dador, presentando por tanto valores muy diferentes en la frecuencia de vibración de dicho enlace, según las características que presenten los átomos dadores, sin embargo, en los complejos obtenidos las bandas correspondientes al enlace Mo=O aparece a frecuencias muy semejantes, pues la máxima diferencia es de  $10\text{ cm}^{-1}$ . Este hecho es debido a que en este tipo de compuestos, el Molibdeno no se une directamente a la amina, y únicamente está unido al oxígeno terminal y los cinco átomos de cloro. Las pequeñas diferencias observadas para las frecuencias, son debidas a la formación de un enlace de hidrógeno en algunos compuestos, como posteriormente estudiaremos.

Es de destacar al alto valor que presenta la frecuencia ( $980\text{ cm}^{-1}$ ) del enlace Mo=O, para este tipo de compuestos,

en comparación con otros complejos de Molibdeno (V) con enlace Mo=O terminal y estructuras dimeras o monómeras, obtenidas en este Departamento, en los cuales el molibdeno unido a ligandos xantatos, oxinas y ditiocarbamatos, formando un quelato, da lugar a una banda aproximadamente a  $900\text{ cm}^{-1}$ .

Esta diferencia de frecuencia puede atribuirse a que en el caso de los complejos con xantatos, oxinas o ditiocarbamatos se forman anillos quelatos lo que no sucede con los compuestos de  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ , junto con el posible efecto de impedimento estérico que ejercen los átomos de cloro dado su tamaño.

Otra banda que se detecta en los espectros infrarrojos de estos compuestos, a frecuencias de  $320\text{-}355\text{ cm}^{-1}$  las asignamos a la vibración de tensión del enlace Mo-Cl.

La frecuencia a la que aparece esta banda, no experimenta grandes variaciones cuando se pasa de una amina a otra amina diferente, por el mismo hecho anteriormente citado para la banda correspondiente al enlace Mo=O.

Otro aspecto importante a considerar en los espectros infrarrojos, de estas combinaciones moleculares, es el dilucidar la existencia de un enlace de hidrógeno N-H-Cl, y la fuerza del mismo en los distintos compuestos estudiados.

La formación del enlace de hidrógeno puede apreciarse por los desplazamientos de las bandas que corresponden a

la tensión  $\nu(\text{N-H})$  y a la flexión  $\delta(\text{N-H})$  como es bien conocido<sup>(40)</sup>, la tensión del grupo N-H da origen a dos bandas en la región de  $3.400-3.100 \text{ cm}^{-1}$ . Al protonarse, el grupo  $-\text{NH}_3^+$  dá lugar a una banda próxima a  $3.000 \text{ cm}^{-1}$ , la cual experimenta desplazamientos a mayores frecuencias al formar un enlace de hidrógeno, según pudo observar Petrov<sup>(40)</sup>. La flexión del enlace N-H da lugar a bandas entre  $1.550-1.650 \text{ cm}^{-1}$  que no experimentan grandes desplazamientos por formación del enlace de hidrógeno. Igualmente se producen sólo ligeros desplazamientos en la tensión C-N.

Es bien conocido que las aminas primarias no forman enlaces de hidrógeno muy intensos con los halógenos y que la formación de este tipo de enlace hace bajar la frecuencia de las bandas que corresponde a la tensión N-H por disminuir, lógicamente, el orden de enlace. Sin embargo, al transformarse el grupo  $\text{R-NH}_2$  en  $\text{R-NH}_3^+$ , por protonación, experimentan un fuerte desplazamiento a menores frecuencias las bandas de tensión del enlace de N-H. Si el enlace de hidrógeno con los halógenos que se forma, como sucede en los casos que estudiamos, con el grupo  $\text{RNH}_3^+$  en lugar del grupo  $\text{NH}_2$ , este enlace ha de ser más fuerte que el producido con el grupo  $\text{R-NH}_2$ , ya que con él se retira carga positiva del átomo de nitrógeno, y por otra parte, se va a producir un desplazamiento a mayores frecuencias de la banda de tensión  $\nu(\text{N-H})$ .

La espectroscopia I.R. permite también dilucidar la formación del enlace de hidrógeno N-H-Cl, por el desplazamiento que debe producirse a menores frecuencias de la tensión

del enlace Mo-Cl, al disminuir, el orden de enlace.

En la tabla I-6 consignamos comparativamente las frecuencias observadas de la tensión  $\nu(N-H)$  y flexión N-H en las combinaciones moleculares del anión  $MoOCl_5^-$ , con aminas primarias juntamente con las que corresponden a los clorhidratos de las aminas, cuyos espectros infrarrojos se representan en las figuras I.15 a I.20.

La obtención de los clorhidratos de las aminas no se puede conseguir para varias de ellas en medio acuoso, por lo cual hemos operado disolviendo la amina en benceno y pasando corriente de HCl gaseoso con lo que precipita el clorhidrato de la amina, que se filtra y se lava con benceno.

Como se deduce de la tabla I-6 son muy intensos en algunos casos los desplazamientos de la banda correspondiente a la vibración  $\nu_a(N-H)$  a que da lugar el anión  $MoOCl_5^{2-}$ , (hasta  $110\text{ cm}^{-1}$ ), lo que parece indicar un fuerte enlazamiento de hidrógeno (Cl-H-N). Comparando las combinaciones con aminas de cadena lineal o ramificada se aprecia un mayor desplazamiento de la banda  $\nu_a(N-H)$  en el caso de las aminas de cadena normal.

El valor mínimo de desplazamiento corresponde al oxopentacloromolibdato de octilamina en el cual existe un gran impedimento estérico.

Con respecto a las bandas de flexión  $\delta(N-H)$  no resultan significativas para apreciar la fuerza del enlace de

hidrógeno, ya que los desplazamientos son poco apreciables o incluso nulos.

Los espectros electrónicos en zona visible para los complejos obtenidos, presentan dos bandas a 700 y 400 nm, que atribuimos a transiciones del tipo  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ , para una estructura octaédrica distorsionada del anión molecular  $(MoOCl_5)^{2-}$ , al igual que sucede en otros complejos estudiados. Las pequeñas variaciones en las longitudes de onda de las bandas de absorción, con respecto a los valores indicados, que se observan en algunos casos pueden ser debidas a los efectos que ejercen los ligandos, distorsionando la estructura octaédrica.

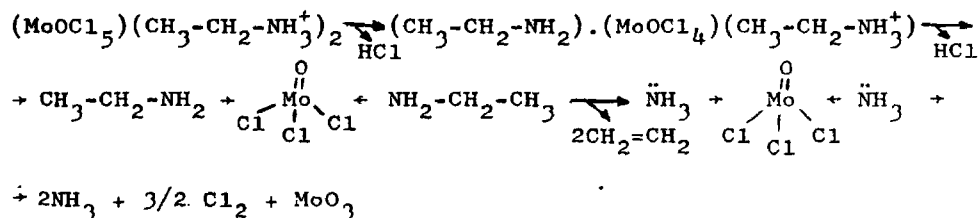
En zona ultravioleta, se observan tres bandas a 340, 308 y 240 nm aproximadamente, ya que corresponden a transiciones debidas a transferencias de carga del ligando al metal de los tipos  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(I)$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$  respectivamente.

Por último se detecta una banda en zona ultravioleta a aproximadamente 210 nm, y que experimenta variaciones de la longitud de onda, según el ligando empleado a que atribuimos a una transición intraligando  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(III)$ .

En el Análisis Térmico Diferencial y Termogravimé-

trico se observan dos procesos endotérmicos consecutivos entre 160 y 215°C, que corresponden a las pérdidas de dos moléculas de HCl, formándose el complejo MoCl<sub>3</sub>.2LL. Este complejo a temperatura de 490°C forma el óxido de Molibdeno (VI) MoO<sub>3</sub>

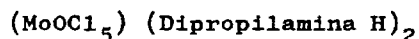
Las reacciones que ocurren, para el oxopentacloromolibdato de etilamina son las siguientes:



II. COMPUESTOS CON AMINAS ALIFATICAS SECUNDARIAS Y TERCIARIAS.

II.1. OBTENCIONES.

II.1.a. Oxopentacloro molibdato de la Dipropilamina.



Disolvemos 4,8 g (0,02 moles) de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua. A continuación acidulamos con HCl 2N hasta pH=2 y tamponizamos con 2,5 ml de solución tampón pH=1,1 (ClH/ClK). Se añaden 5 g de Sulfato de hidrazina finamente pulverizada que se hierve durante 5 minutos con agitación. El líquido toma una coloración azul-verdosa. Se deja enfriar y filtramos por filtro de pliegues. El líquido filtrado lo neutralizamos en NaOH al 10 por ciento hasta pH=7, añadiendo nuevamente 2,5 ml de la solución tampón pH=5,9. Precipitando un compuesto marrón, identificado como  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  por espectroscopia I.R. que separamos por filtración a vacío.

Disolvemos 1,63 g (0,01 moles) de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  en 30 ml de HCl 11M, dándonos una solución de color verde.

Por otro lado preparamos el clorhidrato de la dipropilamina disolviendo 4 g de ésta en 60 ml de HCl concentrado, hirviendo esta solución durante 10 minutos, con posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas. Obteniendo así un precipitado cristalino de color blanco que recristalizamos en HCl 11M.

Aparte pesamos 2,74 g (0,02 moles) del clorhidrato de la Dipropilamina que disolvemos en 30 ml de HCl 11M y mezclamos con la disolución de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ . Luego se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Precipitan cristales de color verde oscuro que separamos por filtración a vacío y posterior recristalización en ClH 11M lavando con la mezcla de cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento, para evitar la hidrólisis. Conservándolo en desecador sobre KOH.

La cantidad obtenida es 4,1 g al que corresponde un 85,4 por ciento de rendimiento.

II.1b. Oxopentacloro molibdato de la Diisopropilamina.



Pesamos 1,63 g (0,01 moles) de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  que disolvemos en 30 ml de HCl 11M, obteniéndose una solución de color verde.

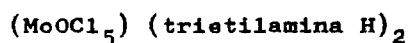
Separadamente, preparamos clorhidrato de la diisopropilamina disolviendo 4 g de ésta en 60 ml de HCl concentrado, hirviendo esta solución durante 10 minutos, enfriando posteriormente en nevera durante 24 horas al cabo de las cuales se obtiene un precipitado cristalino de color blanco que recristalizamos en HCl 11M.

Se pesan 2,74 g (0,02 moles) del clorhidrato de Diisopropalima, se disuelven en 30 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  obtenida anteriormente. Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos y enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Se obtienen unos cristales de color verde oscuro que separamos por filtración a vacío y posteriormente se recristaliza en HCl 11M, lavando con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento para evitar la hidrólisis. Se conserva en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido ha sido 4,5 g y el rendimiento del 93,7 por ciento.

II.1c. Oxopentacloro molibdato de trietilamina.



Pesamos 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  y los disolvemos en 30 ml de HCl 11M, apareciendo una solución de color verde.

En otro vaso de precipitado disolvemos 4 g de trietilamina en 100 ml de HCl concentrado, que para lograrlo tenemos que calentarlo a ebullición durante 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas obteniendo un precipitado cristalino de color blanco de clorhidrato de trietilamina, que recristalizamos en HCl 11M.

Del compuesto obtenido pesamos 2,74 g (0,02 moles) que disolvemos en 20 ml de HCl 11M y mezclamos con la solución preparada anteriormente de MoCl<sub>5</sub>. A la mezcla le pasamos corriente de HCl gaseoso durante una hora enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo.

Apareciéndonos unos cristales de color verde que separamos por filtración a vacío y volvemos a recrystalizar en HCl 11M, a continuación los lavamos con la mezcla de cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento, a fin de evitar la hidrólisis, guardándolos en desecador con KOH.

La cantidad de producto obtenido es 4 g al que corresponde un rendimiento del 83,3 por ciento.

## II.2. ANALISIS.

Los datos analíticos encontrados, concuerdan en todos los casos con la fórmula asignada a estos compuestos (MoOCl<sub>5</sub>)(LLH)<sub>2</sub>.

En la tabla II.1 se muestran los valores hallados, y en las figuras II.1 a II.4, se representan la recta de calibrado y las gráficas de los análisis realizados por absorción atómica para el Molibdeno.

TABLA II.1 - Análisis.

Fórmula	% Calculados			% Encontrados		
	Mo	Cl	N	Mo	Cl	N
$(\text{MoOCl}_5)(\text{Dipropilamina H})_2$	19,45	36,00	5,67	19,52	35,50	5,30
$(\text{MoOCl}_5)(\text{Diisopropilamina H})_2$	19,45	36,00	5,67	19,47	35,40	5,80
$(\text{MoOCl}_5)(\text{Trietilamina H})_2$	19,45	36,00	5,67	19,42	35,80	5,20

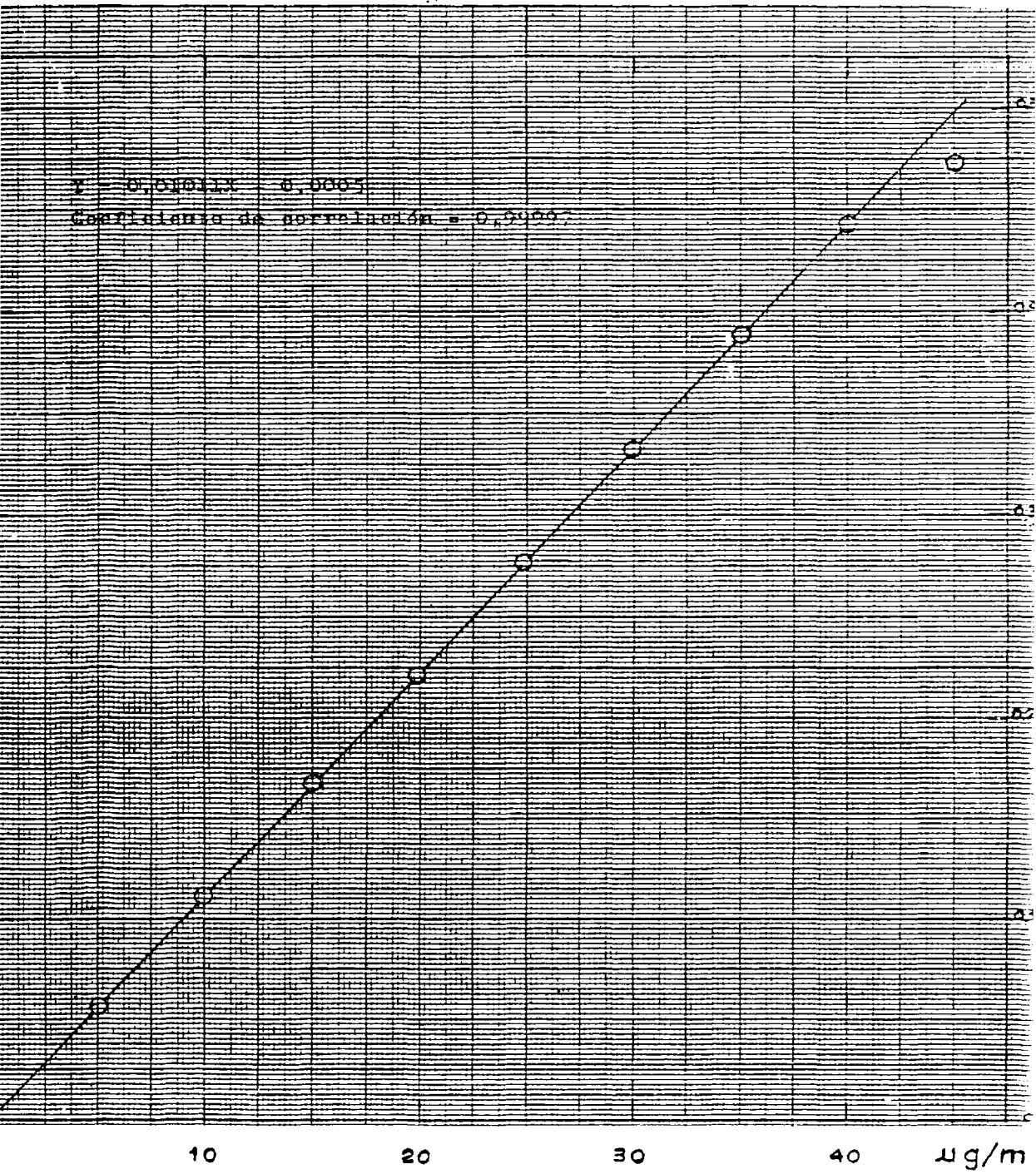


FIGURA II.1 - Recta de calibrado

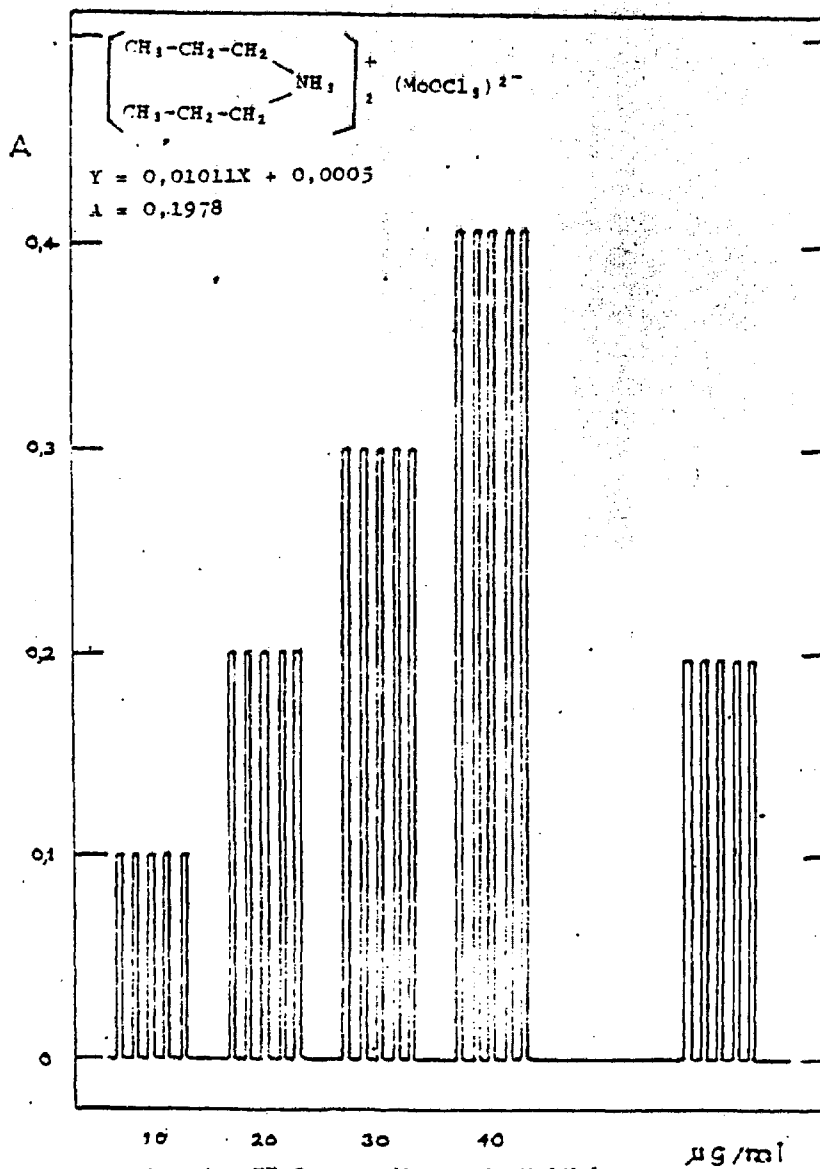


Fig. II.2 .- Análisis de Molibdeno

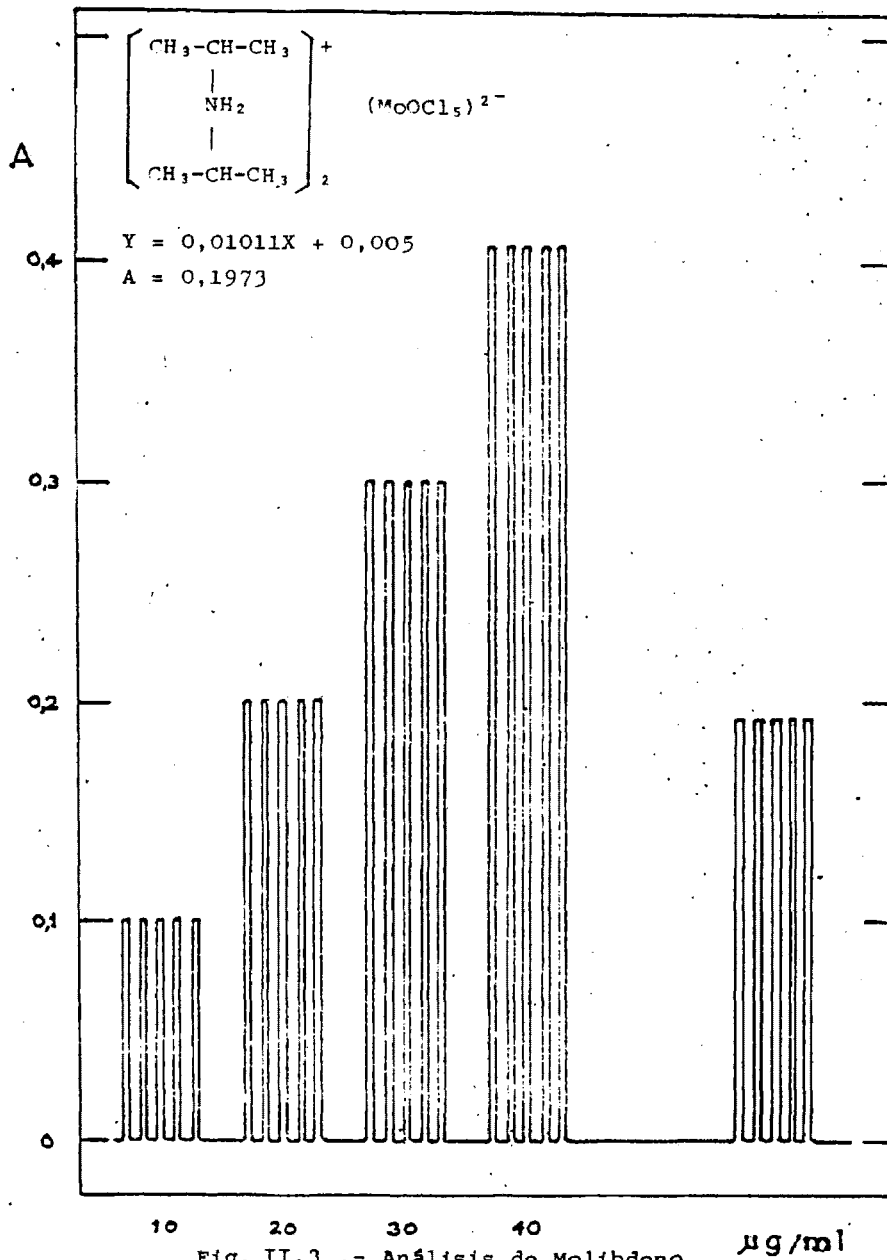
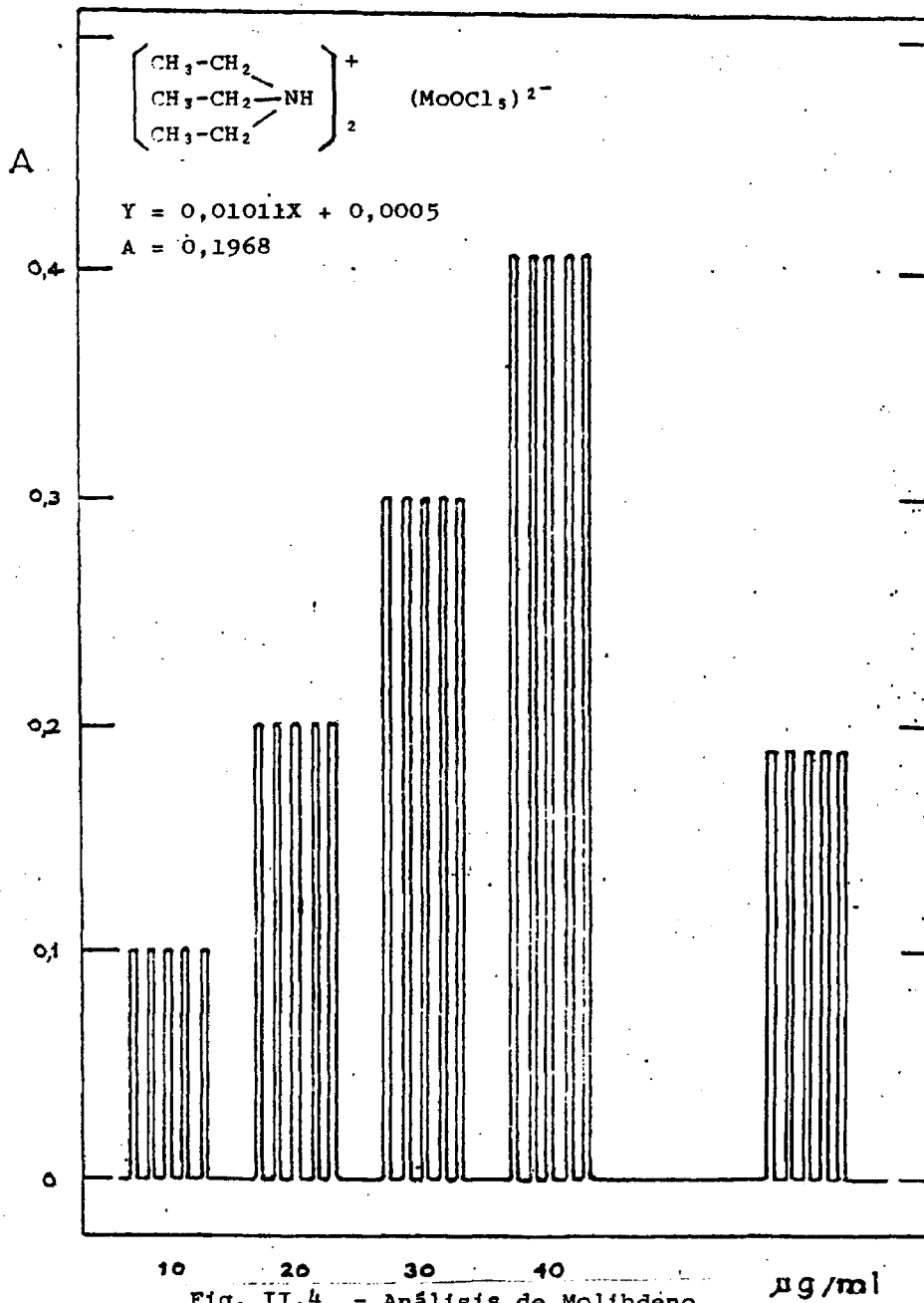


Fig. II.3 .- Análisis de Molibdeno



### II.3. MOMENTOS MAGNETICOS.

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas, realizadas a temperatura ambiente por el método de Gouy, descrito anteriormente, y el posterior cálculo de los momentos magnéticos, nos llevan a los resultados que se muestran en la tabla II.2.

### II.4. ESPECTROS INFRARROJOS.

Los espectros infrarrojos realizados para los oxopentacloromolibdatos (V) de aminas secundarias y terciarias, se muestran en las figuras II.5 a II.7.

Las asignaciones de las bandas más representativas se indican en la tabla II.3.

Se han registrado los espectros infrarrojos de los clorhidratos de las aminas empleadas, cuyas representaciones se realizan en las figuras II.8 a II.10.

### II.5. ESPECTROS ELECTRONICOS.

Los espectros electrónicos tanto en zona visible como ultravioleta, se han realizado en disolución de los complejos en HCl 1M.

Los espectros realizados se muestran en las figuras II.11 a II.13, y los valores encontrados se indican en la tabla II.4.

TABLA II.2 - Medida de susceptibilidades magnéticas.

Fórmula	T °C	I (A)	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M^1 \cdot 10^6$ (cgs)	$\mu$ (MB)
$(\text{MoOCl}_5)(\text{Dipropilamina H})_2$	24	2,0	1,894630	985	1220	1,71
	24	2,2	1,837892	907	1192	1,69
	24	2,4	1,752786	865	1150	1,66
$(\text{MoOCl}_5)(\text{Diisopropilamina H})_2$	24	2,0	1,837892	907	1192	1,69
	24	2,2	1,781155	879	1164	1,67
	24	2,4	1,752786	865	1150	1,66
$(\text{MoOCl}_5)(\text{Trietilamina H})_2$	24	2,0	1,981763	978	1263	1,74
	24	2,2	1,922999	949	1234	1,72
	24	2,4	1,866261	921	1206	1,70

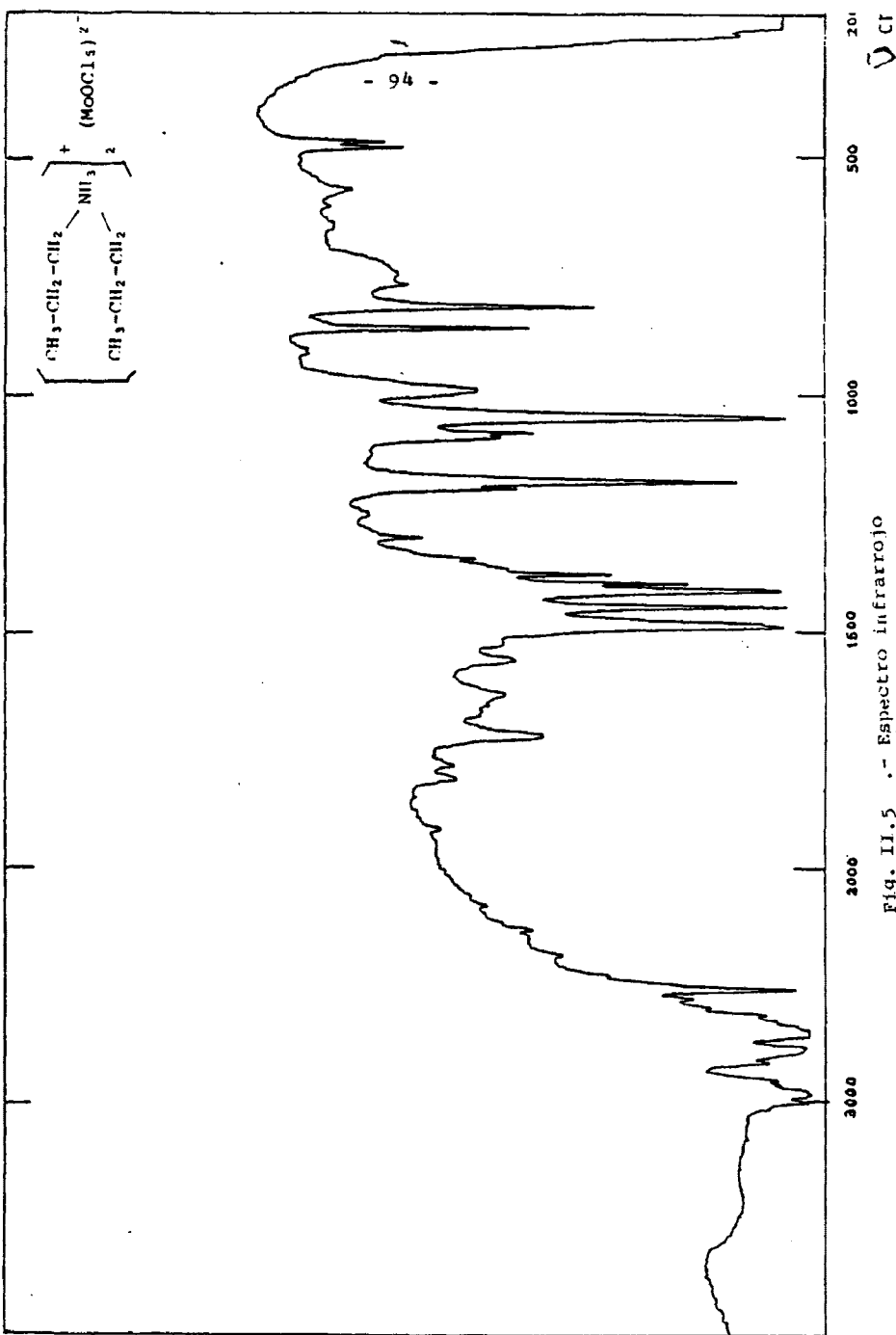


Fig. II.5 .- Espectro infrarrojo

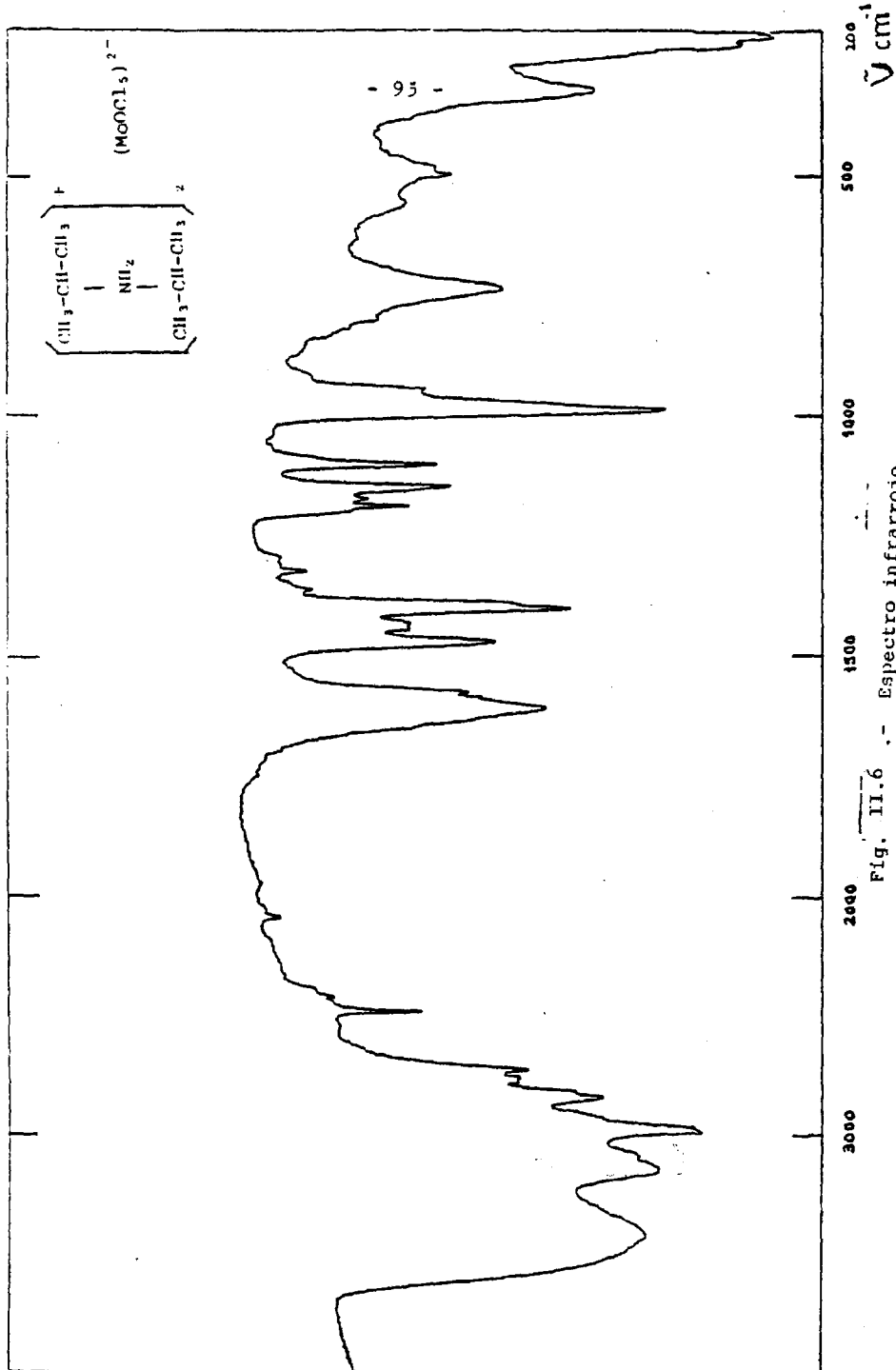


Fig. II.6. - Espectro infrarrojo

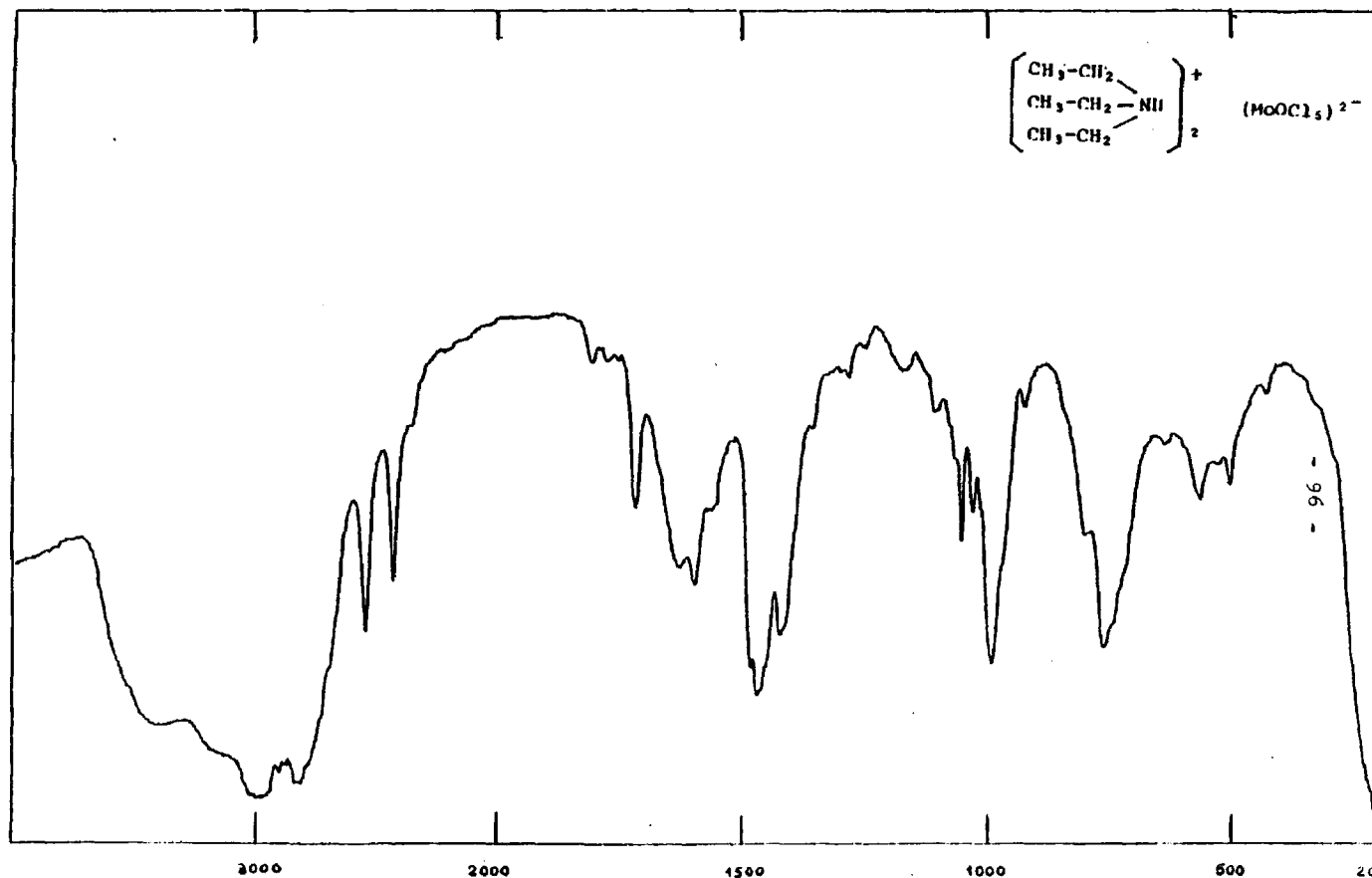


Fig. II.7 .- Espectro infrarrojo

96

TABLA II.3 - Espectros infrarrojos

Fórmula	$\nu_s$ M=O	$\nu$ Mo Cl	$\nu_a$ N-H <sup>+</sup>	$\delta$ (N-H)
(MoOCl <sub>5</sub> )(din-propilamina H) <sub>2</sub>	980	360 340	2990	1563
(MoOCl <sub>5</sub> )(diisopropilamina H) <sub>2</sub>	985	330	2984	1561
(MoOCl <sub>5</sub> )(triethylamina H) <sub>2</sub>	985	325	2970	1565

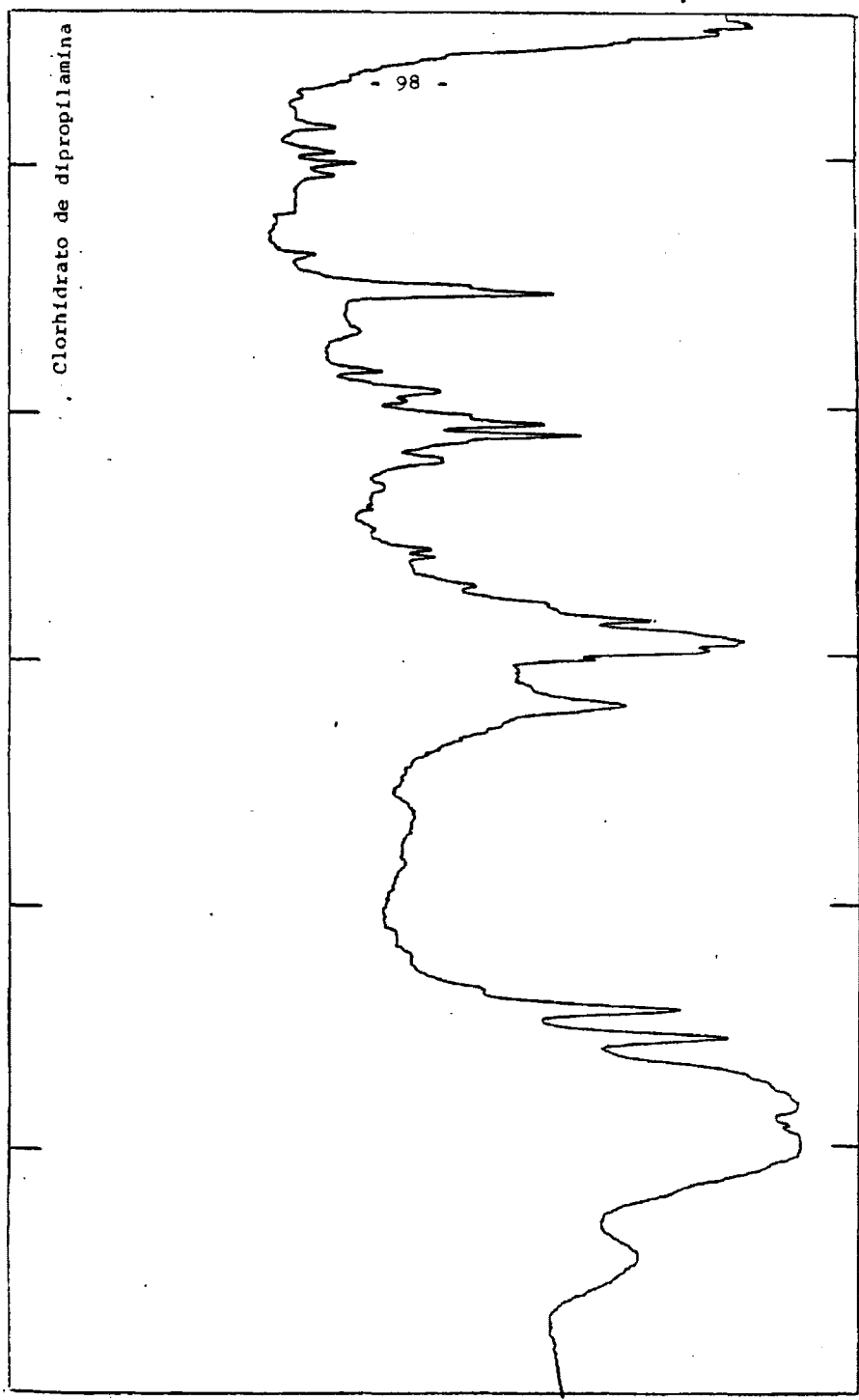


Fig. II.8 .- Espectro infrarrojo

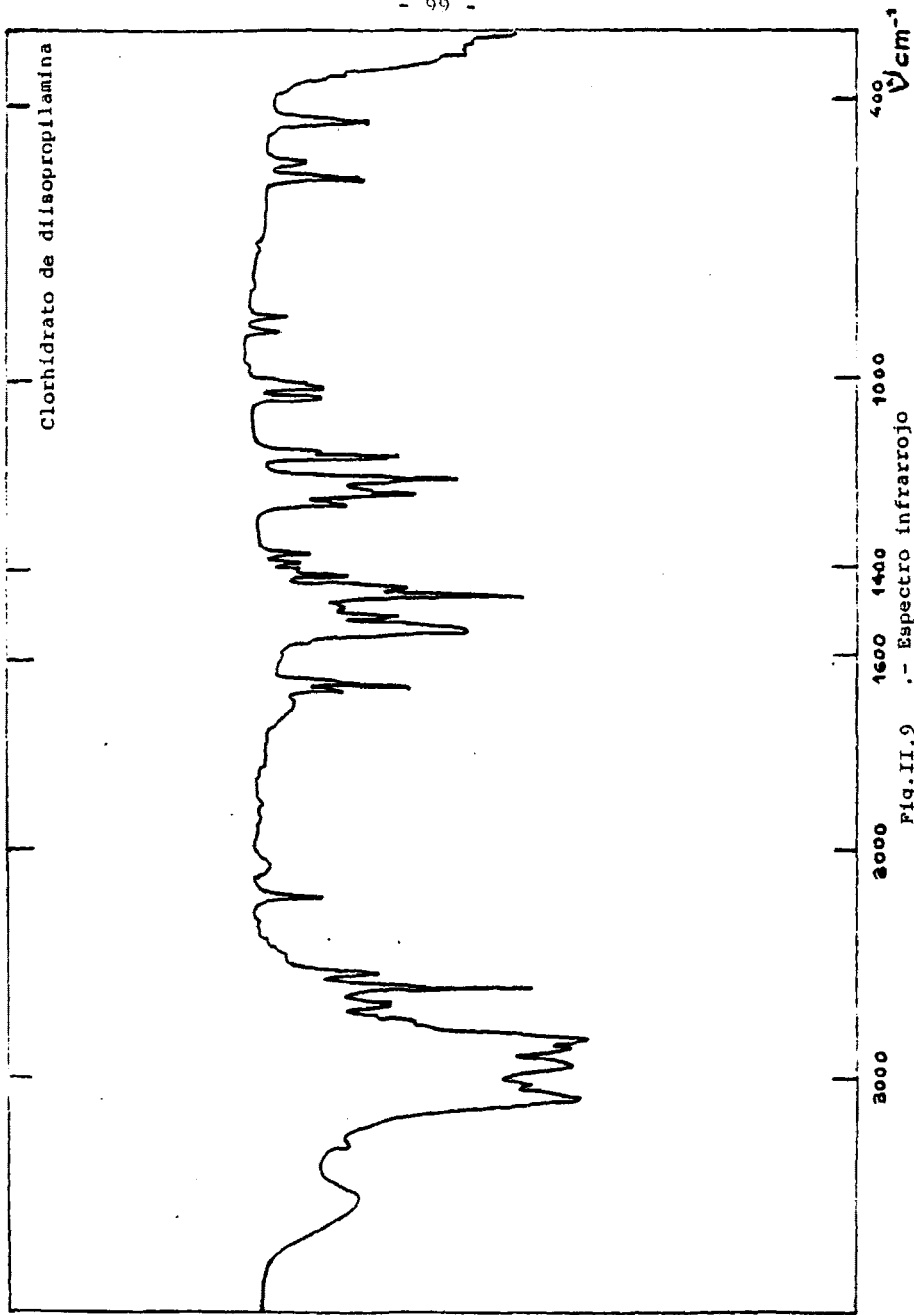


Fig. II.9 .- Espectro infrarrojo

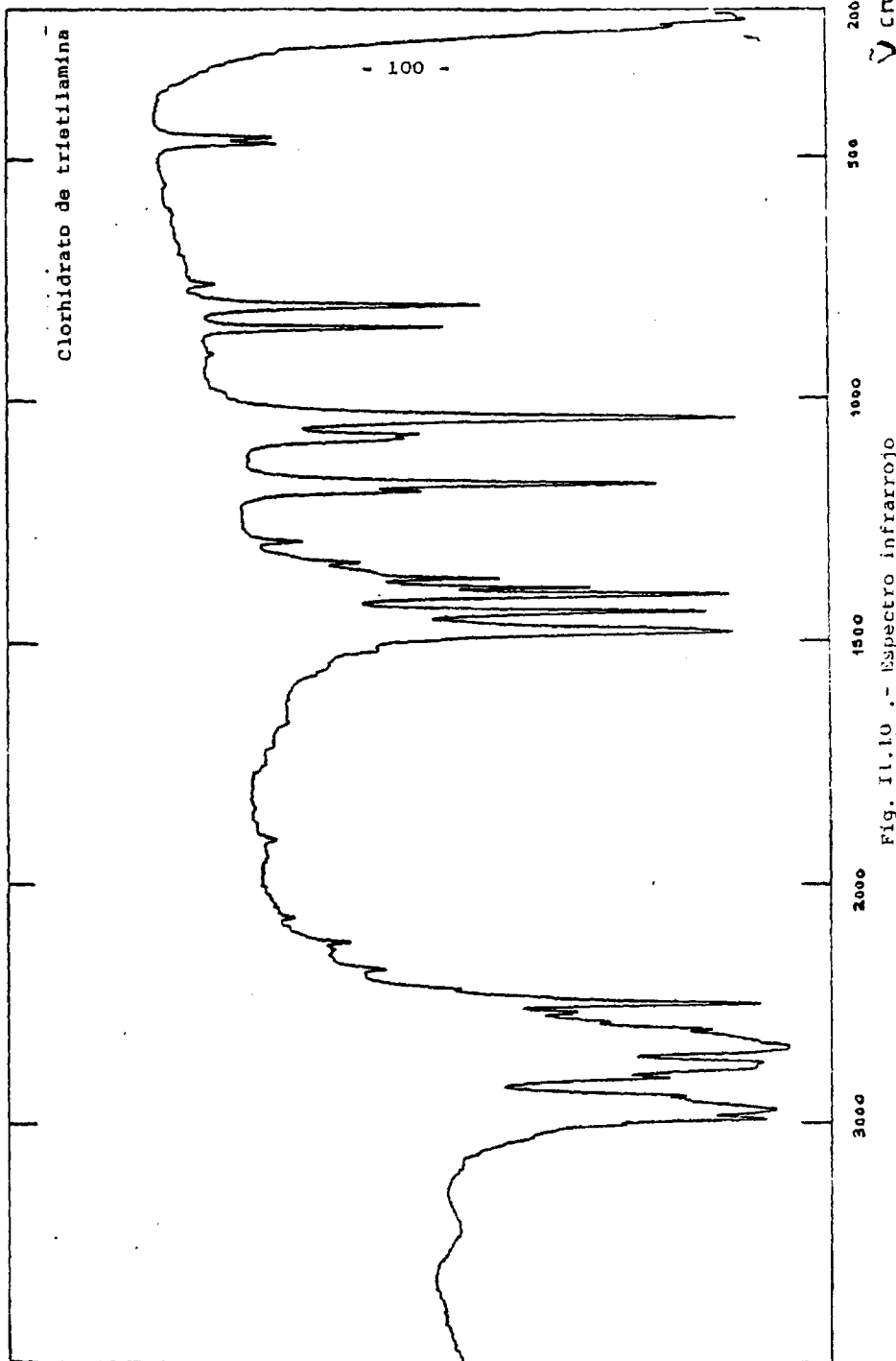
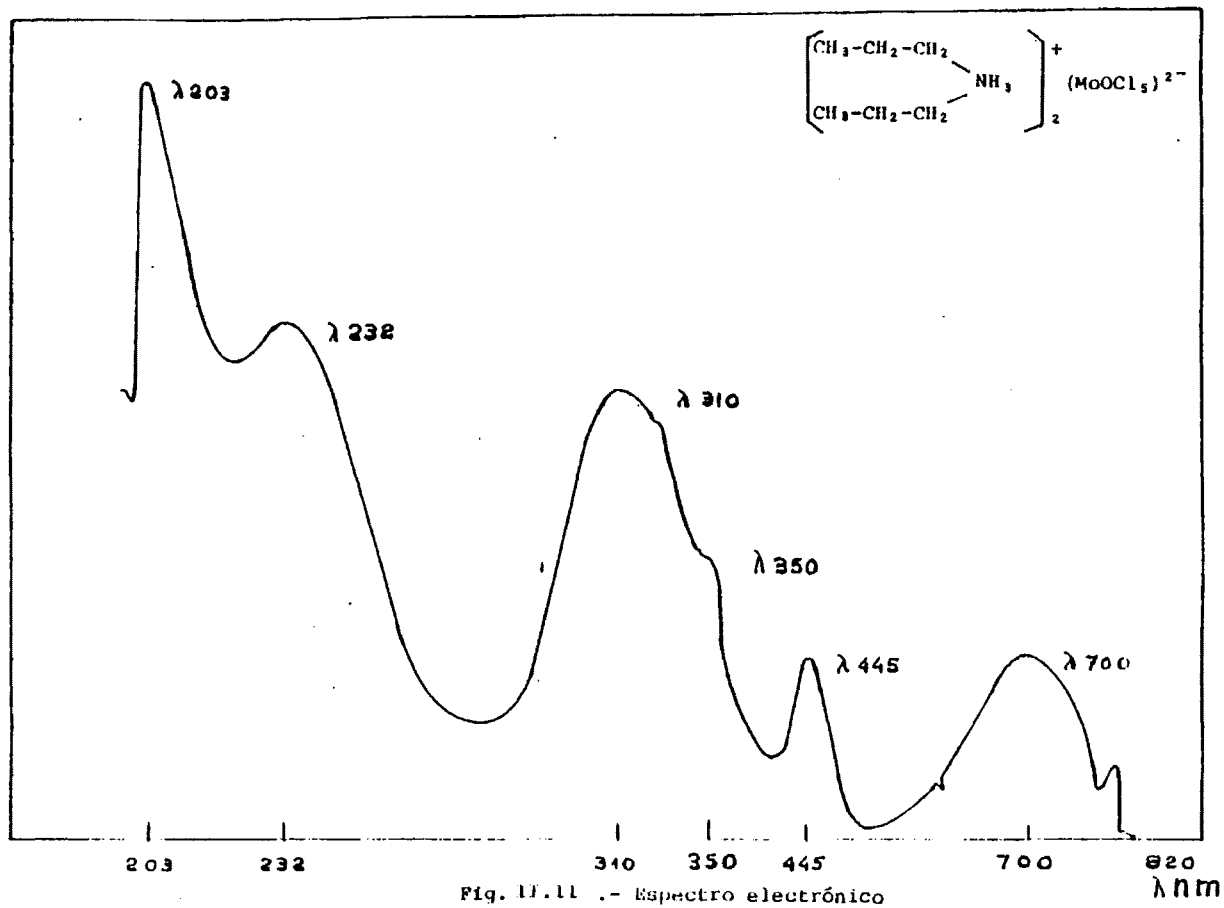


Fig. II.10 .- Espectro infrarrojo



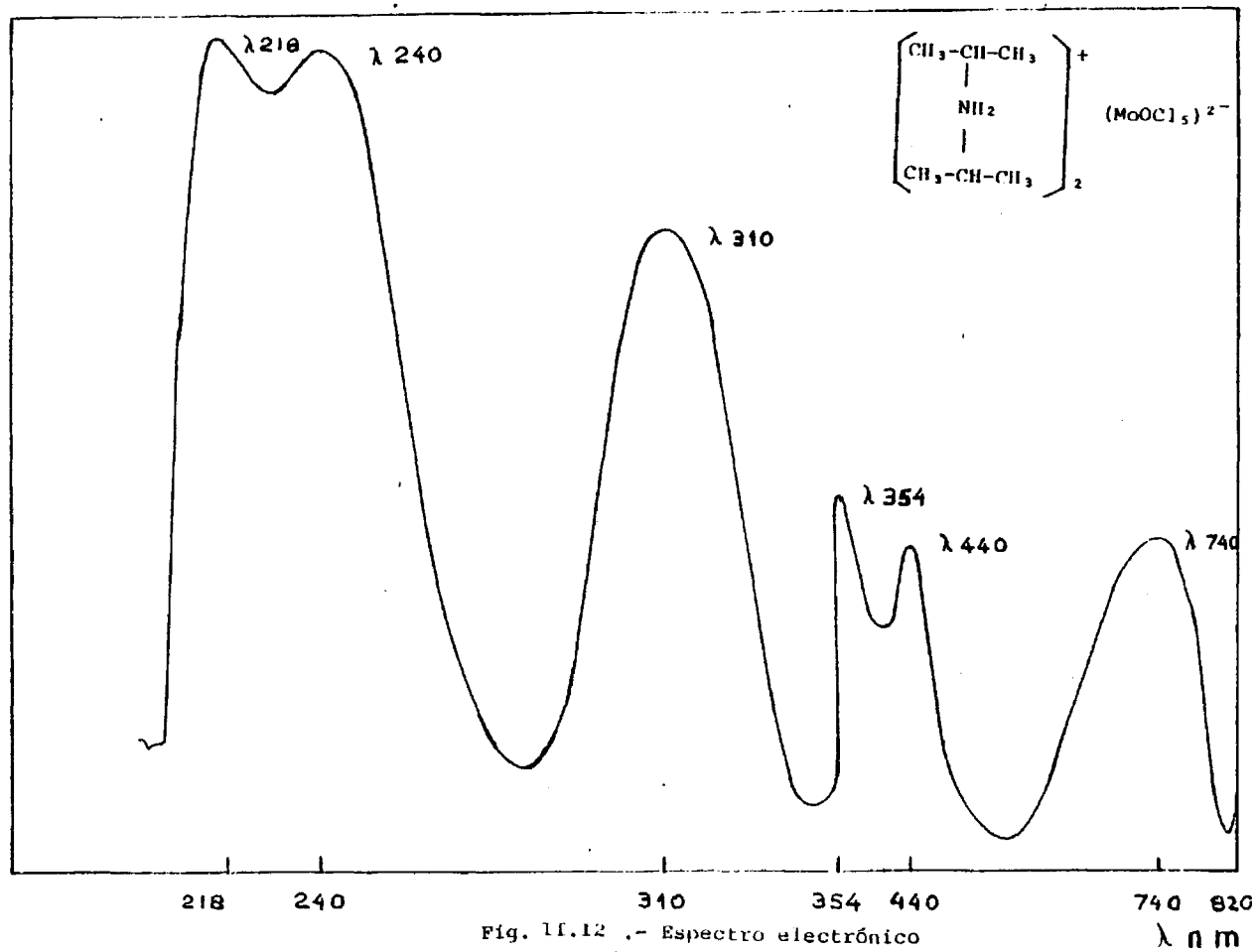


Fig. 11.12 .- Espectro electrónico

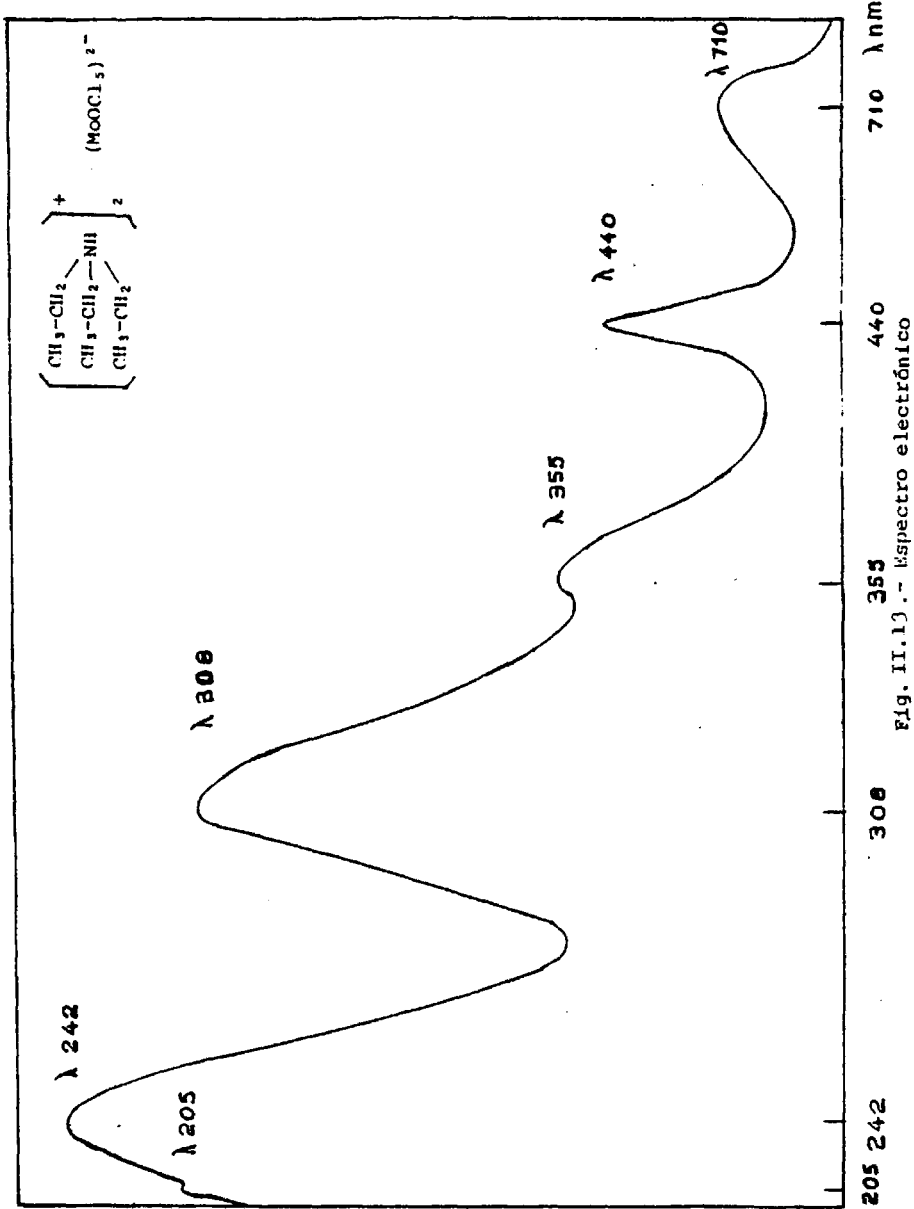


Fig. II.13.- Espectro electrónico

TABLA II.4 - Espectros electrónicos

Fórmula	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$	Asignación
(MoOCl <sub>5</sub> ) (di n-propilamina H) <sub>2</sub>	700	14.285	27	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	445	22.471	46	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	350	28.514	140	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	310	32.258	4.172	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	232	43.103	5.556	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	203	49.261	7.591	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (diisopropilamina H) <sub>2</sub>	740	13.513	25	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	44	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	354	28.248	140	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	310	32.258	4.300	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.666	5.318	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	218	45.871	7.208	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> ) (triethylamina H) <sub>2</sub>	710	14.084	20	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	40	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	355	28.169	830	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	1.327	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	242	41.322	3.158	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	205	46.327	5.203	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)

## II.6. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO.

Las curvas registradas, se representan en las figuras II.14 a II.16.

Los procesos encontrados y las pérdidas que experimentan los compuestos, se muestran en la tabla II.5.

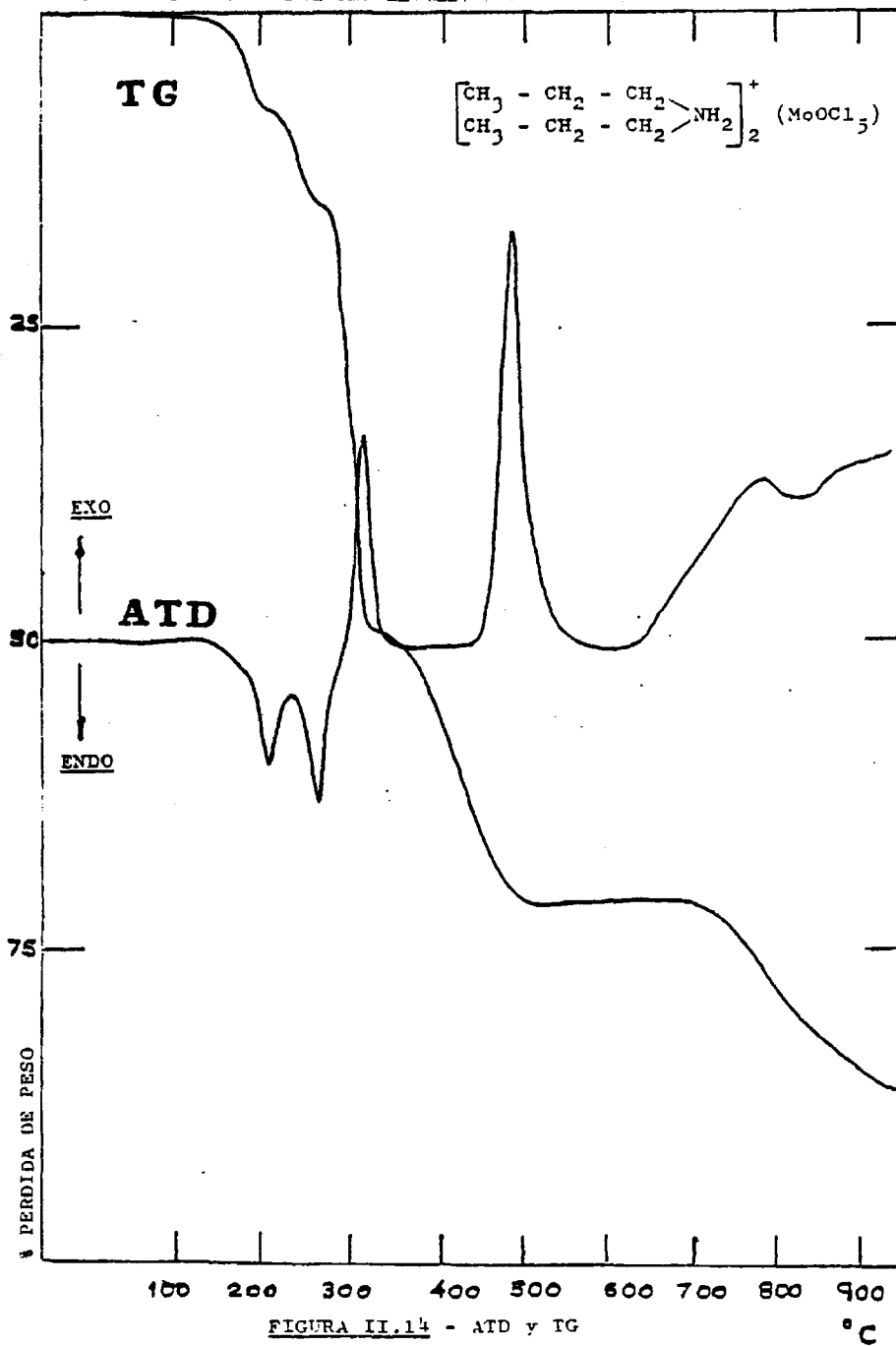
## DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

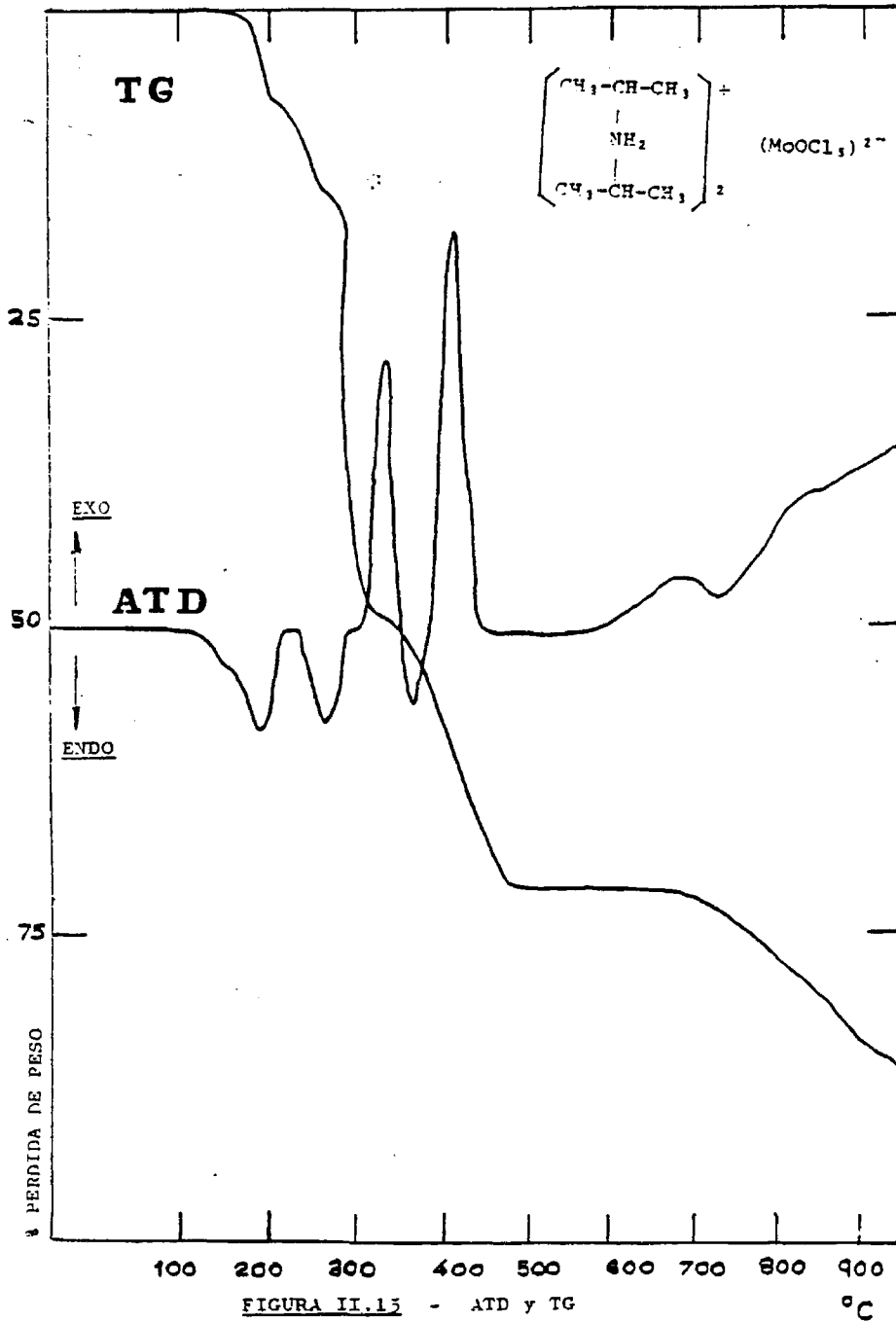
Los momentos magnéticos encontrados, alrededor de 1,70 MB, corresponden al electrón desapareado del átomo de Molibdeno (V) ( $d^1$ ).

Los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos con dipropilamina, diisopropilamina y trietilamina, presentan una banda muy fuerte en la región de  $980\text{ cm}^{-1}$  y que asignamos a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O terminal. Esta frecuencia de  $980\text{ cm}^{-1}$  es similar a la encontrada anteriormente para complejos obtenidos con aminas primarias.

Otra banda que se manifiesta en los espectros infrarrojos de los oxopentacloromolibdatos (V) se aminas secundarias y terciarias a una frecuencia de 350 a  $390\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, la atribuimos a la vibración de tensión del enlace Mo-Cl.

Si comparamos los espectros I.R. de los complejos obtenidos, con los espectros infrarrojos de los clorhidratos





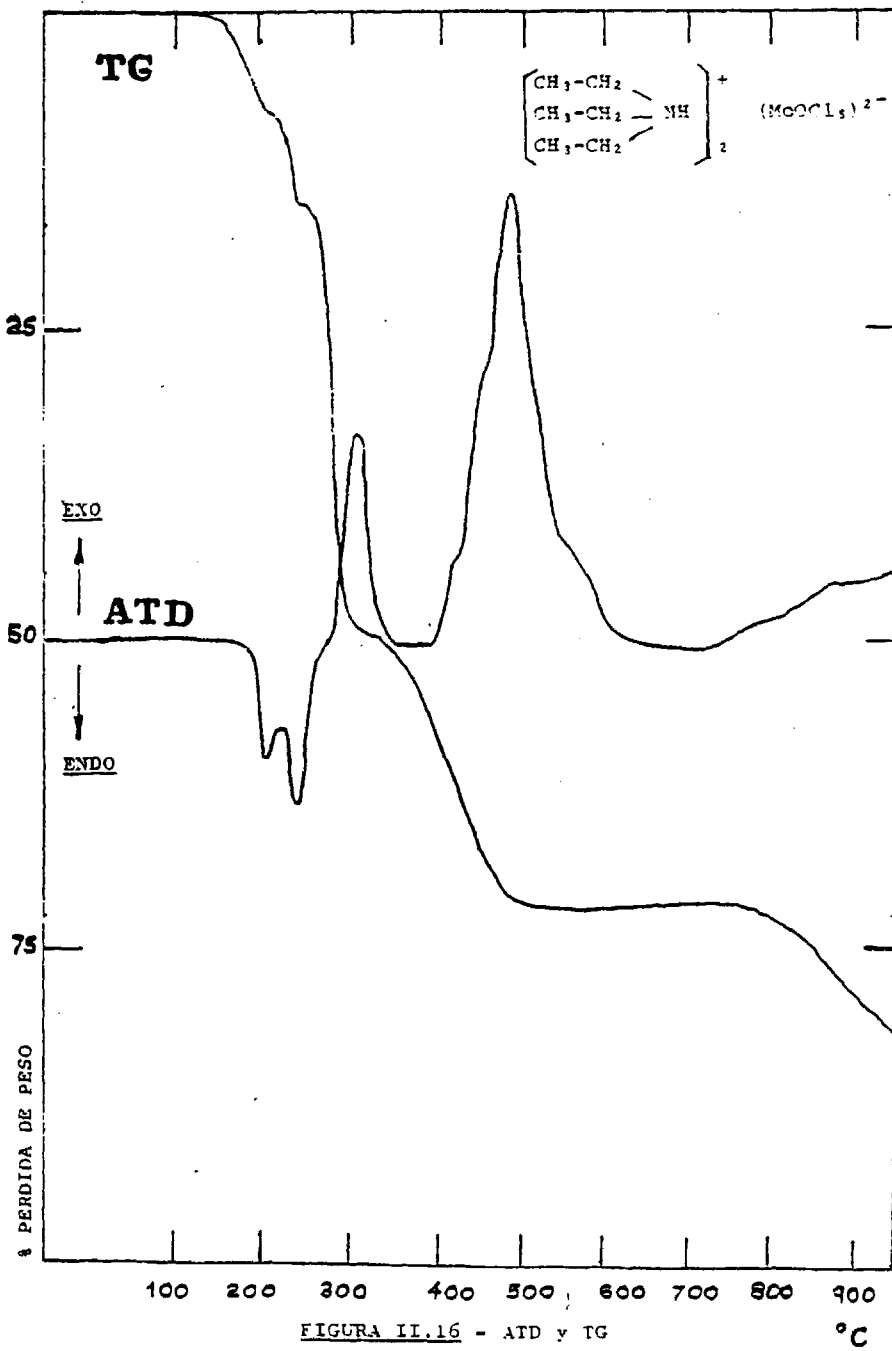


TABLA II,5

Fórmula	Tempe- ratura	Proceso	Δ P/P % teó- rico	Δ P/P % prác- tico	Fase Identificada
$(\text{MoOC1}_5) \left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2^+ \right]_2$	170-205	Endotérmico	7,40	7,54	$\left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH} \right] \left[ \text{MoOC1}_4 \right] \left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2^+ \right]$
	210-240	Endotérmico	14,79	14,81	$\text{MoOC1}_3 \cdot 2 \left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH} \right]$
	250-320	Exotérmico	48,83	48,98	$\text{MoOC1}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
	330-480	Exotérmico	70,82	71,05	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOC1}_3) \left[ \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH} \right]_2-\text{NH}_2^+$	175-200	Endotérmico	7,40	7,32	$\left[ \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH} \right]_2-\text{NH} \left[ \text{MoOC1}_4 \right] \left[ \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH} \right]_2-\text{NH}_2^+$
	205-230	Endotérmico	14,79	14,69	$\text{MoOC1}_3 \cdot 2 \left[ \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH} \right]_2-\text{NH}$
	245-310	Exotérmico	48,83	48,85	$\text{MoOC1}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	315-505	Exotérmico	70,82	70,78	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOC1}_5) \left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3-\text{NH}^+ \right]_2$	180-195	Endotérmico	7,40	7,41	$\left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3-\text{N} \right] \left[ \text{MoOC1}_4 \right] \left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3-\text{NH}^+ \right]$
	200-220	Endotérmico	14,79	14,87	$\text{MoOC1}_3 \cdot 2 \left[ (\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3-\text{N} \right]$
	230-305	Exotérmico	48,83	48,79	$\text{MoOC1}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	310-490	Exotérmico	70,82	70,75	$\text{MoO}_3$

de las aminas secundarias y terciarias empleadas, representados en las figuras II.8 a II.10, observamos que la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del enlace N-H<sup>+</sup>, experimenta un desplazamiento a mayores frecuencias para los complejos de Mo(V).

Este desplazamiento, pone de manifiesto la formación de un enlace de hidrógeno del tipo N-H---Cl.

En la tabla II.6 podemos observar los desplazamientos encontrados.

TABLA II.6

Fórmula	$\nu$ (N-H)	$\delta$ (N-H)	$\Delta\nu$ (NH)
(MoOCl <sub>5</sub> ) dipropilamina <sub>2</sub>	2990	1583	30
HCl - dipropilamina	2960	1585	
(MoOCl <sub>5</sub> ) diisopropilamina <sub>2</sub>	2994	1581	14
HCl - diisopropilamina <sub>2</sub>	2980	1580	
(MoOCl <sub>5</sub> ) trietilamina <sub>2</sub>	2985	1555	5
HCl - trietilamina	2980	1550	

Este desplazamiento, es menor que el encontrado para las aminas primarias estudiadas anteriormente, y a su vez, es menor el desplazamiento que experimentan la trietilamina (amina terciaria) que el desplazamiento encontrado para las aminas secundarias, por tanto, el enlace de hidrógeno será más intenso para los oxopentacloromolibdatos de

aminas primarias, menor para los oxohaluros de aminas secundarias, y menos intenso (casi nulo) el enlace de hidrógeno formado en el complejo con la trietilamina.

La banda de flexión del enlace N-H, no experimenta desplazamientos apreciables por la formación del enlace de hidrógeno, apareciendo a frecuencias muy similares para el complejo y el clorhidrato.

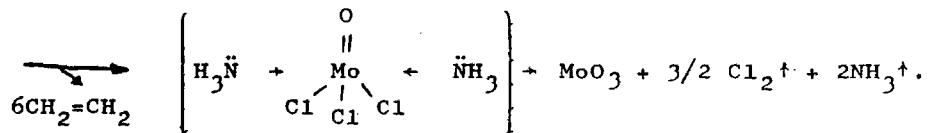
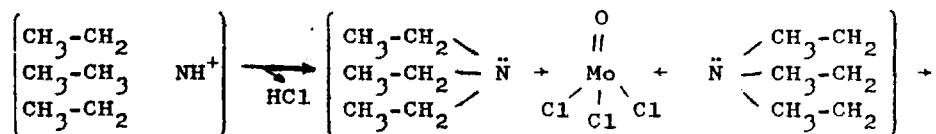
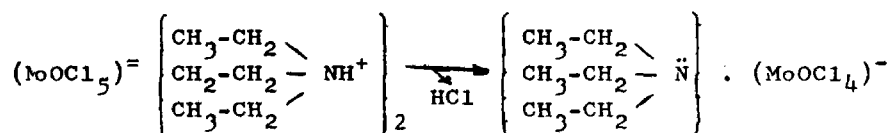
Los espectros electrónicos, realizados en disolución de los complejos en HCl 1M, muestran en zona visible dos bandas a una longitud de onda de 740 y 440 nm, que atribuimos a transiciones del tipo:  ${}^2B_2 + {}^2E(I)$  y  ${}^2B_2 + {}^2B_1$  respectivamente. En zona ultravioleta, se manifiestan tres bandas a 355, 310 y 240 nm aproximadamente que corresponden a transferencias de carga del tipo  ${}^2B_2 + {}^2E(II)$ ,  ${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$  y  ${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$ , respectivamente, y una banda a 210 nm debida a una transición intraligando  ${}^2B_2 + {}^2E(III)$ .

En el análisis térmico diferencial y termogravimétrico de los oxopentacloromolibdatos de aminas secundarias y terciarias, se observan dos procesos endotérmicos consecutivos entre 170 y 240 °C, que corresponden a las pérdidas de dos moléculas de ácido clorhídrico, formándose el complejo de coordinación de fórmula  $MoOCl_3 \cdot 2LL$ .

A temperaturas superiores se produce la ruptura del complejo, formándose  $MoO_3$ .



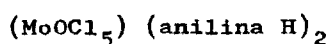
Las reacciones que ocurren para el complejo con trietilamina son las siguientes:



III. OXOPENTACLORO MOLIBDATOS (V) DE AMINAS AROMATICAS Y CICLICAS.

III.1. OBTENCIONES.

III.1.a. Oxopentacloro molibdato (V) de anilina.



Se pesan 2,74 g (0,01 moles), y se disuelven en 30 ml de HCl 11M obteniéndose una solución verde esmeralda.

Por otro lado, se prepara el clorhidrato de anilina disolviendo 3 g de anilina en 25 ml de HCl 12M, calentando a ebullición durante 30 minutos y dejando enfriar en nevera. Al cabo de 24 horas, se separa el clorhidrato de anilina de color blanco-rosado, por filtración a vacío.

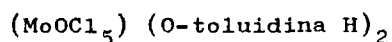
Se prepara una disolución de 2,61 g (0,02 moles) de clorhidrato de anilina en 20 ml de HCl 11M, y se mezcla con la disolución del  $\text{MoCl}_5$  obtenida inicialmente.

Se enfría la mezcla a 0°C en baño de hielo, y se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos.

Precipitan cristales de color verde que se separan por filtración a vacío y se lavan con una mezcla de cloruro de tionilo y éter a partes iguales para evitar la hidrólisis. Se conservan en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es de 4 g al que corresponde un rendimiento del 85,1 por ciento.

III.1b. Oxopentacloro molibdato de O-Toluidina.



Se disuelven 4,8 g (0,02 moles) de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua. Se acidula la solución con HCl 2N hasta pH=2 y se tamponiza con 2,5 ml de solución tampón de pH=1,1 (HCl/ClK). Se añaden 5 g de sulfato de hidrazina finamente pulverizada y se hierve durante 5 minutos con agitación. El líquido toma una coloración azul-verdosa.

Se deja enfriar y se filtra la disolución por filtro de pliegues. Se neutraliza el filtrado con NaOH al 10 por ciento hasta pH=7, y se añaden 2,5 ml de solución tampón pH=5,9. Precipita un sólido marrón identificado como  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  por espectroscopia I.R. que se separa por filtración a vacío.

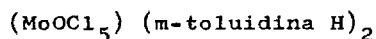
Se disuelven 1,63 g (0,01 moles) de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  en 30 ml de HCl 11M obteniéndose una solución de color verde.

Por otro lado, preparamos el clorhidrato de la O-Toluidina, disolviendo 4 g de la amina en 100 ml de HCl concentrado, calentando a ebullición durante 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas. Se obtiene un precipitado cristalino de color blanco-marrón, que se recristaliza en HCl 11M. Se disuelven 1,89 g (0,02 moles) del clorhidrato de la O-Toluidina en 20 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $(\text{MoO}(\text{OH})_3)$ . A continuación, se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo. Precipitan cristales de color

verde azulado que se separan por filtración a vacío, se recristalizan en HCl 11M y se lavan con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento. Se conserva en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es de 4,8 g al que le corresponde un rendimiento del 96 por ciento.

III.1c. Oxopentacloro molibdato de m-Toluidina.



Se disuelven 4,8 g (0,02 moles) de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua, acidulando con HCl 2N hasta pH=2 y tamponizando con 2,5 ml de solución tampón de pH=1,1 (HCl/C1K). Sobre la solución, se añaden 5 g de sulfato de hidrazina finamente pulverizada y se hierve durante 5 minutos con agitación. El líquido toma una coloración azul-verdosa. Se deja enfriar y se filtra por filtro de pliegues. Se neutraliza el filtrado con NaOH al 10 por ciento hasta pH=7 y se añaden 1,5 ml de solución tampón de pH=5,9. Precipita un sólido marrón, identificado como  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  por espectroscopia I.R. que se separa por filtración a vacío.

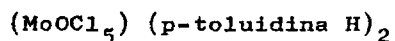
Se disuelven 1,63 g (0,01 moles) de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  en 30 ml de HCl 11M obteniéndose una solución verde esmeralda.

A continuación, se prepara el clorhidrato de la m-Toluidina, disolviendo 4 g de la amina en 100 ml de HCl concentrado, calentando a ebullición durante 10 minutos y

posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas. Se obtiene un precipitado cristalino de color blanco amarillento, que se recristaliza en HCl 11M. Se disuelven 2,89 g (0,02 moles) del clorhidrato de la m-Toluidina, en 20 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  obtenida anteriormente, y se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos, enfriando exteriormente a 0°C con baño de hielo. Se forman unos cristales de color verde manzana, que separamos por filtración a vacío y se recristaliza con HCl 11M. Los cristales obtenidos, se lavan con una mezcla de cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento para evitar la hidrólisis. Se conservan en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es de 4,6 g al que corresponde un rendimiento del 92 por ciento.

III.l.d. Oxopentacloro molibdato de P-toluidina.



Se disuelven 4,8 g (0,02 moles) de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua. Se acidula con HCl 2N hasta pH=2 y se tamponea con 2,5 ml de solución tampón pH=1,1 (HCl/ClK). Se añaden 5 g de sulfato de hidrazina finamente pulverizada y se hierve durante 5 minutos con agitación. El líquido toma una coloración azul-verdosa. Se deja enfriar y se filtra por filtro de pliegues. Se neutraliza el filtrado con NaOH al 10 por ciento hasta pH=7 y se añaden 2,5 ml de solución tam-

pón pH=5,9. Precipita un sólido marrón, identificado como  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  por espectroscopia I.R. que se separa por filtración a vacío.

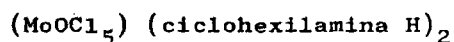
Se prepara una solución de 1,63 g (0,01 moles) en 30 ml de HCl 11M, obteniéndose una disolución de color verde esmeralda.

Por separado, se obtiene el clorhidrato de p-toluidina, disolviendo 4 g de p-toluidina en 100 ml de HCl concentrado, calentando a ebullición durante 10 minutos, y enfriando en nevera durante 24 horas. Se obtienen cristales aciculares de color pardo.

Se disuelven 2,89 g (0,02 moles) del clorhidrato de p-toluidina en 20 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  obtenida anteriormente. A continuación, se pasa corriente de HCl gas sobre la solución enfriada exteriormente a 0°C durante 60 minutos, al cabo de los cuales se han formado unos cristales de color verde musgo, que se separan por filtración a vacío, se recristalizan en HCl 11M, y se lavan con una mezcla 1:1 de cloruro de tionilo y éter.

Se obtienen 4,5 g de producto que equivalen a un rendimiento del 90 por ciento.

III.1e. Oxopentacloro molibdato de ciclohexilamina.



Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  en 30 ml de  $\text{ClH}$  11M obteniéndose una solución de color verde.

Por otro lado, se prepara clorhidrato de ciclohexilamina disolviendo 4 g de la amina en 100 ml de  $\text{HCl}$  concentrado, calentando a ebullición durante 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas, obteniéndose así un precipitado cristalino de color blanco.

Se pesan 2,42 g (0,02 moles) del clorhidrato de la amina y se disuelven en 20 ml de  $\text{HCl}$  11M mezclando a continuación con la disolución de  $\text{MoCl}_5$ . Se pasa corriente de  $\text{HCl}$  gaseoso durante 60 minutos y al mismo tiempo se enfría exteriormente a  $0^\circ\text{C}$  con baño de hielo. Se obtienen unos cristales de color verde que separamos por filtración a vacío, que se lavan con cloruro de tionilo y éter al 50 por ciento para evitar la hidrólisis. Se conservan en un desecador sobre  $\text{KOH}$ .

La cantidad de producto obtenido es de 4 g que corresponde a un rendimiento del 83,3 por ciento.

III.2. ANALISIS.

Los resultados de los análisis, efectuados por las técnicas descritas anteriormente, concuerdan con las fórmu-

las asignadas a estos compuestos  $(\text{MoOCl}_5)(\text{LLH}^+)_2$ .

En la tabla III.1 se muestran los datos analíticos, y en las figuras III.1 a III.6, se representan la receta de calibrado y los análisis de Molibdeno.

### III.3. MOMENTOS MAGNETICOS.

Los valores de las susceptibilidades magnéticas encontrados, y los resultados de los momentos magnéticos calculados, se reflejan en la tabla III.2.

### III.4. ESPECTROS INFRARROJOS.

Los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos con aminas aromáticas y con aminas cíclicas, se representan en las figuras III.7 a III.11. En la tabla III.3, se muestran las asignaciones de las bandas más representativas.

A fin de contrastar las bandas encontradas, se han registrado los espectros I.R. de los clorhidratos de las aminas empleadas. Los espectros se muestran en las figuras III.12 a III.16.

### III.5 ESPECTROS ELECTRONICOS.

Los espectros electrónicos realizados en soluciones de los compuestos en HCl 11M, se representan en las figuras

TABLA III.1 - Análisis

Fórmula	% Calculados			% Encontrados		
	Mo	Cl	N	Mo	Cl	N
$(\text{MoOCl}_5)(\text{anilina H})_2$	20,08	37,16	5,86	19,98	39,99	5,56
$(\text{MoOCl}_5)(\text{o-toluidina H})_2$	18,97	35,09	5,54	18,94	34,98	5,40
$(\text{MoOCl}_5)(\text{m-toluidina H})_2$	18,97	35,09	5,54	19,00	34,99	5,50
$(\text{MoOCl}_5)(\text{p-toluidina H})_2$	18,97	35,09	5,54	18,92	34,70	5,67
$(\text{MoOCl}_5)(\text{ciclonexilamina H})_2$	19,58	36,24	5,72	19,30	35,90	5,58

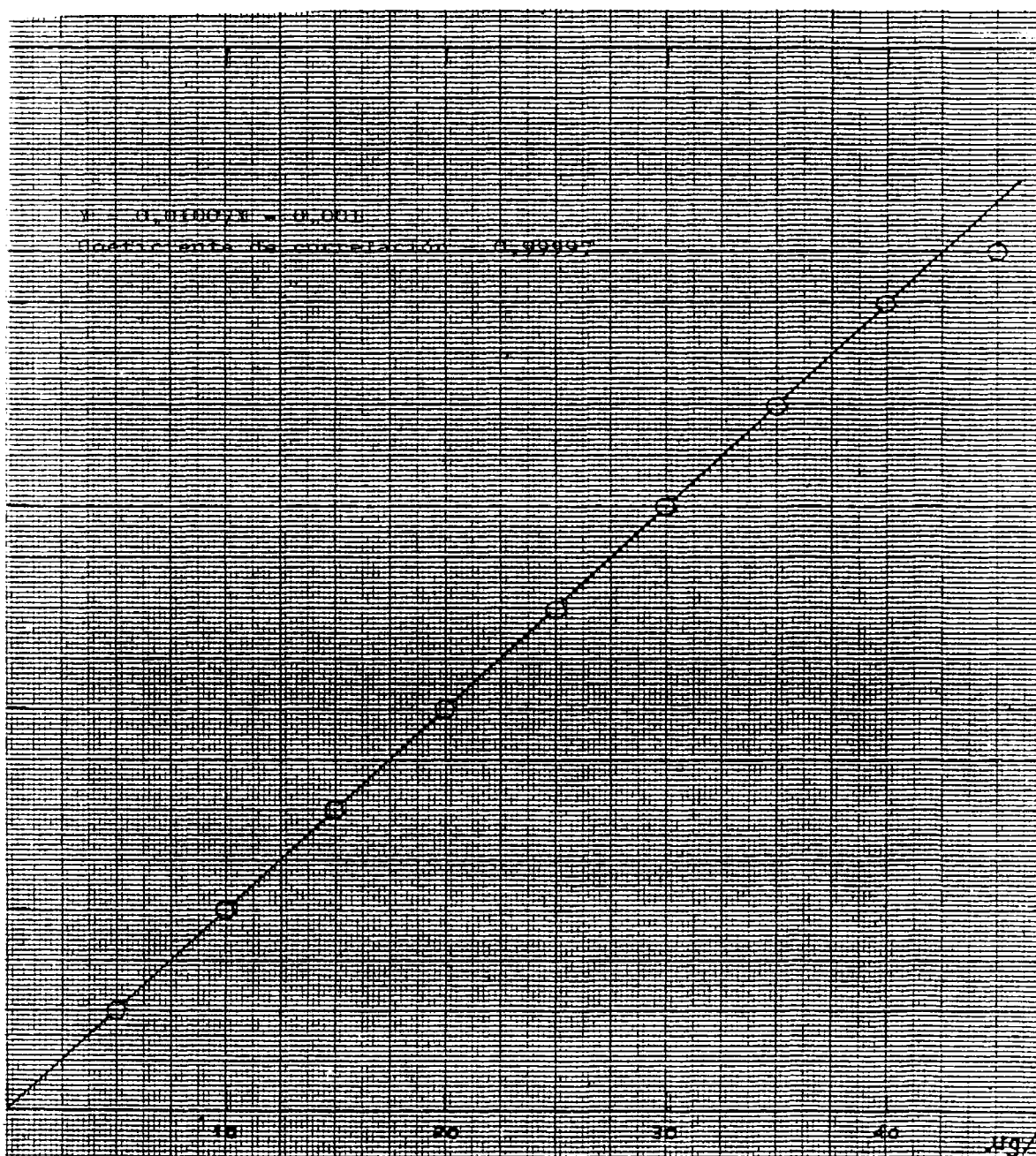


FIGURA III.1 - Recta de calibrado

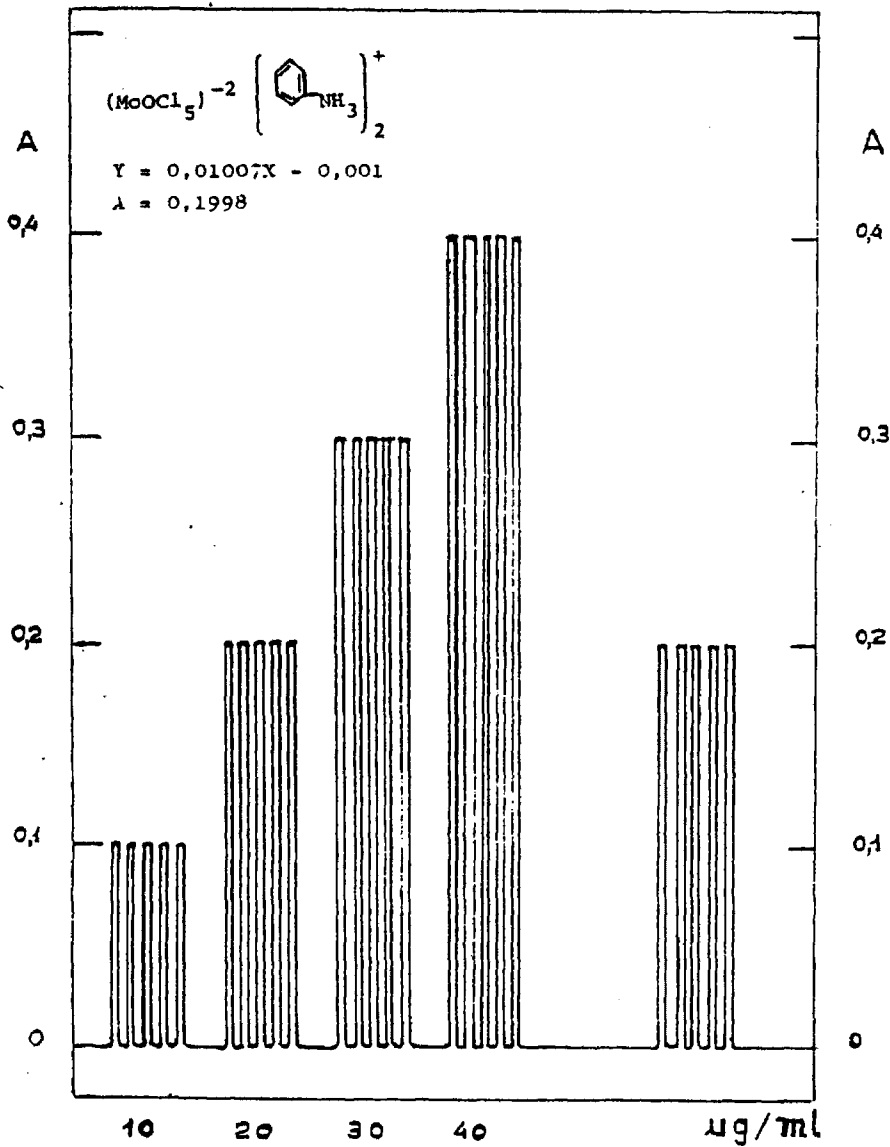


Fig.III.2 .- Análisis de Molibdeno

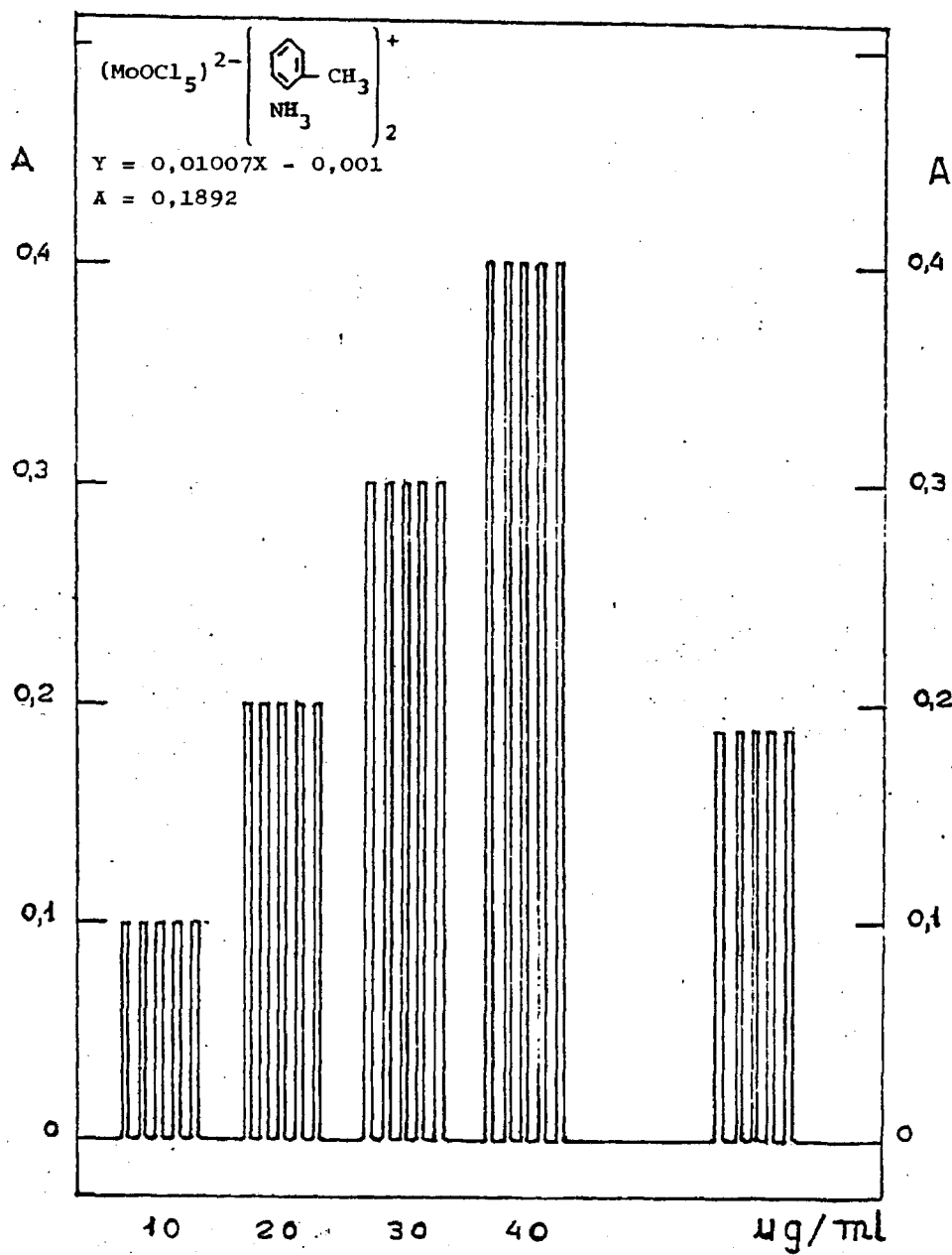


Fig.III.3.- Análisis de Molibdeno

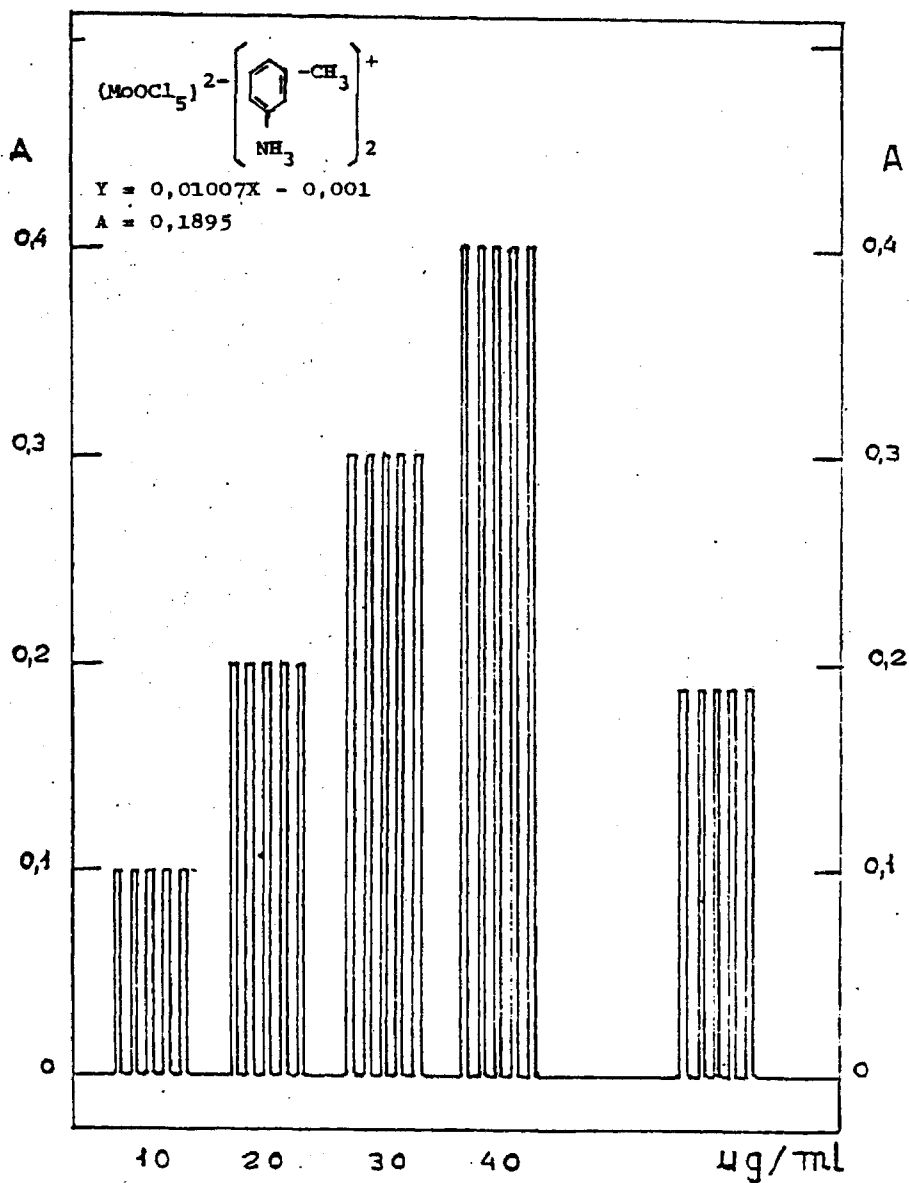


Fig.III.4 .- Análisis de Molibdeno

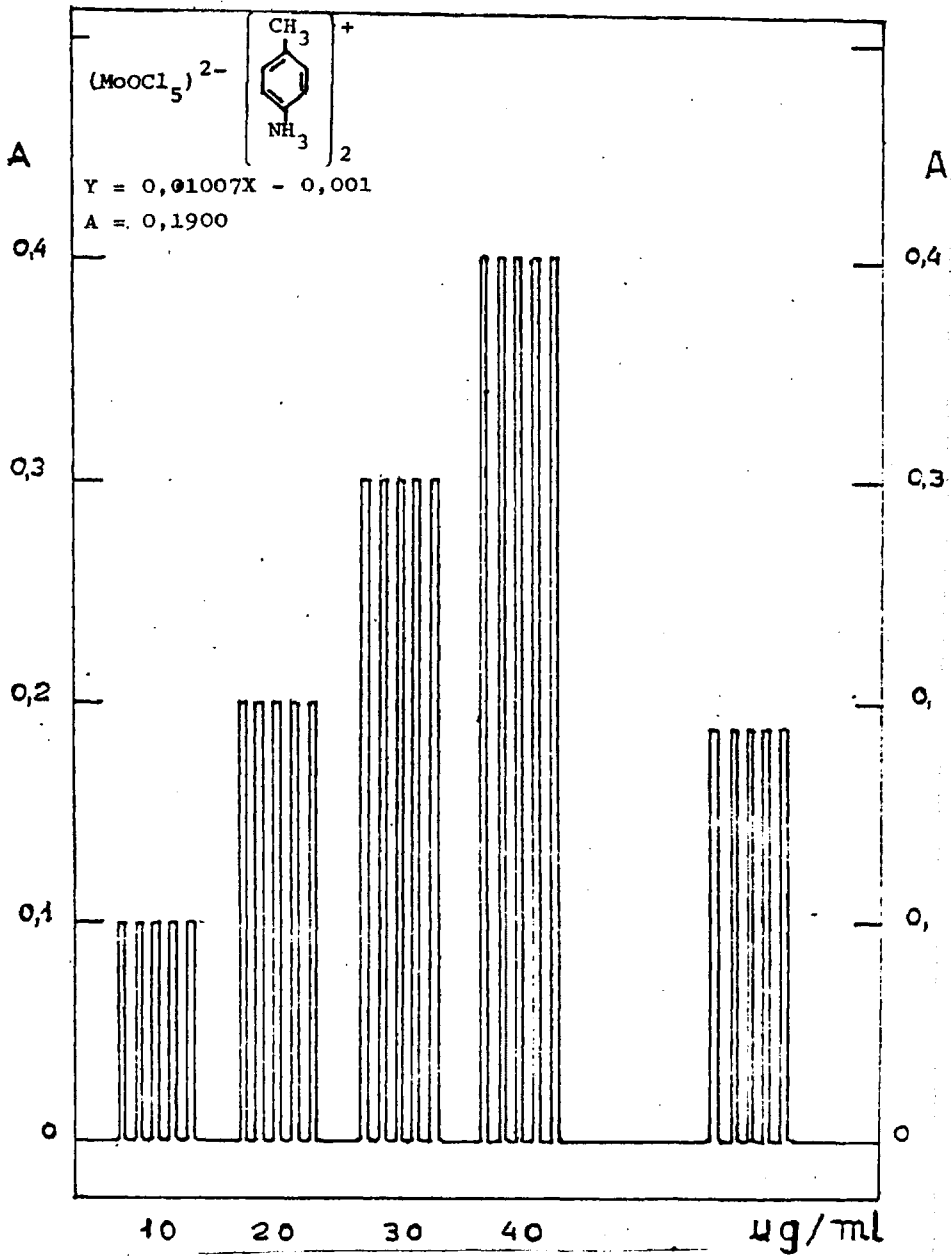


Fig.III.5.- Análisis de Molibdeno

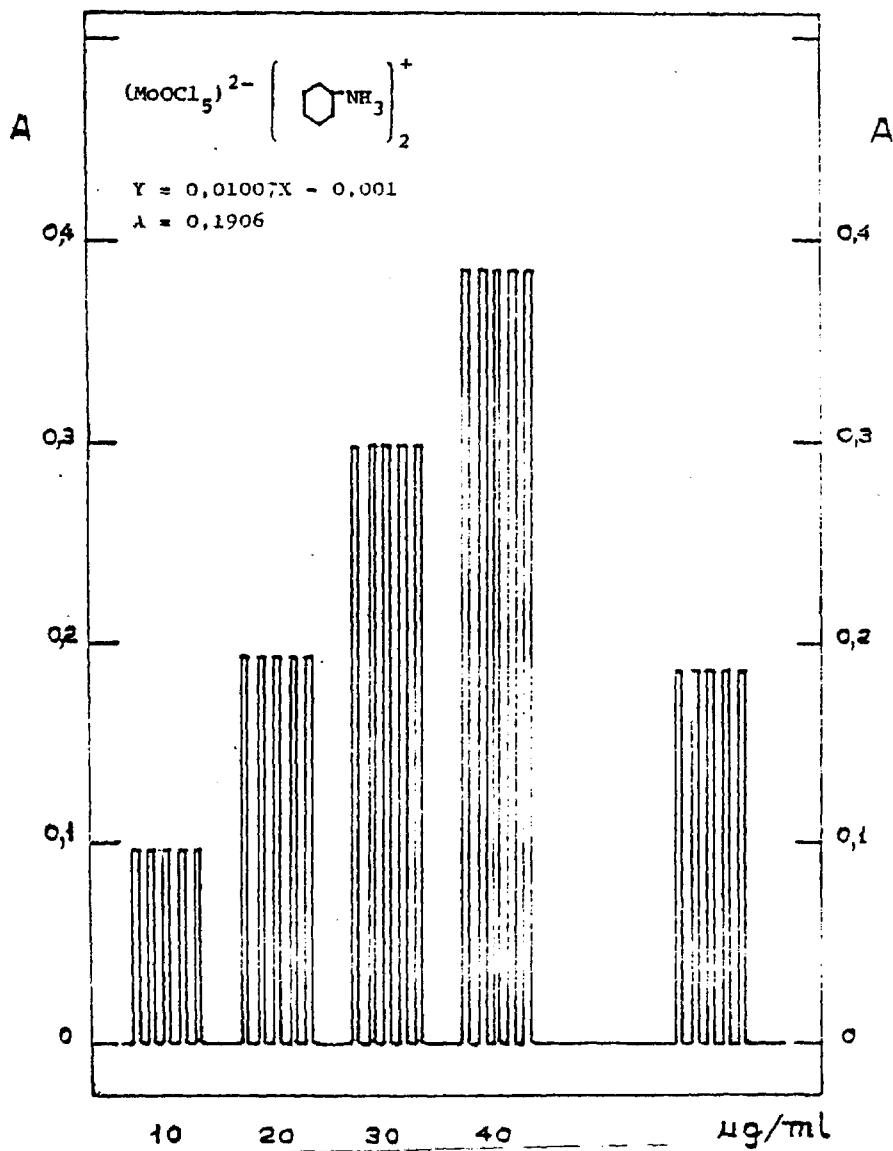


Fig. III.6.- Análisis de Molibdeno

Fórmula	T(°C)	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi'_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\mu$ (MB)
$(\text{MoOCl}_5)(\text{anilina H})_2$	24,5	2,0	2,166663	1.035	1.276	1,75
	24,5	2,2	2,135231	1.020	1.261	1,74
	24,5	2,4	2,122671	1.014	1.255	1,74
$(\text{MoOCl}_5)(\text{o-toluidina H})_2$	25	2,0	1,994781	1.009	1.274	1,75
	25	2,2	1,937448	980	1.245	1,73
	25	2,4	1,907793	965	1,230	1,72
$(\text{MoOCl}_5)(\text{m-toluidina H})_2$	24	2,0	2,030367	1.027	1.242	1,76
	24	2,2	1,945356	984	1.249	1,73
	24	2,4	1,931517	977	1.242	1,73
$(\text{MoOCl}_5)(\text{p-toluidina H})_2$	24,5	2,0	2,026413	1.025	1.290	1,76
	24,5	2,2	1,998735	1.011	1.276	1,75
	24,5	2,4	1,911747	967	1.232	1,72
$(\text{MoOCl}_5)(\text{ciclohexilamina H})_2$	23,5	2,0	2,129354	1.043	1.309	1,77
	23,5	2,2	2,070148	1.014	1.280	1,75
	23,5	2,4	1,980319	970	1.236	1,72

TABLA III.2 - Medida de susceptibilidades magnéticas.

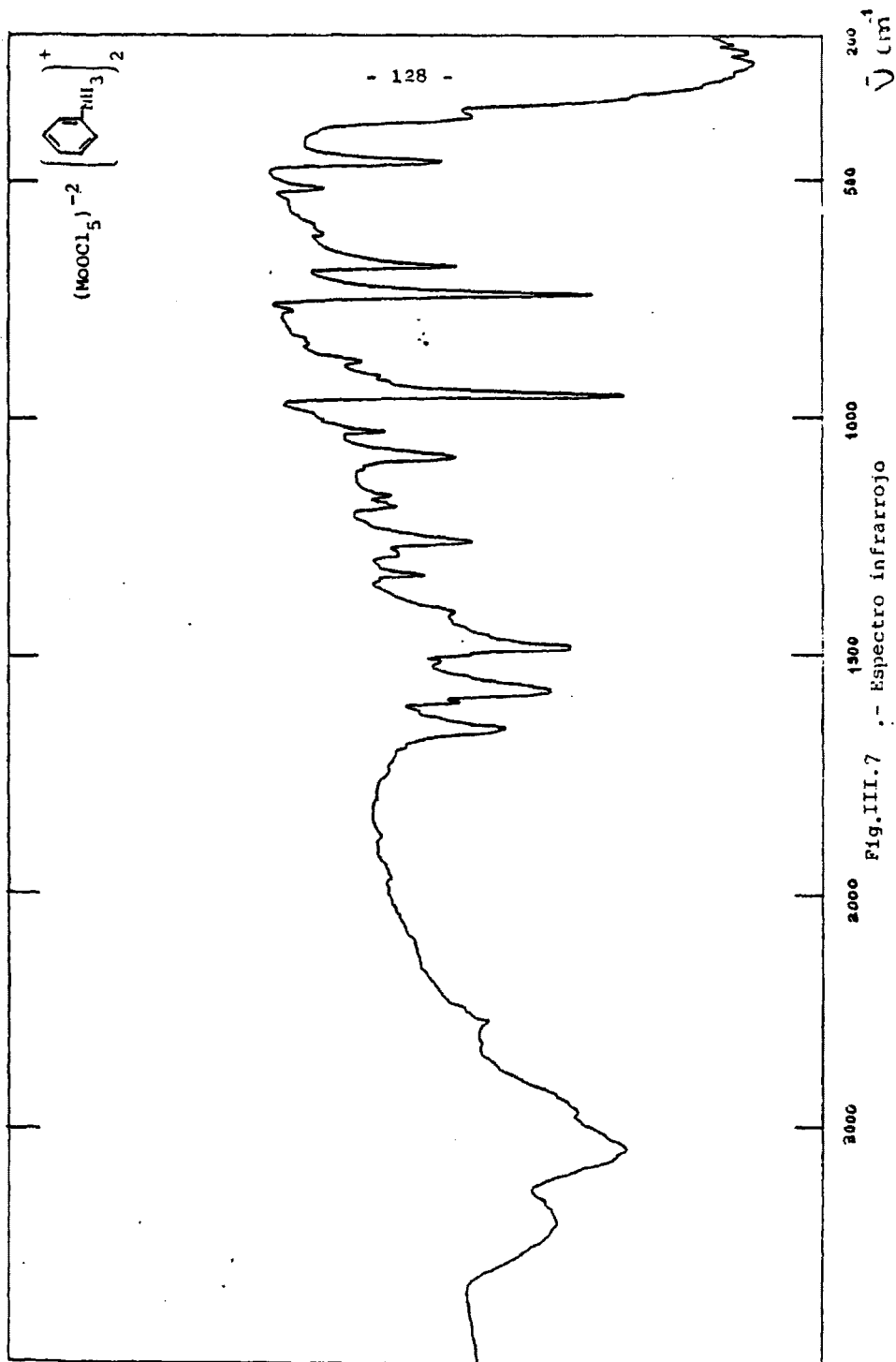


Fig. III.7 - Espectro infrarrojo

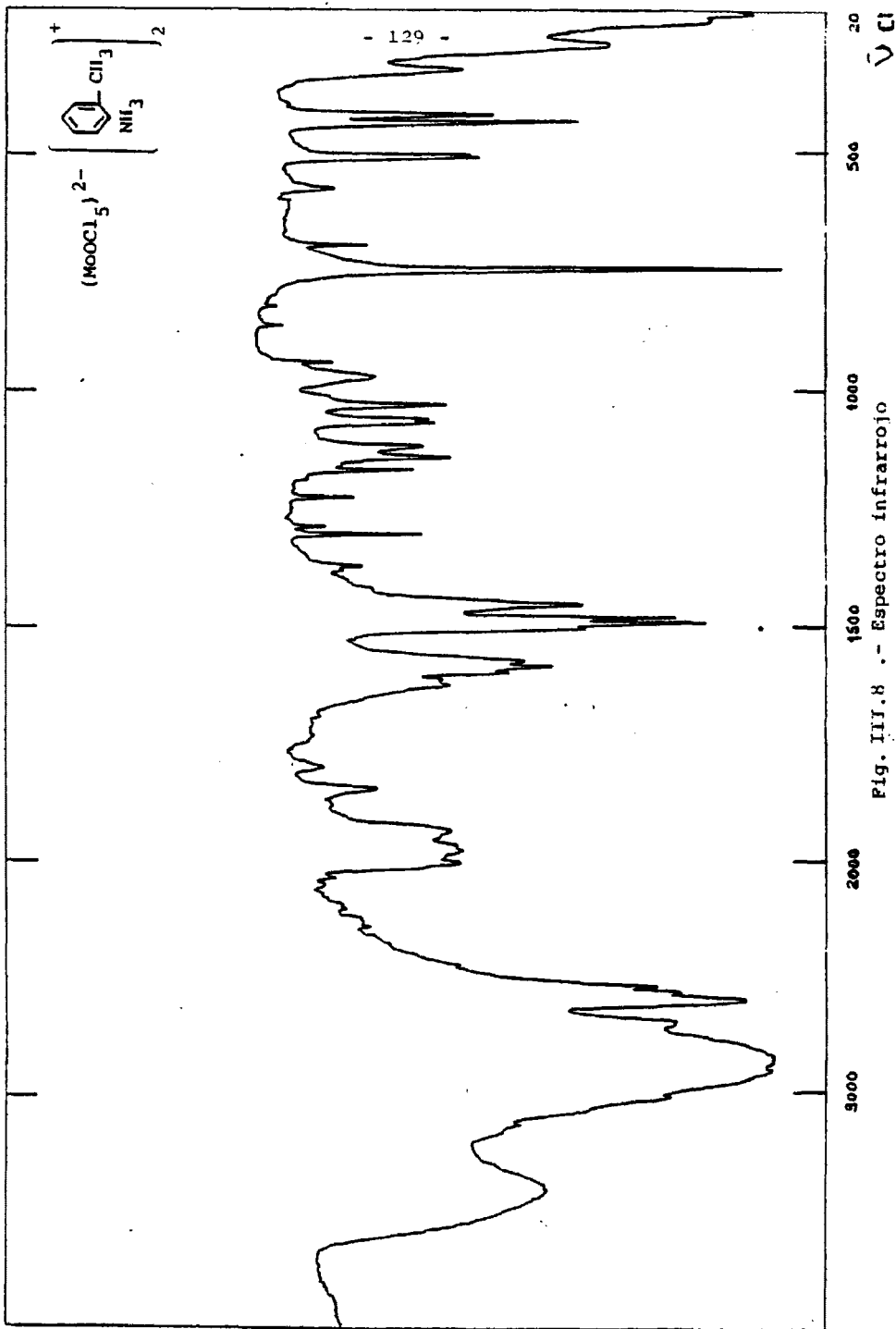
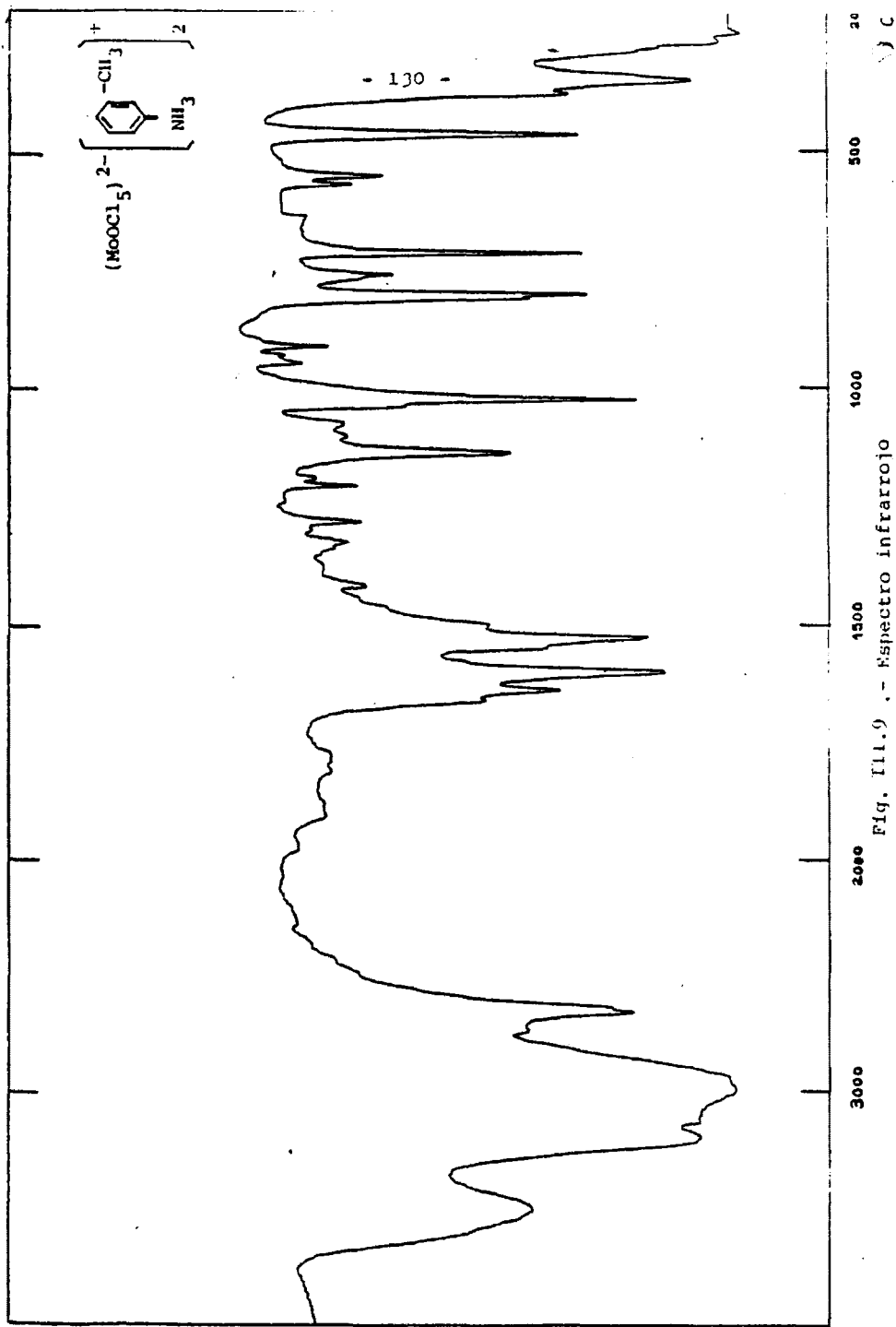


Fig. III.8.- Espectro infrarrojo



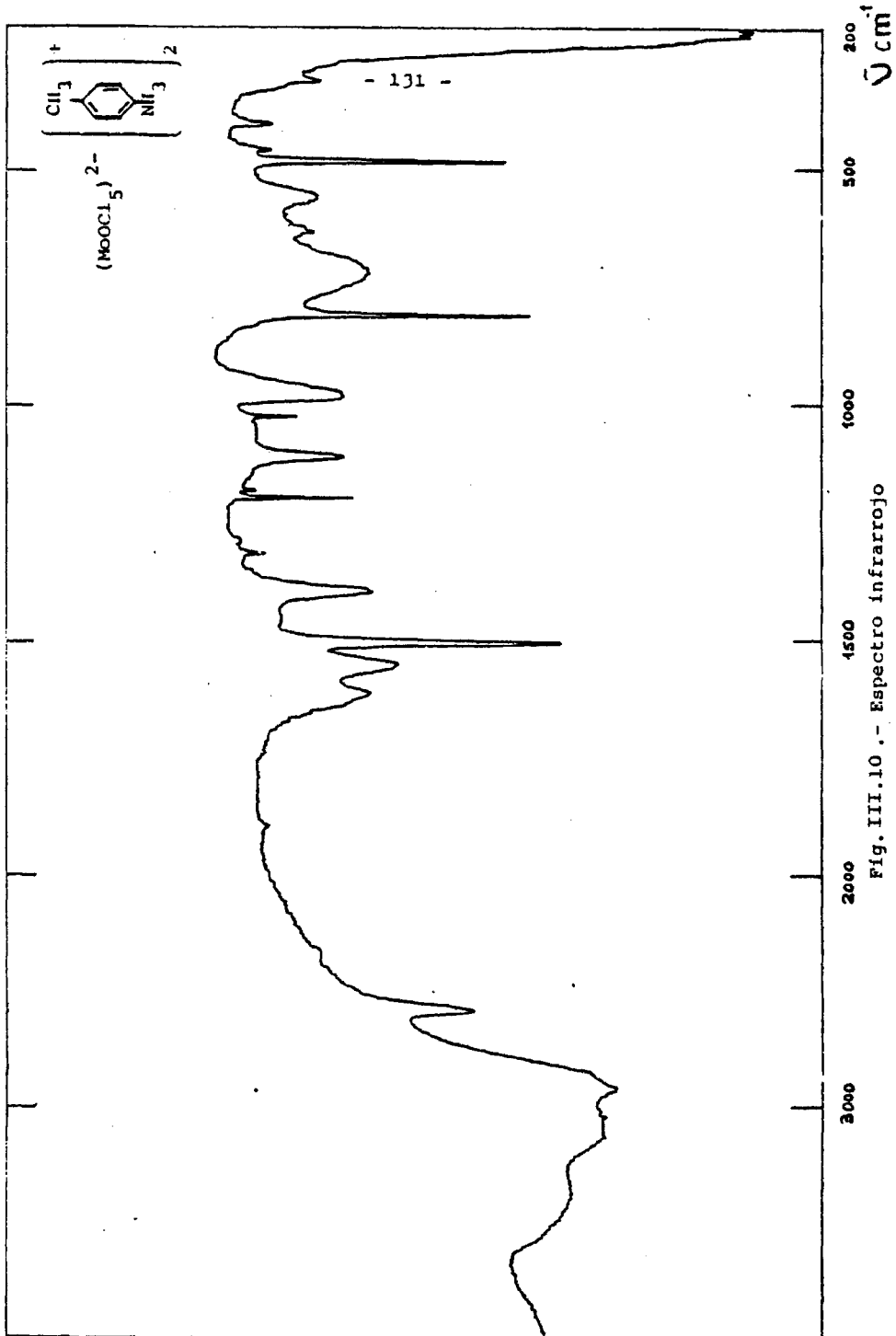


Fig. III.10.- Espectro infrarrojo

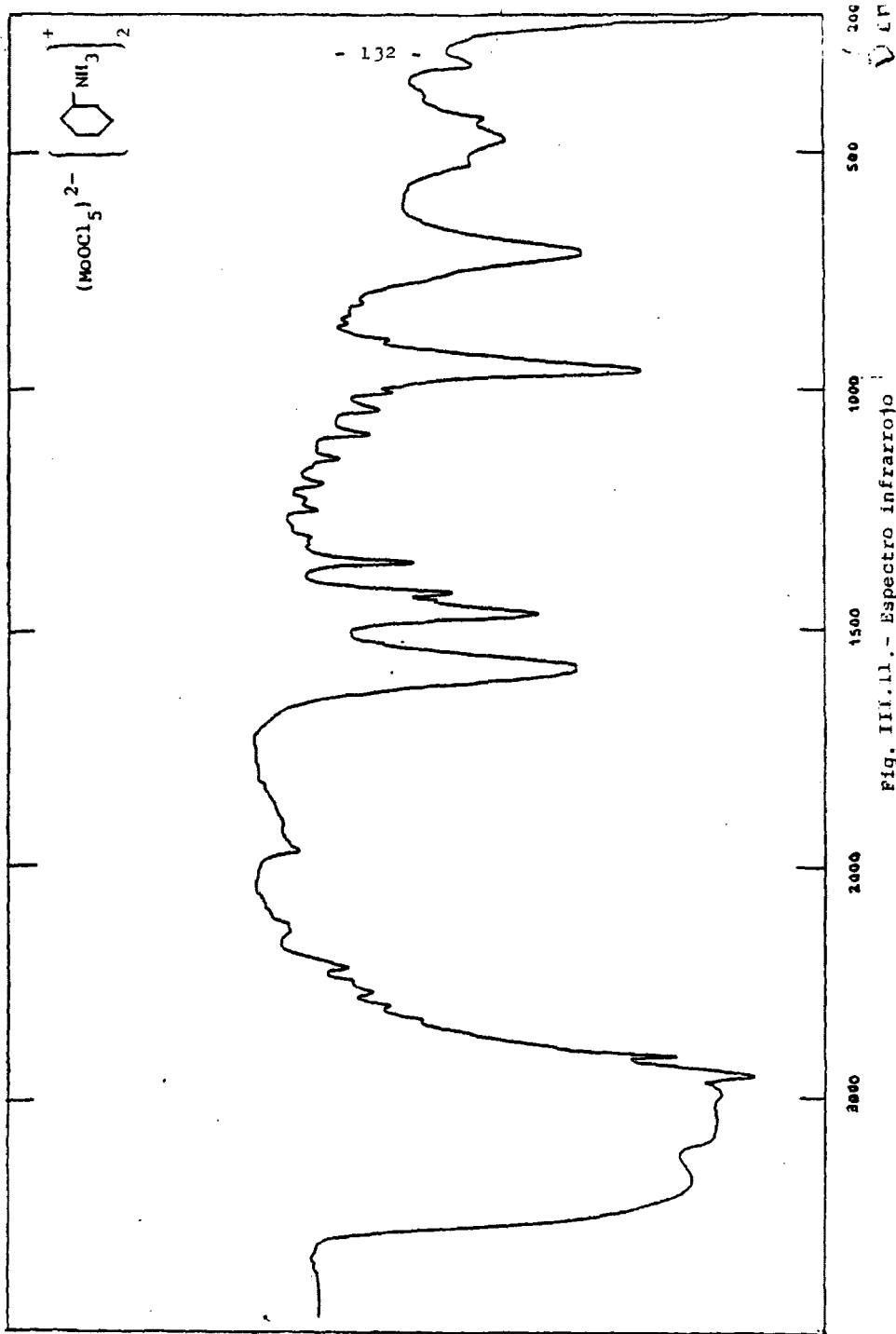


Fig. III.11.- Espectro infrarrojo

TABLA III.3

Fórmula	$\nu_s$ M=O	$\nu$ Mo-Cl	$\nu_a$ N-H <sup>+</sup>	$\delta$ (N-H)
(MoOCl <sub>5</sub> )(anilina H) <sub>2</sub>	955	370	3050	1580
(MoOCl <sub>5</sub> )(O-toluidina H) <sub>2</sub>	990	331	2880	1580
(MoOCl <sub>5</sub> )(m-toluidina H) <sub>2</sub>	990	340	2910	1583
(MoOCl <sub>5</sub> )(p-toluidina H) <sub>2</sub>	985	320	2935	1581
(MoOCl <sub>5</sub> )(ciclohexilamina H) <sub>2</sub>	975	335	3105	1568

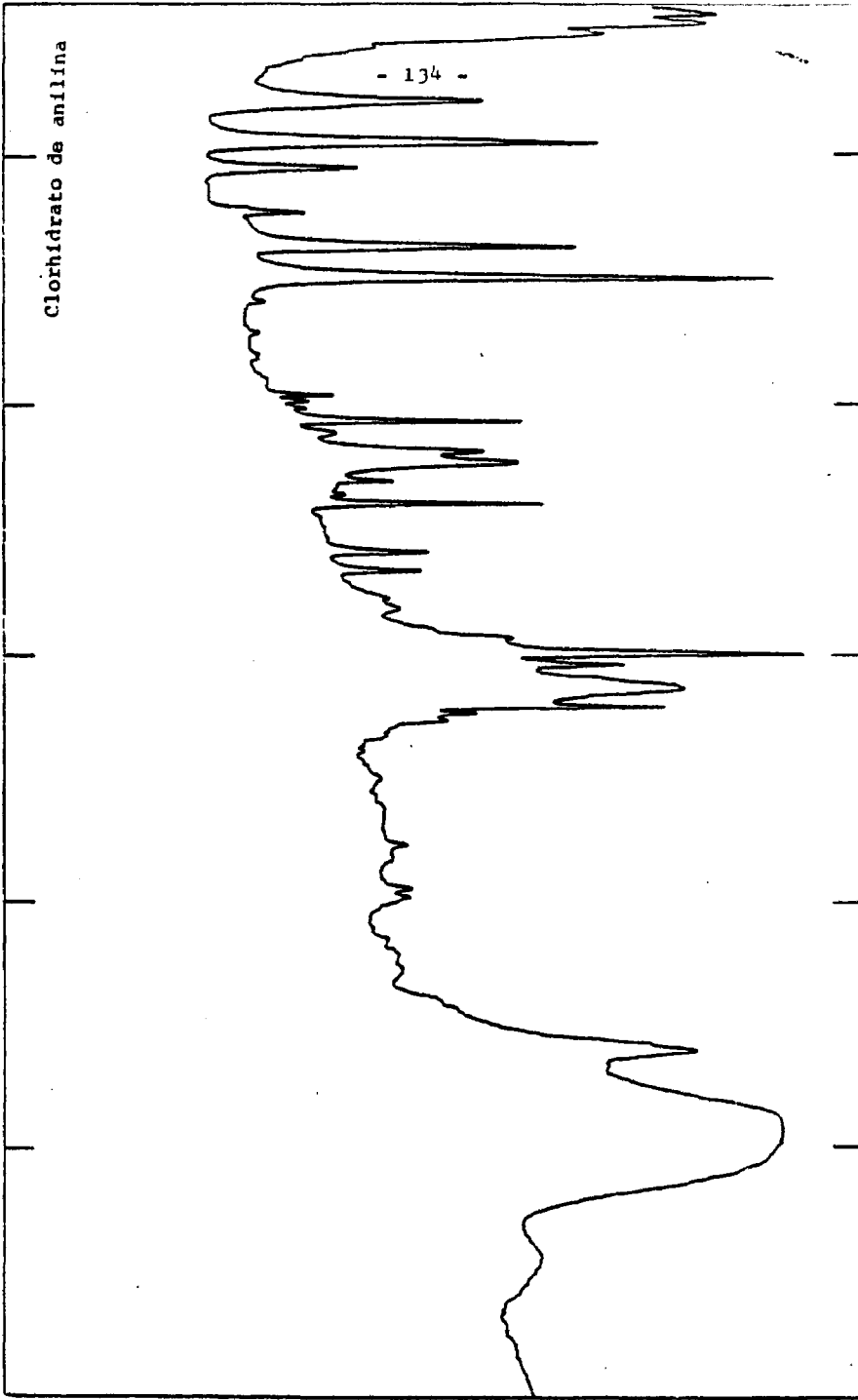


Fig. III.12.- Espectro infrarrojo

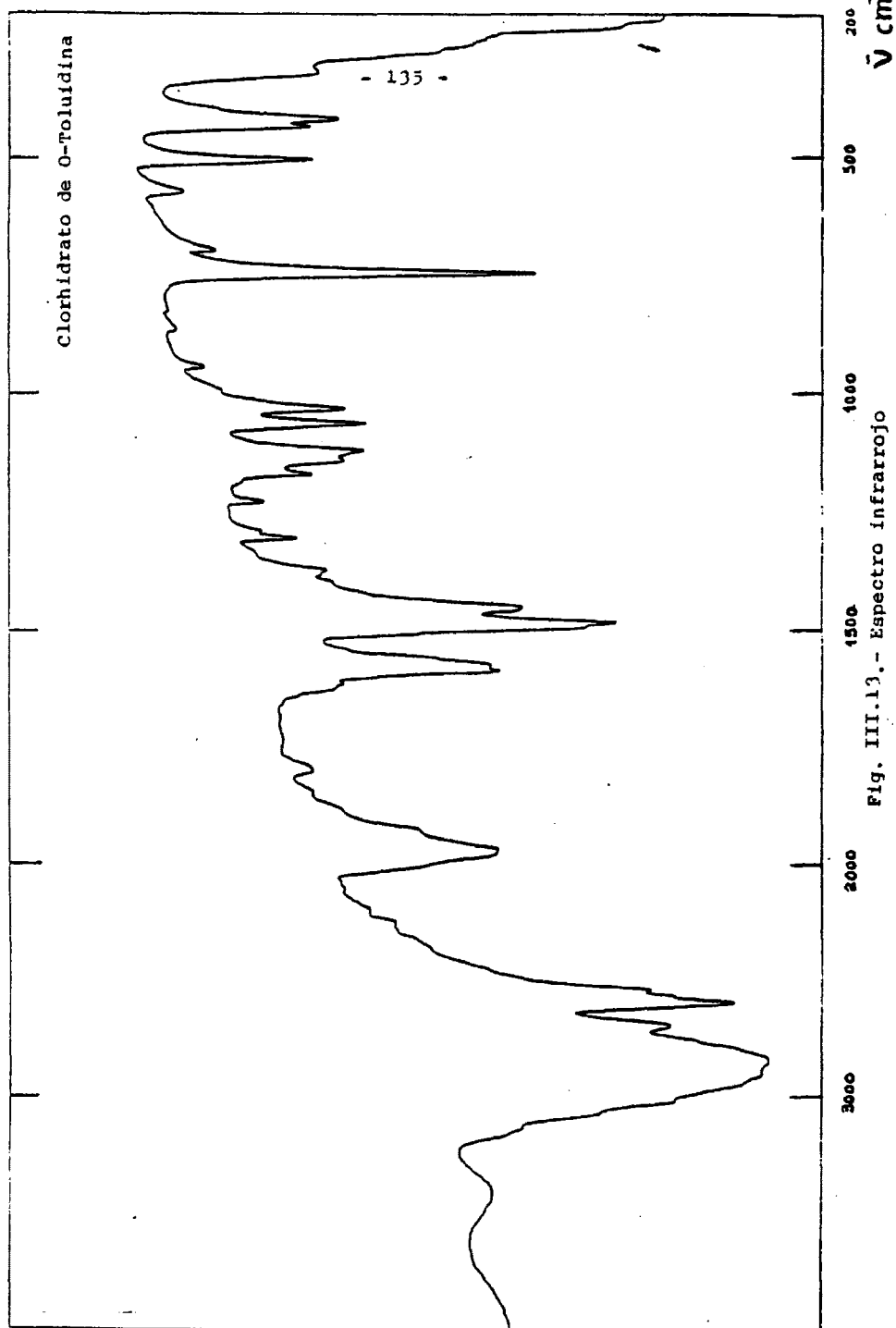
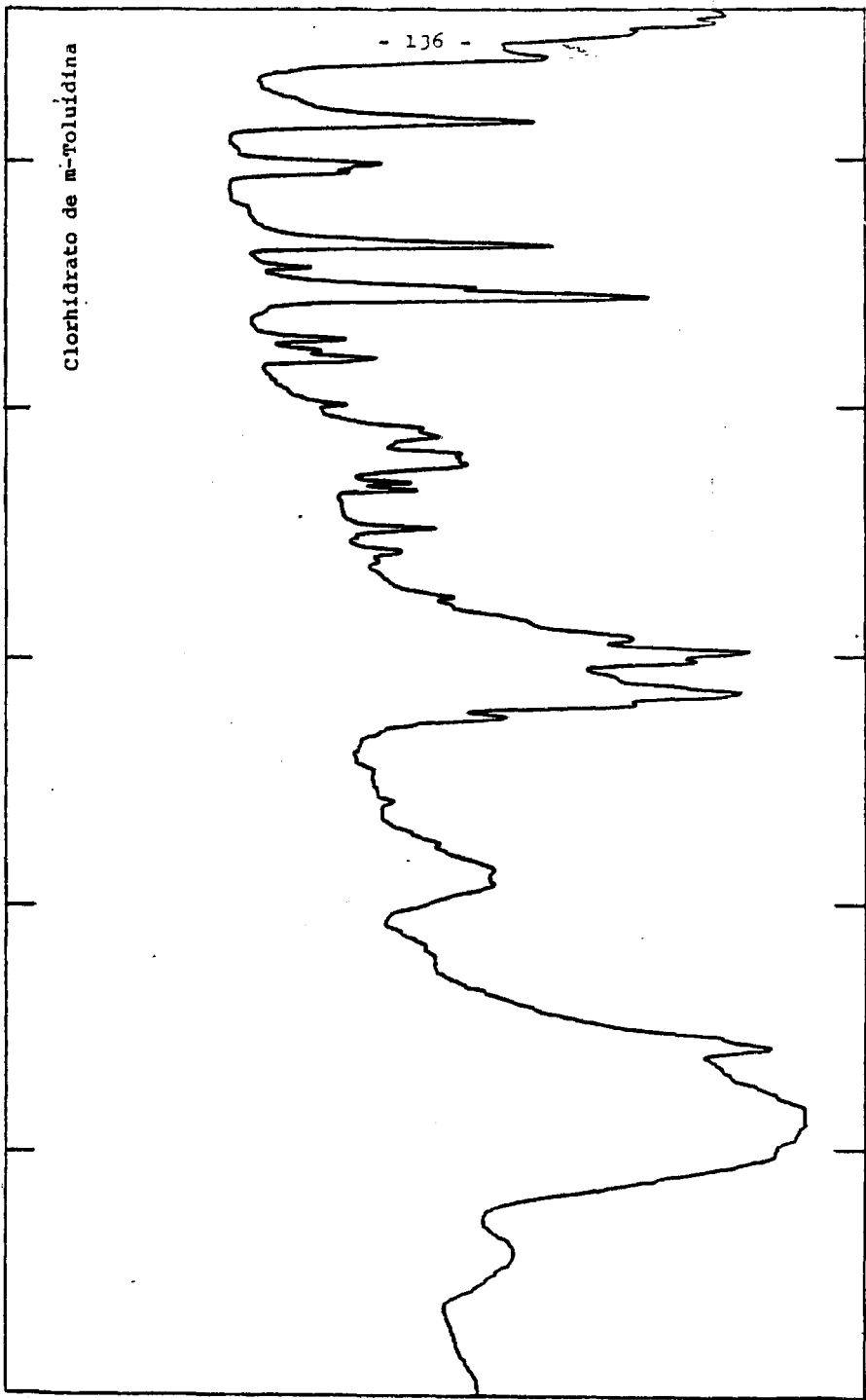


Fig. III.13.- Espectro infrarrojo

Clorhidrato de m-Toluidina

- 136 -



3000 2000 1500 1000 500 200  
cm

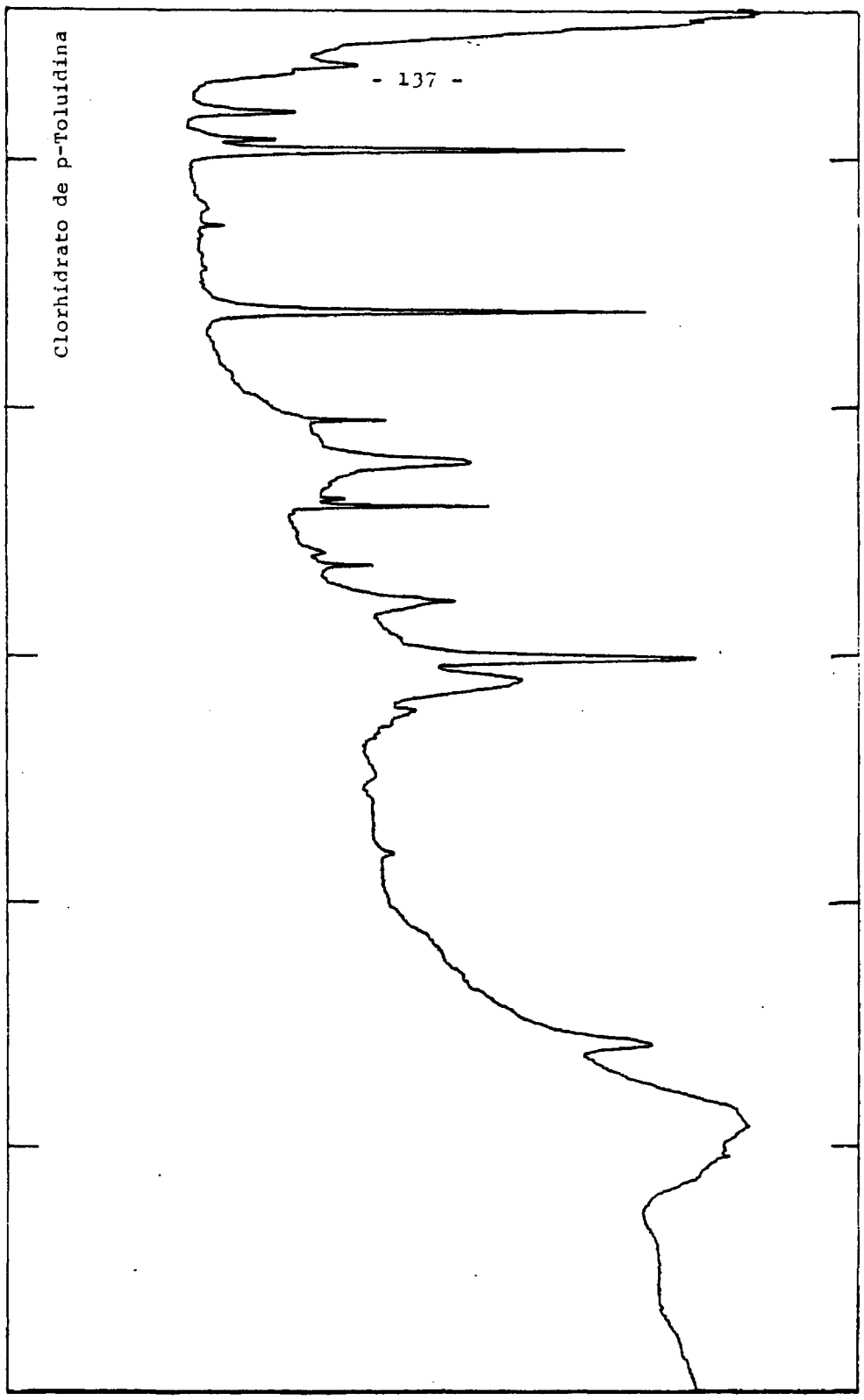
Fig. III.14.- Espectro infrarrojo

Clorhidrato de p-Toluidina

- 137 -

3000 2000 1500 1000 500 200  $\bar{\nu}$  cm.

Fig. III.15.- Espectro infrarrojo



Clorhidrato de ciclohexilamina

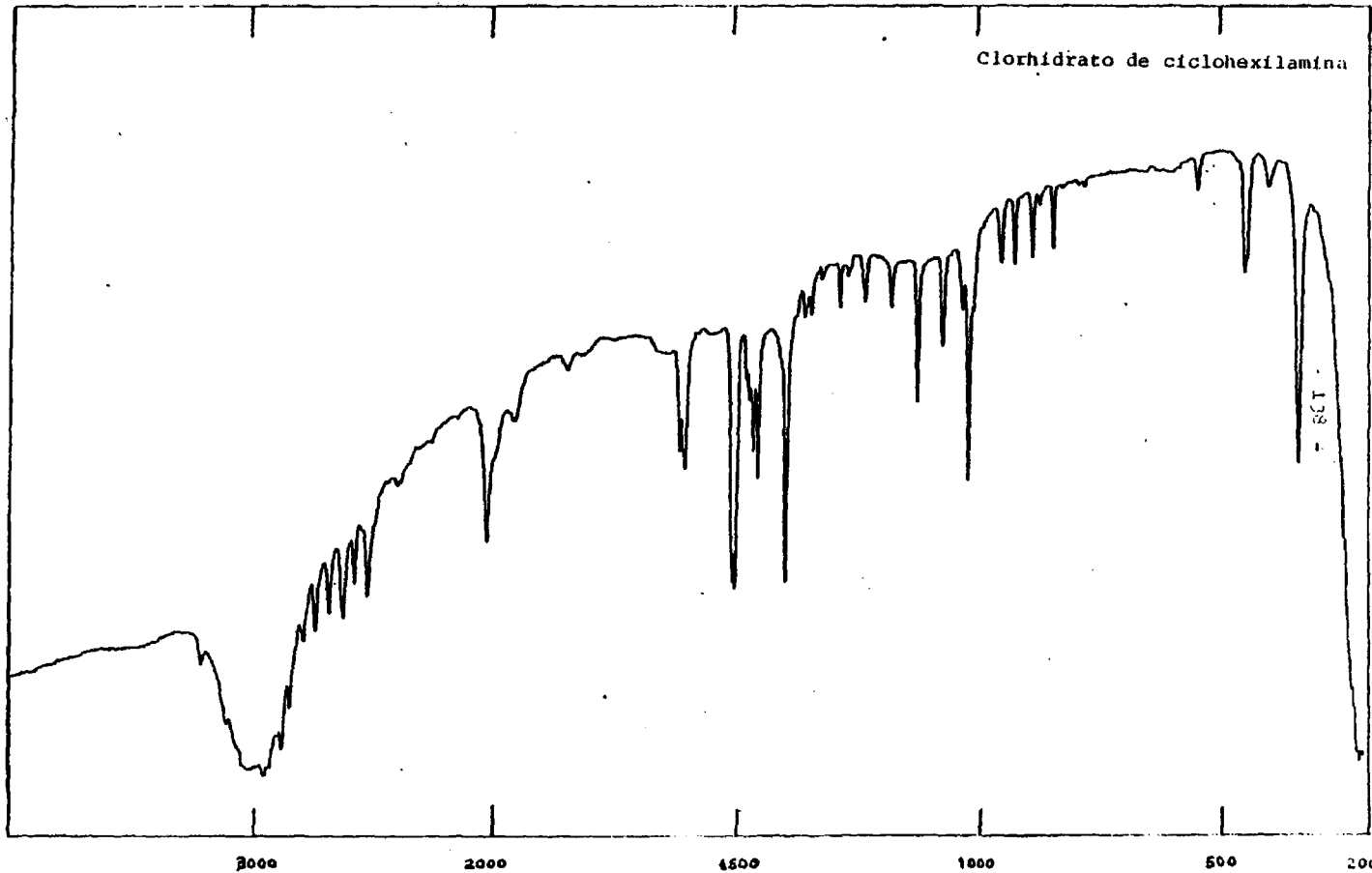


Fig. III.16.- Espectro infrarrojo

800

III.17 a III.21.

Las longitudes de onda de las bandas encontradas, así como las frecuencias, los coeficientes de absorción molar y las asignaciones, se indican en la tabla III.4.

#### III.6. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO.

Las pérdidas encontradas, así como los procesos que tienen lugar al aumentar progresivamente la temperatura, se muestran en la tabla III.5.

Las curvas registradas, se representan en las figuras III.22 a III.26.

#### DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Los valores que nos dan las medidas de las susceptibilidades magnéticas y el cálculo de los momentos magnéticos, están comprendidos entre 1,75 MB para los compuestos de anilina y O-Toluidina y 1,77 MB para el compuesto de ciclohexilamina. Dichos valores se corresponden a los calculados para un único electrón desapareado  $d^1$  del átomo Mo(V). Esto nos indica que todos los compuestos son monómeros.

Los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos presentan una banda muy intensa en la zona de 975 - 990  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O.

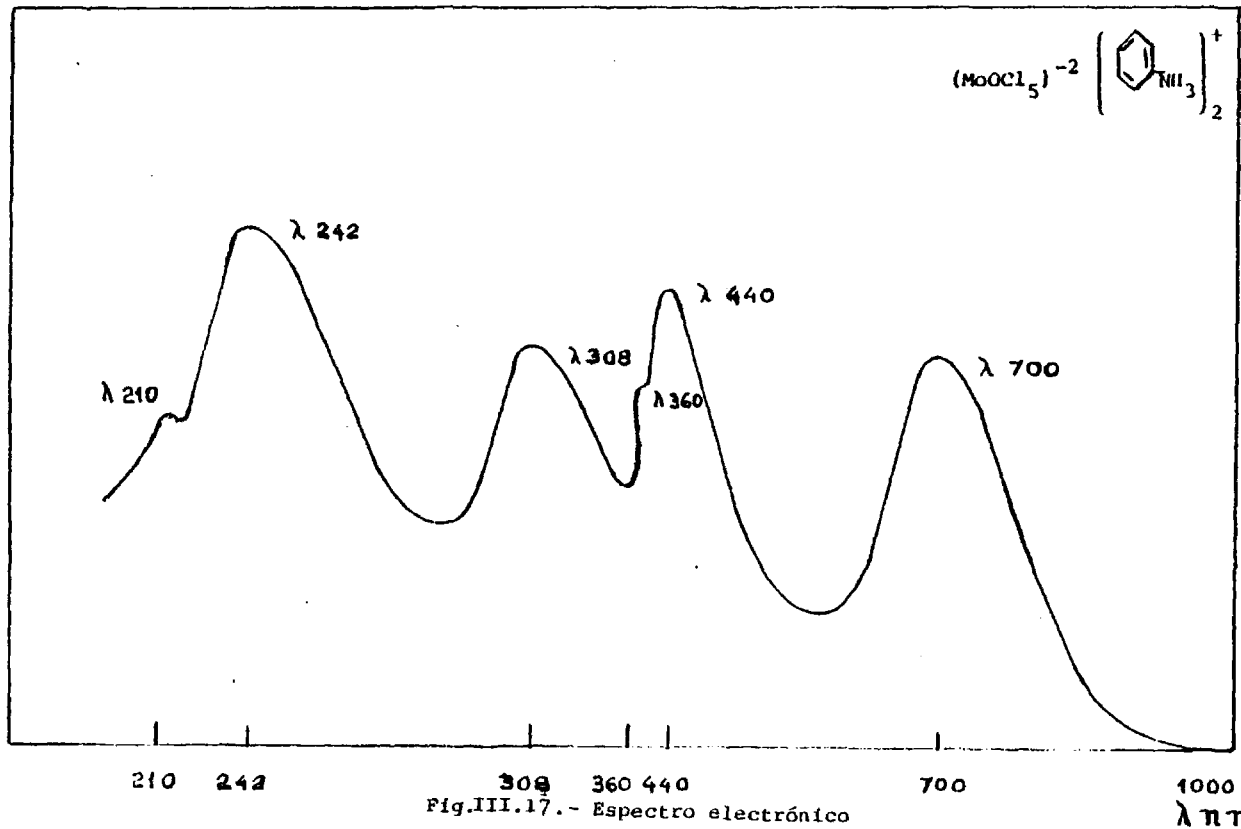


Fig.III.17.- Espectro electrónico

- 140 -

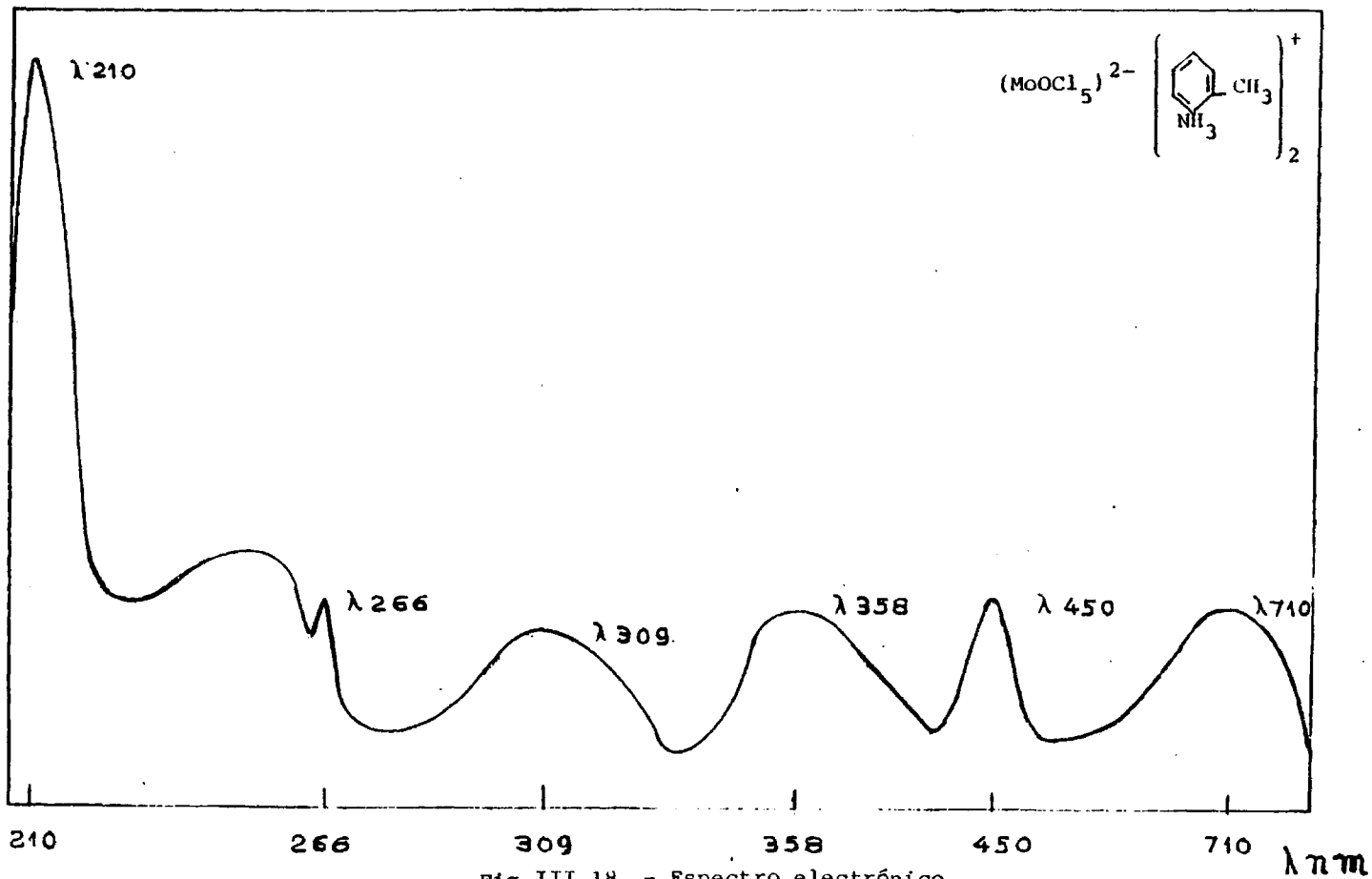


Fig. III.18 .- Espectro electrónico

- 141 -

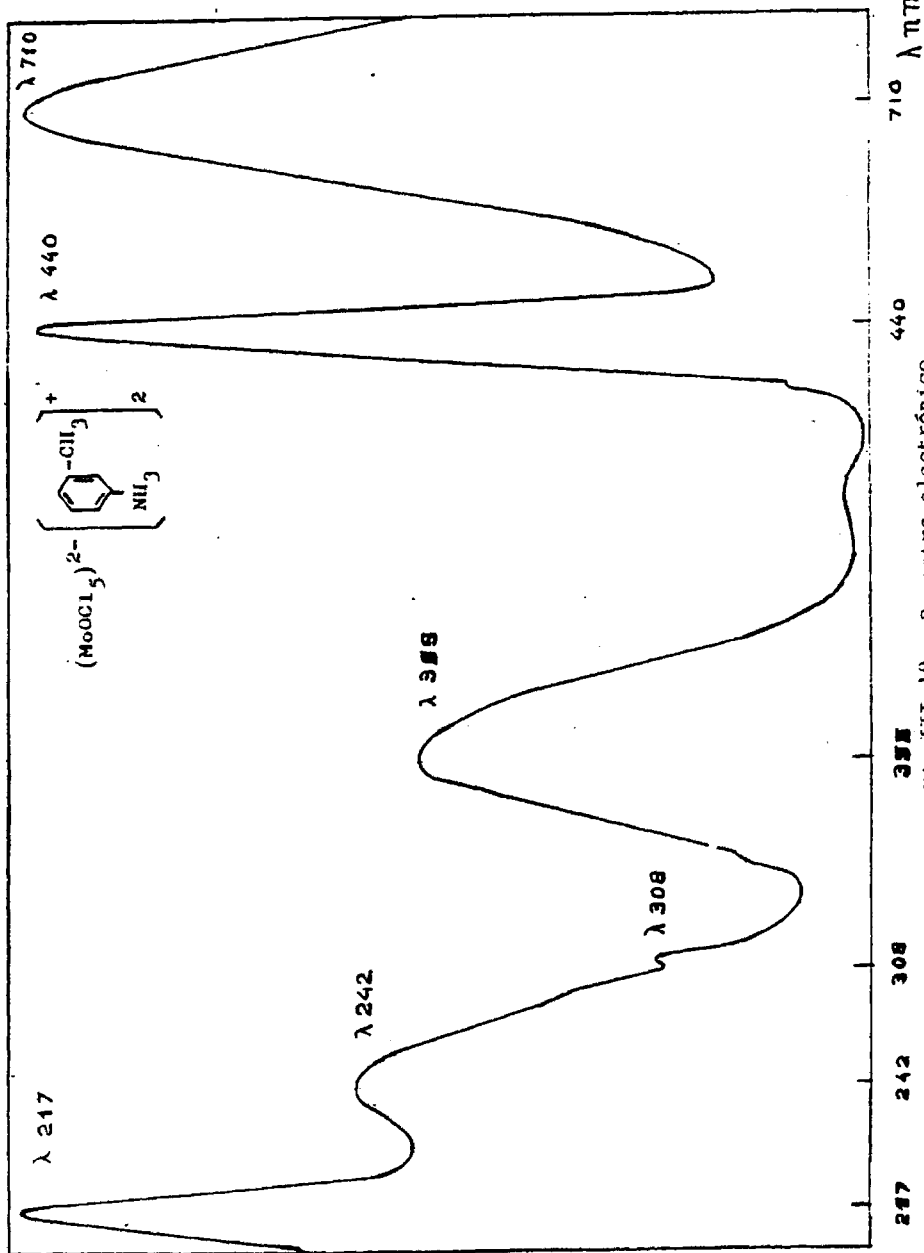


Fig.III.19.- Espectro electrónico

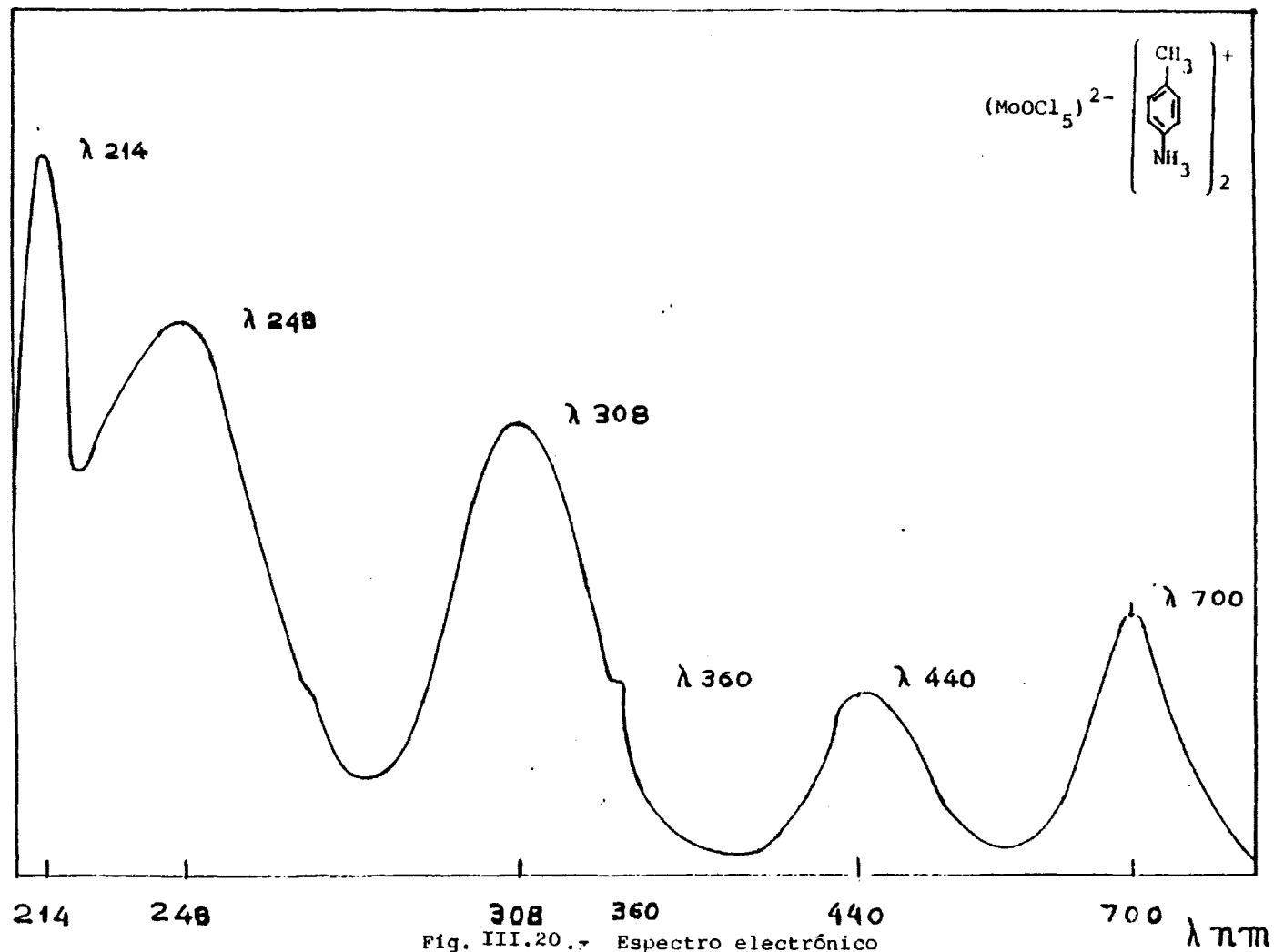


Fig. III.20. Espectro electrónico

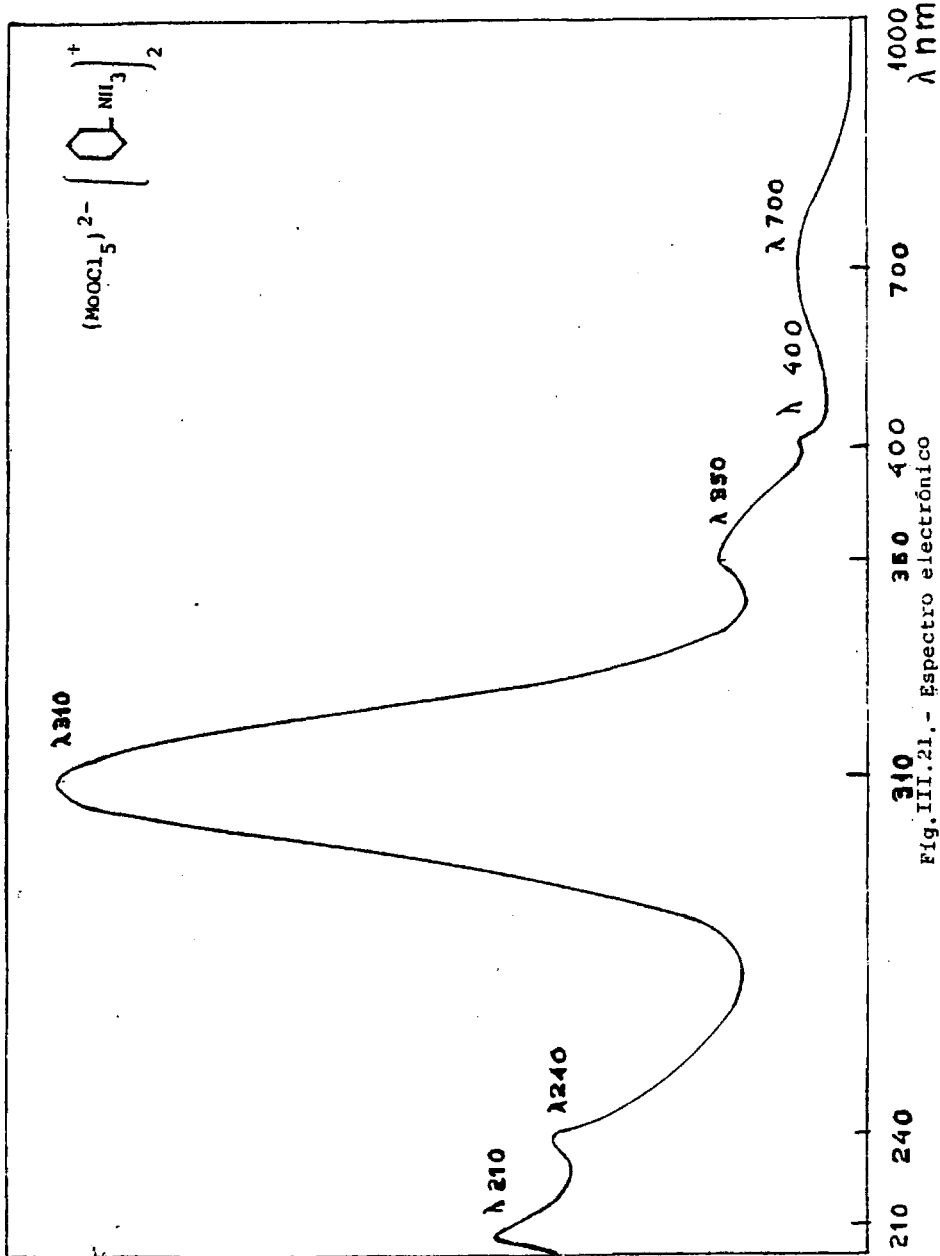


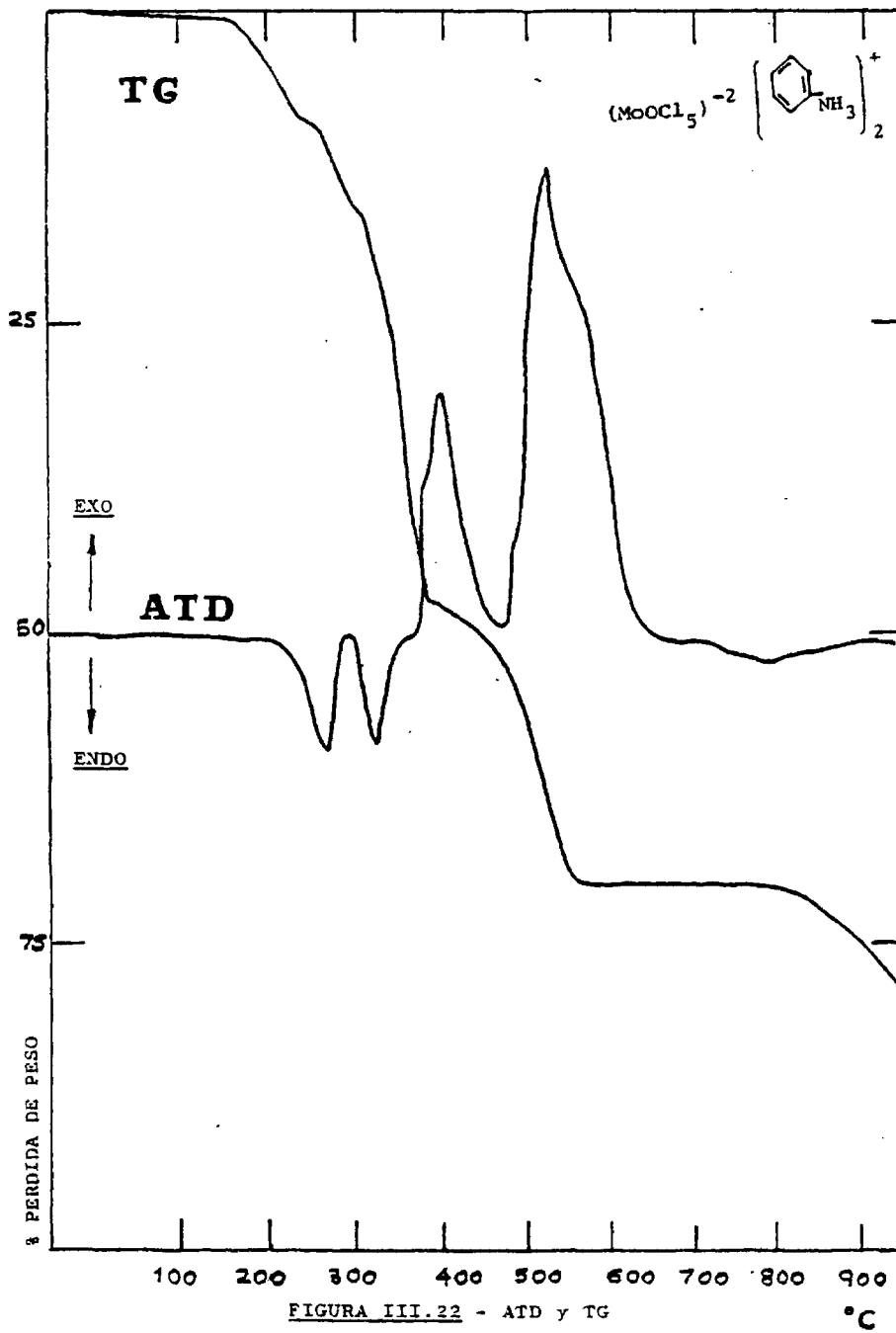
Fig. III.21.- Espectro electrónico

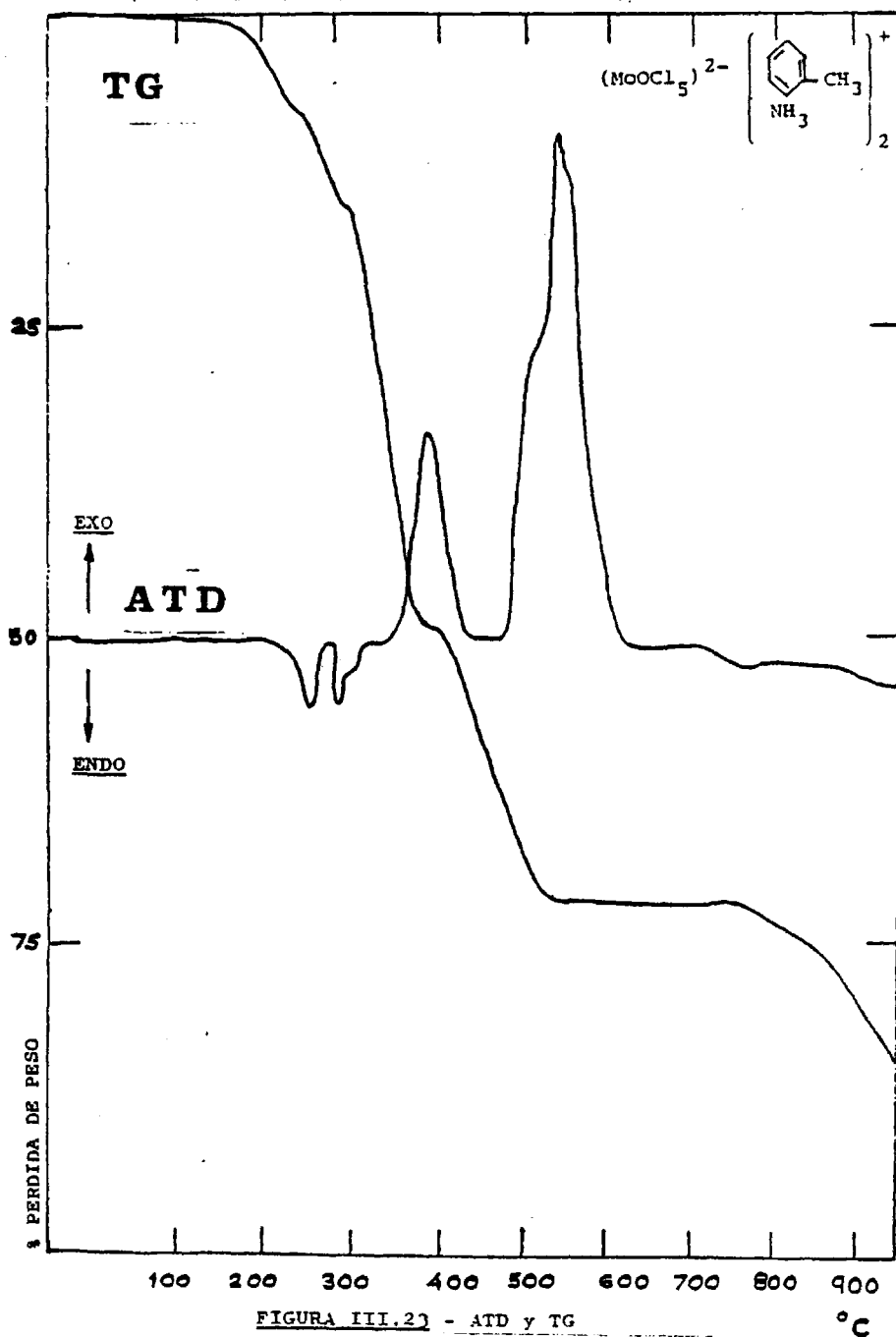
TABLA III.4 - Espectros electrónicos

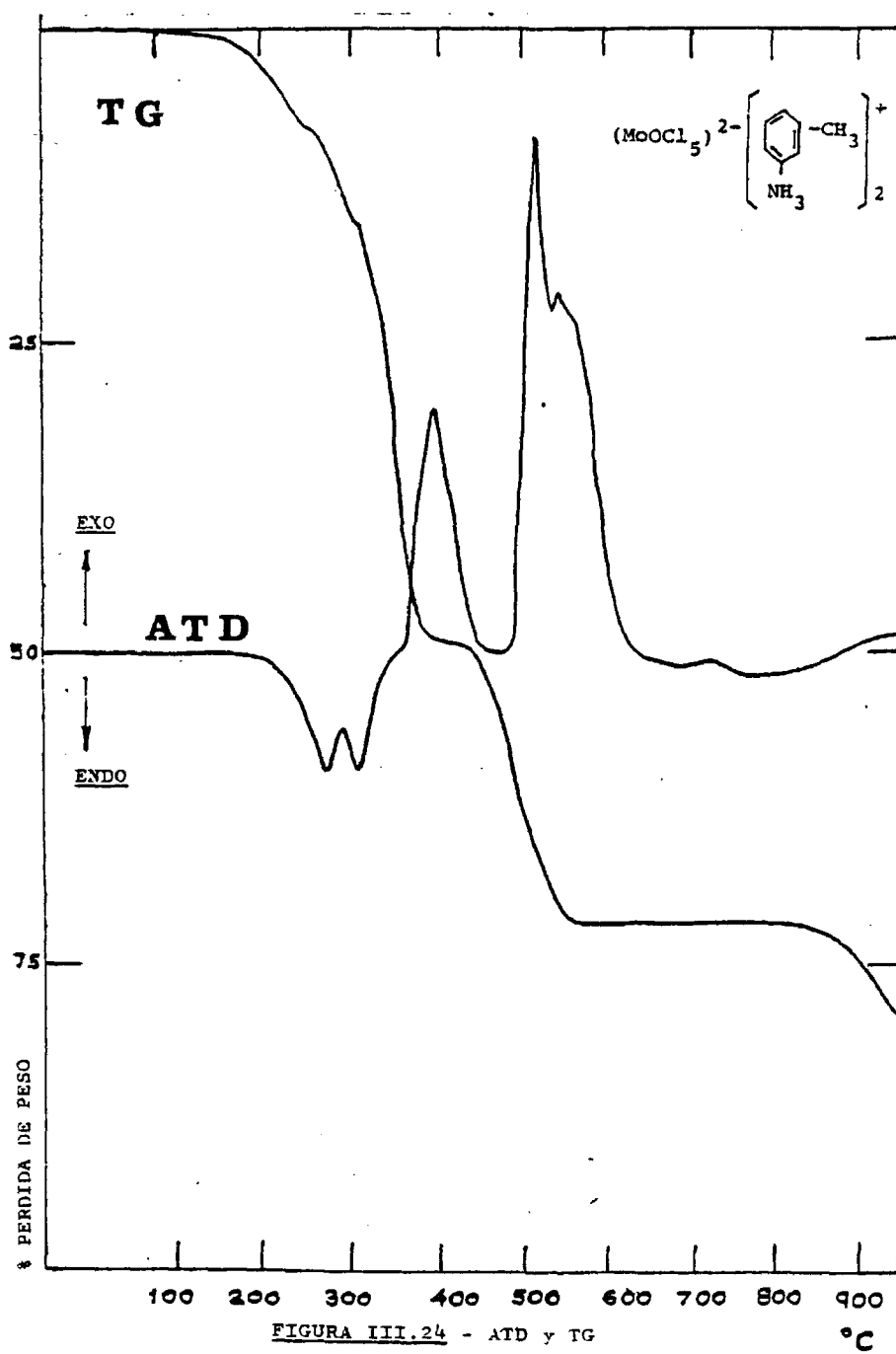
Fórmula	$\lambda$ nm	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\epsilon$	Asignación
(MoOCl <sub>5</sub> )(anilina H) <sub>2</sub>	700	14.285	23	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	40	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	360	28.942	1.780	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	4.162	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	242	41.322	7.432	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	210	47.619	14.921	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> )(o-toluidina H) <sub>2</sub>	710	14.084	15	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	450	22.222	20	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	358	27.932	146	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	309	32.362	4.643	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	266	37.593	6.884	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	215	40.000	12.339	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> )(m-toluidina H) <sub>2</sub>	710	14.084	42	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	50	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	355	28.169	303	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	4.848	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	242	41.322	7.149	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	217	46.082	13.793	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> )(p-toluidina H) <sub>2</sub>	700	14.285	45	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	440	22.727	48	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	360	27.777	145	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	308	32.467	4.031	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.666	7.509	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	214	47.619	14.921	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)
(MoOCl <sub>5</sub> )(ciclohexilamina H) <sub>2</sub>	700	14.285	19	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(I)
	400	22.218	40	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>1</sub>
	350	28.571	484	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(II)
	310	32.258	5.907	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (I)
	240	41.666	16.737	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> B <sub>2</sub> (II)
	210	46.997	18.530	<sup>2</sup> B <sub>2</sub> + <sup>2</sup> E(III)

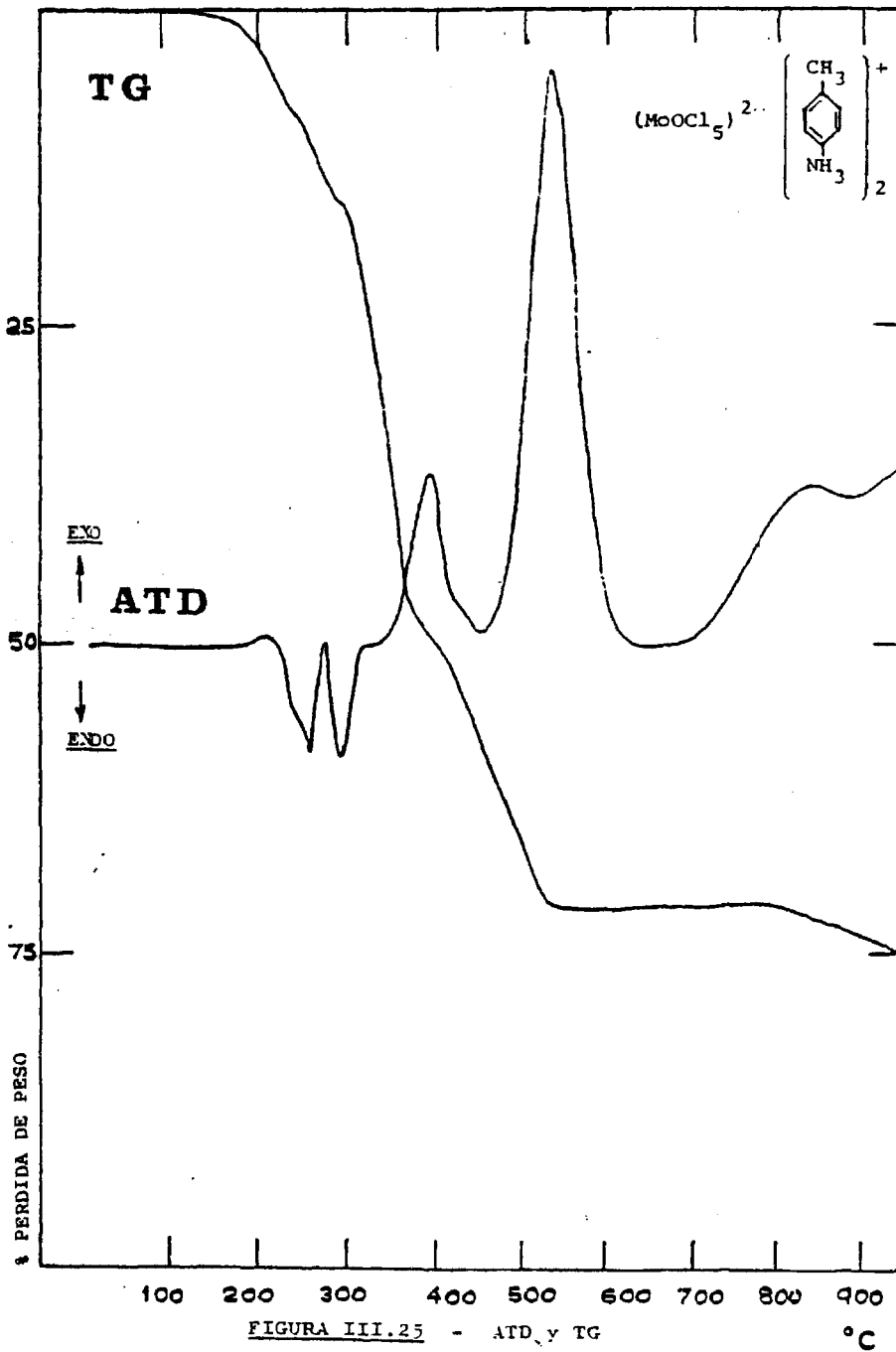
TABLA III,5

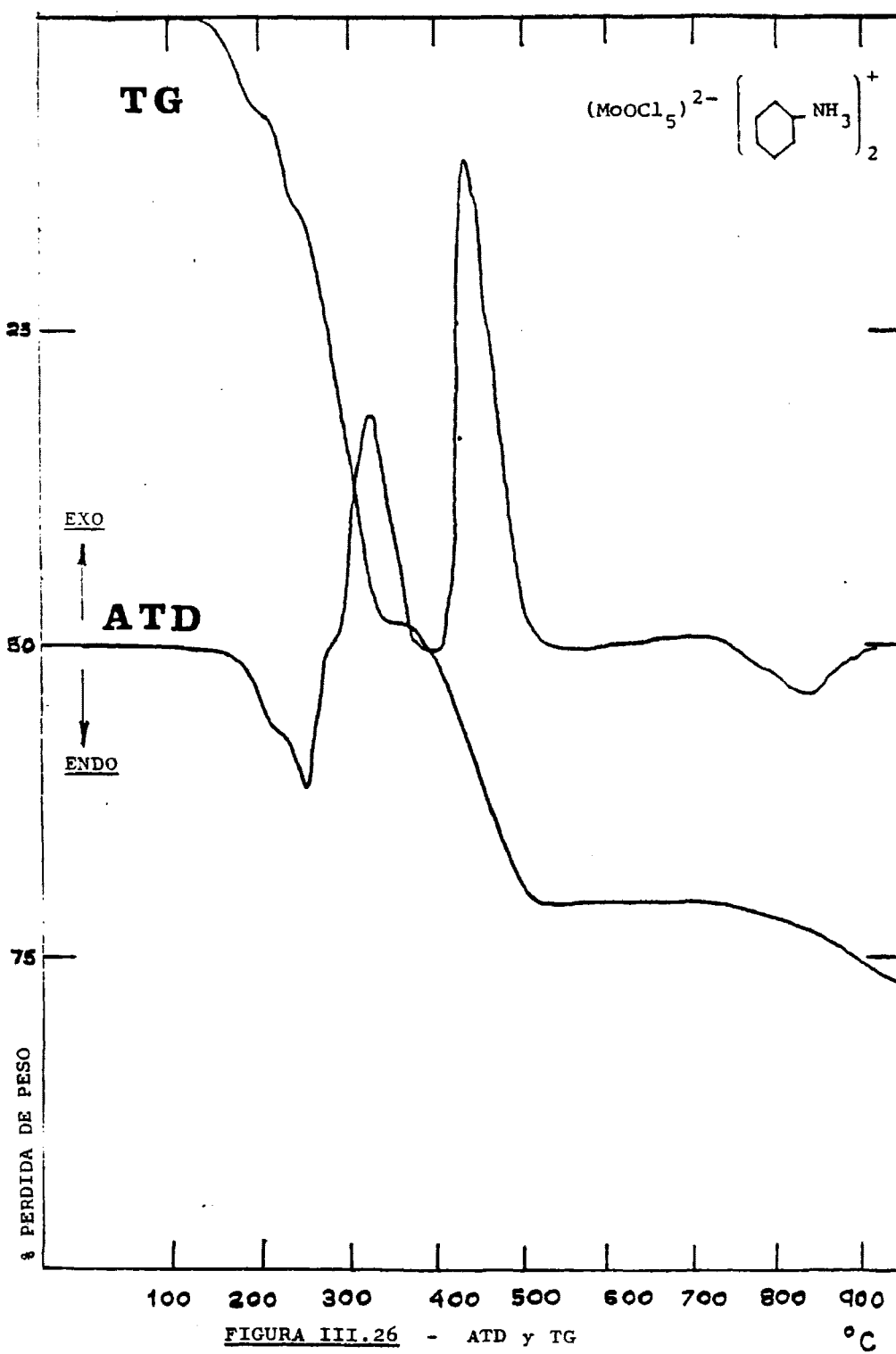
Fórmula	Temperatura	Proceso	Δ P/P % teórico	Δ P/P % práctico	Fase identificada
$(\text{MoOCl}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+)_2$	190-220	Endotérmico	7,85	7,92	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)(\text{MoOCl}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+)$
	225-250	Endotérmico	15,71	16,01	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)$
	270-355	Exotérmico	47,12	46,94	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	360-520	Exotérmico	69,84	70,05	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)(\text{o-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+)_2$	185-220	Endotérmico	7,43	7,52	$(\text{o-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2)(\text{MoOCl}_4)(\text{o-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+)$
	225-260	Endotérmico	14,85	14,96	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{o-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2)$
	270-360	Exotérmico	48,63	48,57	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	370-515	Exotérmico	70,70	70,92	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)(\text{m-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+)_2$	190-215	Endotérmico	7,43	7,41	$(\text{m-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2)(\text{MoOCl}_4)(\text{m-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+)$
	220-270	Endotérmico	14,85	15,02	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{m-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2)$
	280-355	Exotérmico	48,63	48,50	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	360-520	Exotérmico	70,70	70,58	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)(\text{p-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+)_2$	190-220	Endotérmico	7,43	7,37	$(\text{p-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2)(\text{MoOCl}_4)(\text{p-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+)$
	225-270	Endotérmico	14,85	14,81	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{p-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2)$
	275-360	Exotérmico	48,63	48,71	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	370-520	Exotérmico	70,70	70,73	$\text{MoO}_3$
$(\text{MoOCl}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH}_3^+)_2$	180-195	Endotérmico	7,55	7,61	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH}_2)(\text{MoOCl}_4)(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH}_3^+)$
	200-220	Endotérmico	15,10	15,24	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH}_2)$
	225-310	Exotérmico	47,78	48,04	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	315-500	Exotérmico	70,22	70,14	$\text{MoO}_3$











El enlace Mo=O, es muy sensible a las variaciones del átomo dador, presentandopor tanto valores muy diferentes la frecuencia de vibración de dicho enlace, según las características que presenten los átomos dadores. Sin embargo, en los complejos obtenidos las bandas correspondientes al enlace Mo=O aparecen a frecuencias muy semejantes, pues la máxima diferencia es de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Este hecho, se debe a que en este tipo de compuesto el Molibdeno no se une directamente a las aminas sino que se une al oxígeno terminal y a los cinco átomos de cloro. Las pequeñas diferencias observadas son debidas a la formación de un enlace de hidrógeno.

En efecto, si comparamos las frecuencias del enlace N-H<sup>+</sup> en los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos y de los clorhidratos de las aminas empleadas, se aprecia un pequeño desplazamiento a mayores frecuencias como se pueden observar en la tabla III.6.

Este desplazamiento indica la formación de un enlace de hidrógeno, tanto más intenso mientras mayor sea el desplazamiento encontrado.

Si comparamos las tablas I.6, II.6 y III.6, se aprecia que el enlace de hidrógeno es mayor en las aminas primarias que en las secundarias y que en las terciarias, y mucho menor en las aminas aromáticas. Este orden de intensidades del enlace de hidrógeno, es idéntico al encontrado para tetraclorocupratos de aminas, estudiados en este Departamen-

TABLA III.6

Compuesto	$\nu$ (N-H <sup>+</sup> )	$\delta$ (N-H)	$\Delta\nu$ (N-H <sup>+</sup> )
(MoOCl <sub>5</sub> )(anilina) <sub>2</sub>	3050	1580	20
HCl.anilina	3030	1576	
(MoOCl <sub>5</sub> )(O-toluidina) <sub>2</sub>	2880	1580	10
HCl.O-toluidina	2870	1580	
(MoOCl <sub>5</sub> )(m-toluidina) <sub>2</sub>	2910	1583	10
H.Cl.m-toluidina	2900	1578	
(MoOCl <sub>5</sub> )(p-toluidina) <sub>2</sub>	2935	1581	15
HCl.p-toluidina	2920	1575	
(MoOCl <sub>5</sub> )(ciclohexilamina) <sub>2</sub>	3105	1568	65
HCl-ciclohexilamina	2940	1570	

to<sup>(41)</sup>.

La banda que aparece a aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$ , y que es debida a la flexión del enlace N-H, no experimenta desplazamientos apreciables por la formación del enlace de hidrógeno.

Una banda de intensidad media, que se detecta en la zona de  $350\text{ cm}^{-1}$ , la asignamos a la vibración de tensión del enlace Mo-Cl.

Los espectros electrónicos en zona visible, muestran dos bandas a 700 y 450 nm aproximadamente, que asignamos a transiciones d-d de los tipos  ${}^2B_2 + {}^2E(I)$  y  ${}^2B_2 + {}^2B_1$  respectivamente.

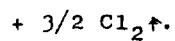
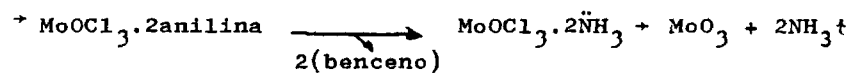
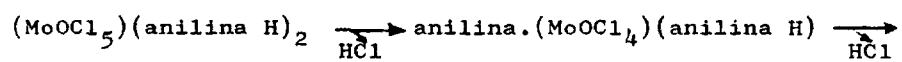
En zona ultravioleta se detectan cuatro bandas a 360, 310, 240 y 210 nm aproximadamente. Las tres primeras son debidas a transferencias de carga del ligando al metal de los tipos  ${}^2B_2 + {}^2E(II)$ ,  ${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$  y  ${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$  respectivamente. La cuarta banda es debida a una transición intraligando  ${}^2B_2 + {}^2E(III)$ .

Estas transiciones coinciden con las encontradas por Gray y Hare <sup>(2)</sup> para una estructura octaédrica distorsionada del anión molecular  $(\text{MoOCl}_5)^-$  y una simetría  $C_{4v}$ .

En el análisis térmico diferencial y termogravimetría, se aprecian dos procesos endotérmicos consecutivos, entre 150 y 250°C, que corresponden a la pérdida de dos moléculas de HCl. A continuación se produce la ruptura de ligan-

dos para formar el óxido de Molibdeno (VI),  $\text{MoO}_3$  a temperaturas de 520°C aproximadamente.

Las reacciones que se producen son las siguientes:



#### IV. OXOHALUROS DE Mo(V) CON ETILENDIAMINA.

##### INTRODUCCION.

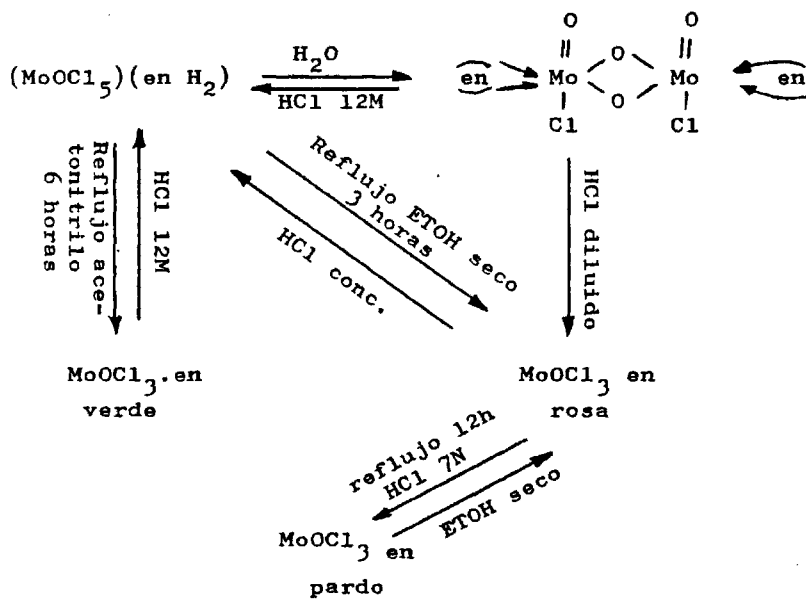
Se han obtenido complejos de Mo(V) con etilendiamina como ligando.

A partir de  $\text{MoCl}_5$  y el clorhidrato de etilendiamina obtenemos la sal derivada del anión molecular  $\text{MoOCl}_4^-$  con fórmula  $(\text{MoOCl}_4)(\text{en H}_2)$  de estequiometría 1:1, debido a que se producen la protonación de los dos grupos aminos de la etilendiamina.

Una vez obtenida la sal, hemos sintetizado tres isómeros de fórmula  $\text{MoOCl}_4 \cdot \text{LL}$  en los cuales la etilendiamina actúa como ligando bidentado, y por hidrólisis del complejo de partida, se ha obtenido un complejo dímero con puente dióxido de fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{en}_2$ .

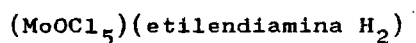
En la página siguiente se representan esquemáticamente las obtenciones realizadas.

ESQUEMA



IV.1. OBTENCIONES.

IV.1a. Oxopentacloro Molibdato de Etilendiamina.



Se disuelven 2,74 g (0,01 moles) de  $\text{MoCl}_5$  en 30 ml de HCl 11M, obteniéndose una solución de color verde.

Por separado, se prepara el clorhidrato de etilendiamina disolviendo 4 g del ligando en 100 ml de HCl concentrado, se calienta a ebullición 10 minutos y posterior enfriamiento en nevera durante 24 horas, al cabo de las cuales se obtiene un precipitado cristalino de color blanco amarillento.

Se disuelven 1,95 g (0,02 moles) del clorhidrato de la etilendiamina en 20 ml de HCl 11M y se mezcla con la disolución de  $\text{MoCl}_5$  obtenida anteriormente. Se pasa corriente de HCl gaseoso durante 60 minutos, enfriando exteriormente a 0° con baño de hielo.

Se obtiene un precipitado verde cristalino, que separamos por filtración a vacío y recristalizamos en HCl 11M, lavando con cloruro de tionilo y éter al 50 % para evitar la hidrólisis. Se conservan los cristales obtenidos, en desecador sobre KOH.

La cantidad de producto obtenido es 3,2 g al que le corresponde un rendimiento del 91 por ciento.

IV.1b. Oxotricloro etilendiamin de Mo(V). Isómero rosa.

Se disuelven 7 g (0,02 moles) del compuesto salino de partida ( $\text{MoOCl}_5$ ) en 25 ml de etanol absoluto desecado con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro. Se calienta a reflujo con agitación constante durante 3 horas y se deja enfriar.

Una vez fría la solución, se obtiene un polvo de color rosa, que se separa por filtración a vacío, y se conserva en desecador sobre KOH.

Rendimiento: 68,4 por ciento.

IV.1c. Oxotricloro etilendiamin de Mo(V). Isómero pardo.

Se prepara una disolución de 5,6 g (0,02 moles) del isómero rosa obtenido anteriormente, en 25 ml de HCl 7N. A continuación se calienta a reflujo durante 12 horas, al cabo de las cuales, se guarda en nevera hasta aparición de un polvo de color pardo a las 36 horas.

Se filtra el residuo a vacío, y se conserva en desecador sobre KOH.

Rendimiento: 42,6 por ciento.

IV.1d. Oxotricloro etilendiamin de Mo(V). Isómero verde.

Se suspenden 7 g (0,02 moles) del compuesto obtenido anteriormente  $(\text{MoOCl}_5)(\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3)$  en 25 ml de acetonitrilo desecado con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, y se calienta la suspensión a reflujo durante 6 horas. Se deja enfriar, y se obtiene un polvo cristalino de color verde oscuro, que filtramos a vacío y conservamos en desecador sobre KOH.

Se obtienen 4 g, que equivale a un rendimiento del 71,8 por ciento.

IV.1e)  $\mu$ -dioxo bis (oxocloroetilendiamin) de Mo(V).

Se disuelven 7 g (0,02 moles) del oxopentacloro molibdato (V) de etilendiamina obtenido inicialmente, en 25 ml de agua destilada.

Se calienta a ebullición con agitación constante, hasta que el volumen queda reducido a  $\frac{1}{4}$  del volumen inicial. Se deja enfriar y se filtra a vacío, obteniéndose un polvo de color marrón que se conserva en desecador sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

La cantidad de producto obtenido es de 3 g que equivale a un rendimiento del 32 por ciento.

#### IV.2. ANALISIS.

Los análisis efectuados por las técnicas descritas anteriormente dan los resultados que se muestran en la tabla IV.1.

La recta de calibrado empleada y las gráficas obtenidas para el análisis de Molibdeno, se representan en las figuras IV.1 a IV.6.

#### IV.3. MOMENTOS MAGNETICOS.

La medida de las susceptibilidades magnéticas y el posterior cálculo de los momentos magnéticos se han realizado por el método de Gouy.

Los valores encontrados se muestran en la tabla IV.2.

El valor del momento magnético del complejo con puente dioxo, se ha dividido por dos, debido a que es dímero, para obtener el valor por átomo de Molibdeno.

#### IV.4. ESPECTROS INFRARROJOS.

Los espectros infrarrojos registrados se representan en las figuras IV.7 a IV.11. Con fines comparativos se muestra igualmente en la figura IV.12 el espectro I.R. del clorhidrato de la etilendiamina.

Las asignaciones de las bandas más representativas se dan en la tabla IV.3.

TABLA IV.1 - Análisis.

Fórmula	% Calculados			% Encontrados		
	Mo	Cl	N	Mo	Cl	N
$\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3 (\text{MoOCl}_5)^{2-}$	27,29	50,50	7,97	27,28	48,7	6,95
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{MoOCl}_3$ Isómero rosa	34,47	38,30	10,7	34,51	39,04	11,03
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{MoOCl}_3$ Isómero pardo	34,47	38,30	10,7	34,45	39,08	11,15
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{MoOCl}_3$ Isómero verde	34,47	38,30	10,7	34,39	36,3	12,0
	42,57	15,88	12,53	42,61	14,9	11,83

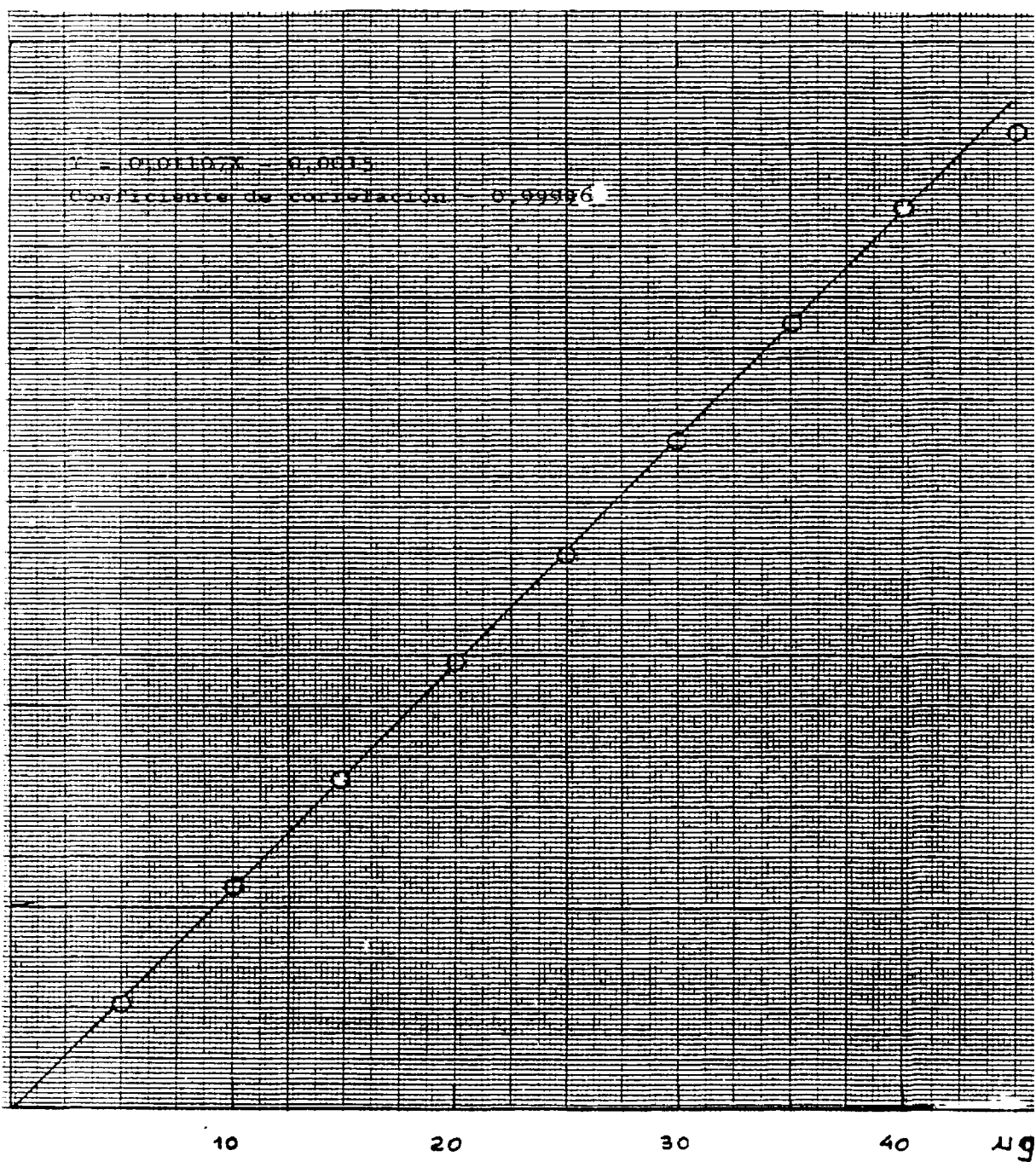


FIGURA IV.1 - Recta de calibrado.



Fig. IV.2 .- Análisis de Molibdeno

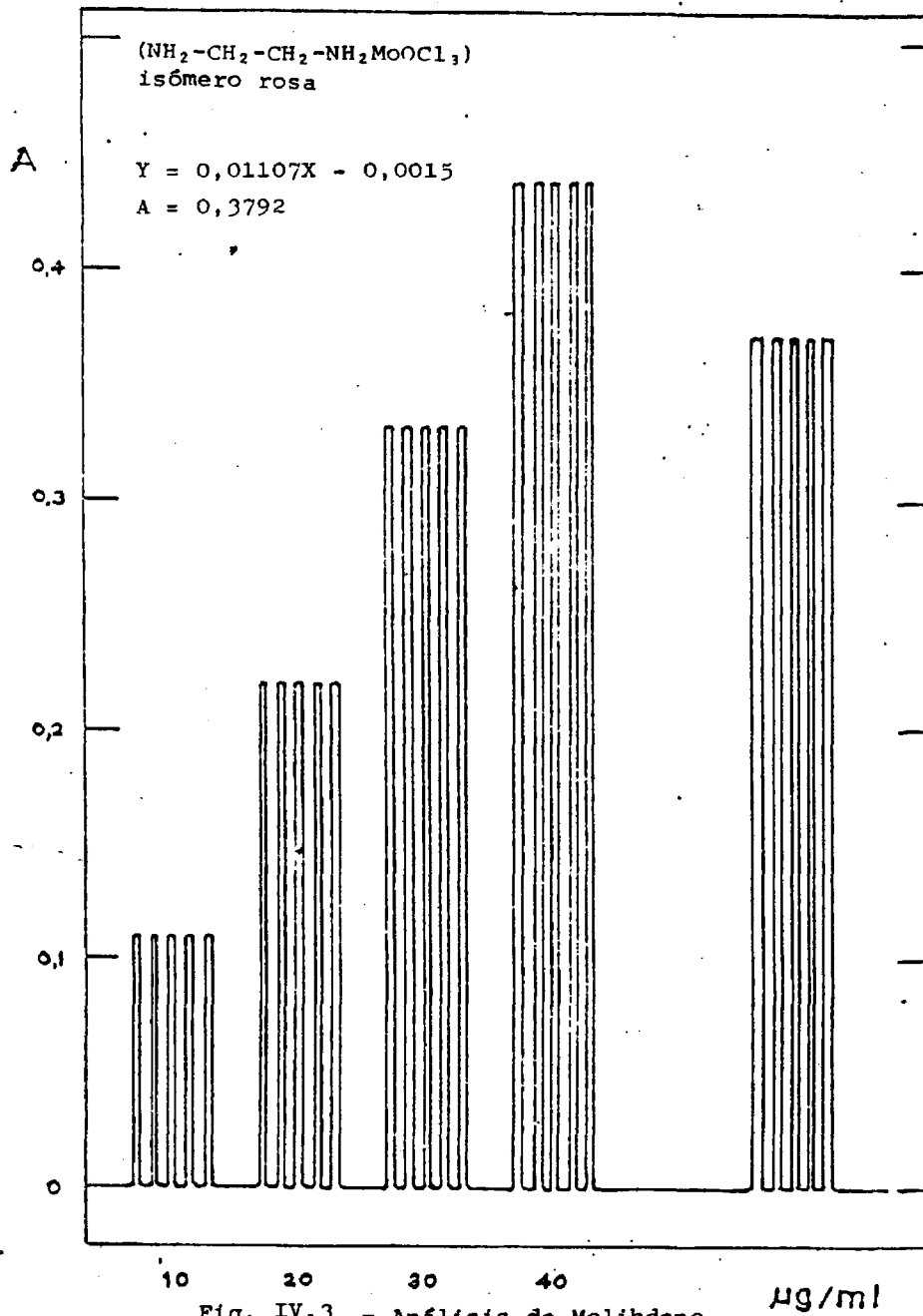


Fig. IV.3 .- Análisis de Molibdeno

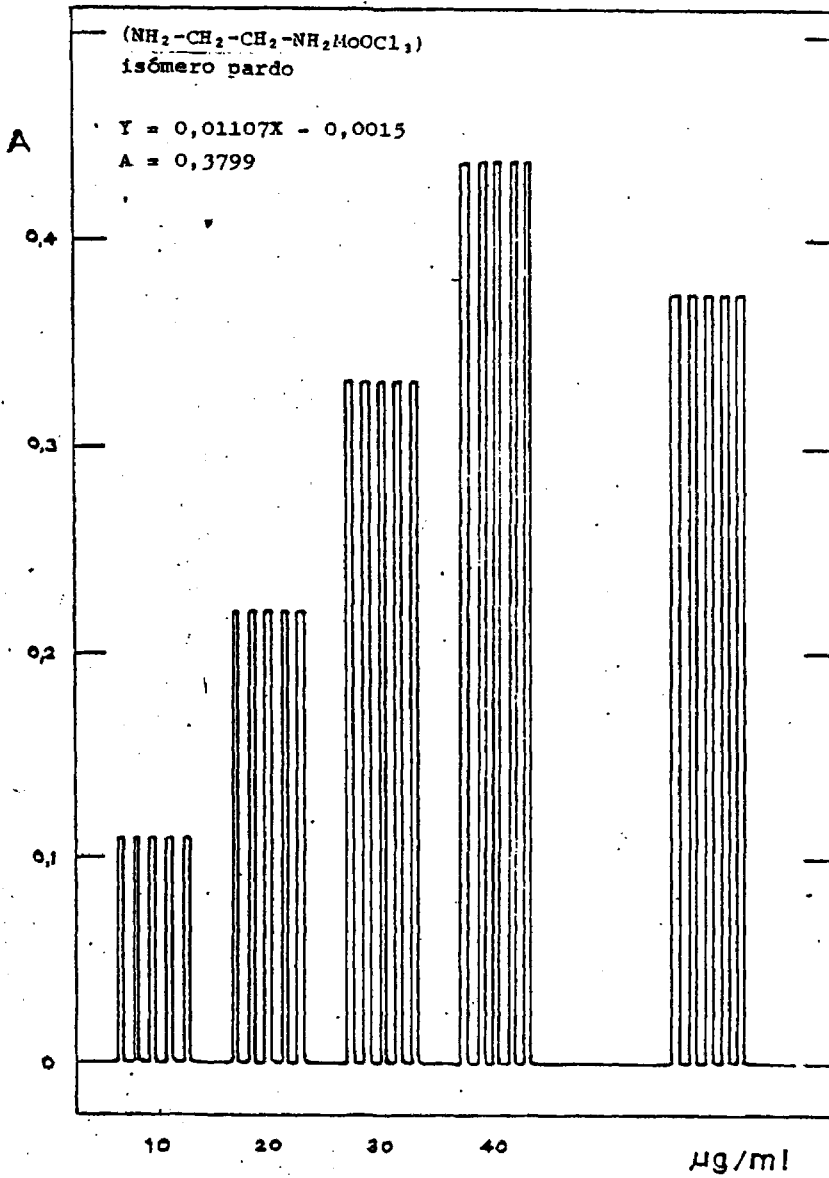


FIGURA IV.4 - Análisis de Molibdeno

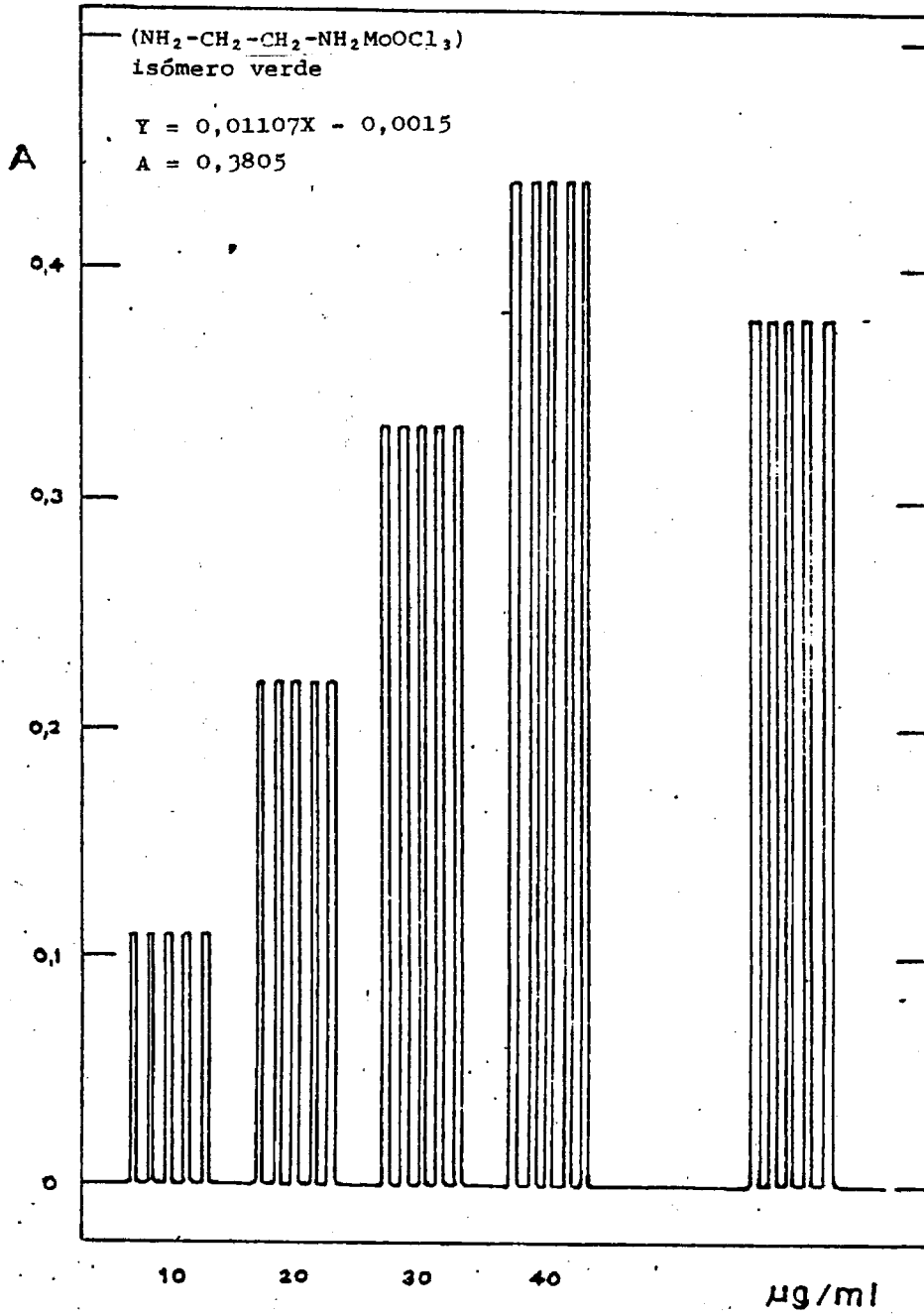
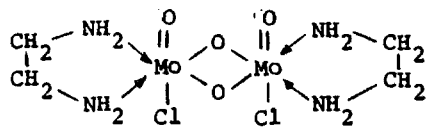


FIGURA IV.5 - Análisis de Molibdeno



TABLA IV.2 - Medida de susceptibilidades magnéticas.

Fórmula	T °C	I (A)	$\chi \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M \cdot 10^6$ (cgs)	$\chi_M' \cdot 10^6$ (cgs)	$\mu$ (M.B.)
(MOOCl <sub>5</sub> ) (etilendiamina H <sub>2</sub> )	24	2,0	3,007112	1.057	1.206	1,70
	24	2,2	2,887624	1.015	1.164	1,67
	24	2,4	2,847795	1.001	1.150	1,66
(MOOCl <sub>3</sub> ) (etilendiamina) Isómero rosa	24	2,0	3,938959	1.097	1.206	1,70
	24	2,2	3,838420	1.069	1.178	1,68
	24	2,4	3,687612	1.027	1.136	1,65
(MOOCl <sub>3</sub> ) (etilendiamina) Isómero pardo	24	2,0	4,039497	1.125	1.234	1,72
	24	2,2	3,888689	1.083	1.192	1,69
	24	2,4	3,788151	1.055	1.164	1,67
(MOOCl <sub>3</sub> ) (etilendiamina) Isómero verde	24	2,0	3,640934	1.014	1.123	1,64
	24	2,2	3,543986	987	1.096	1,62
	24	2,4	3,493716	978	1.082	1,61
	24	2,0	0,100671	45	192	0,48
	24	2,2	0,067114	30	177	0,46
	24	2,4	0,049217	22	169	0,45

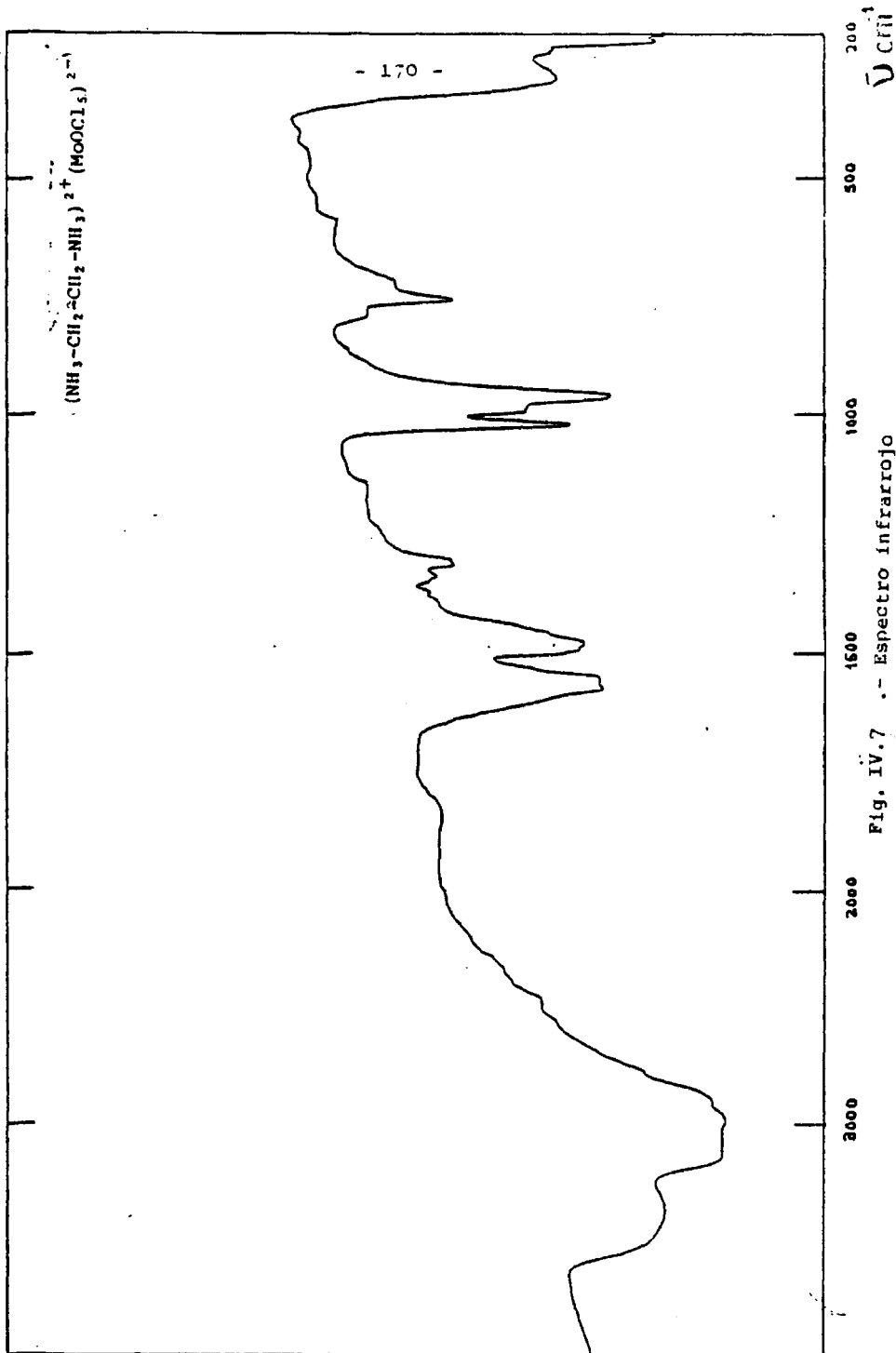


Fig. IV.7 .- Espectro infrarrojo

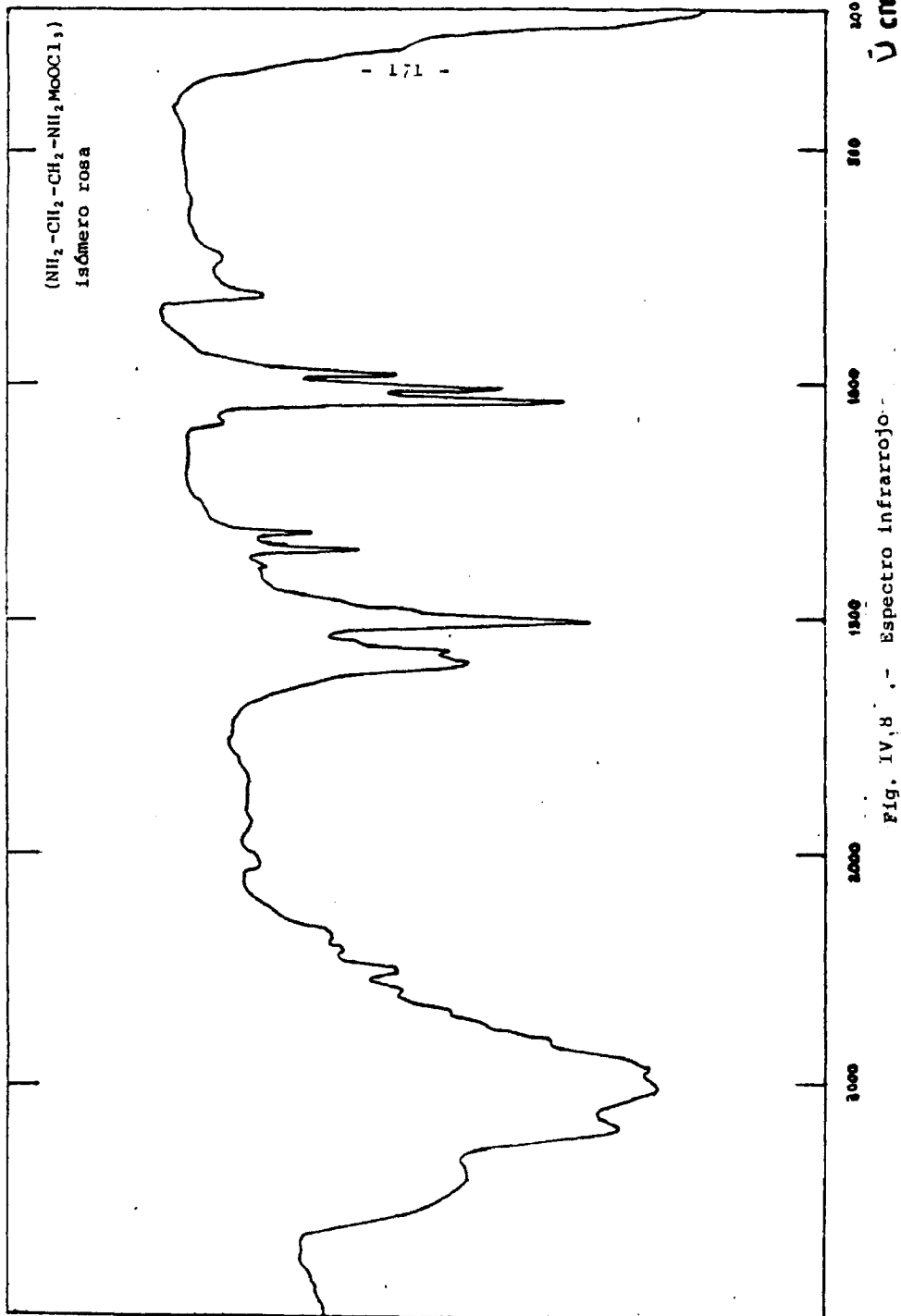
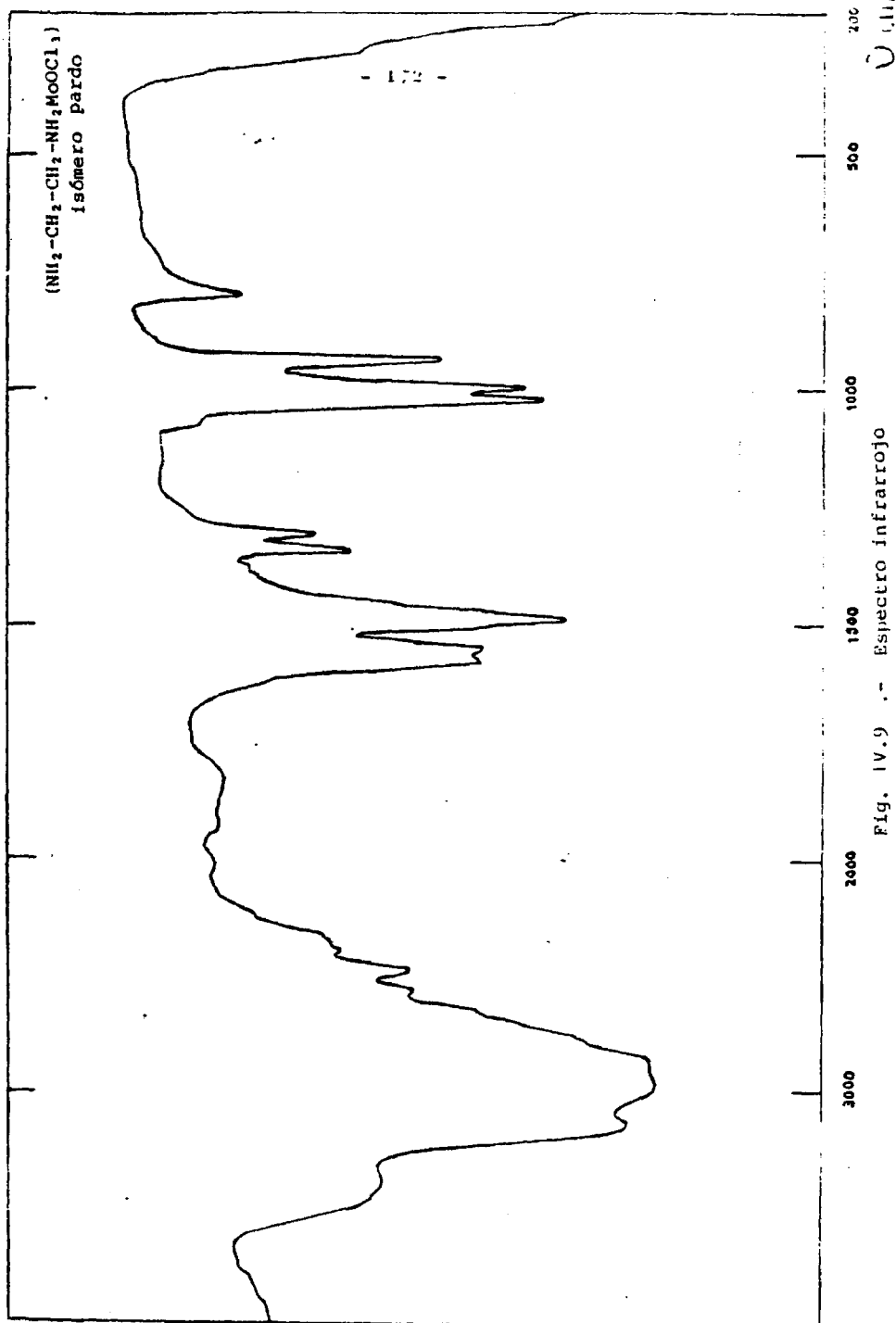


Fig. IV.8 .- Espectro infrarrojo.



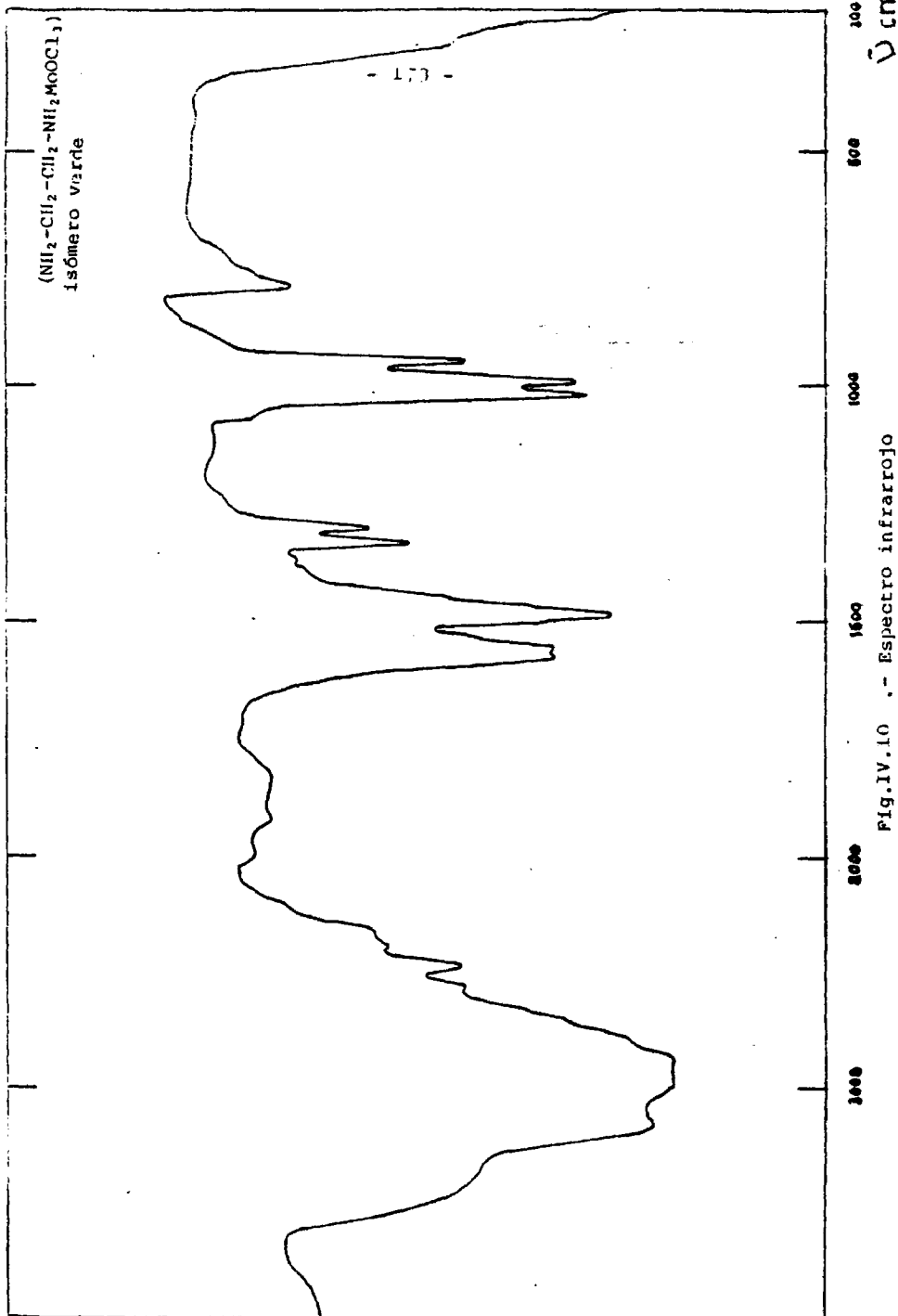
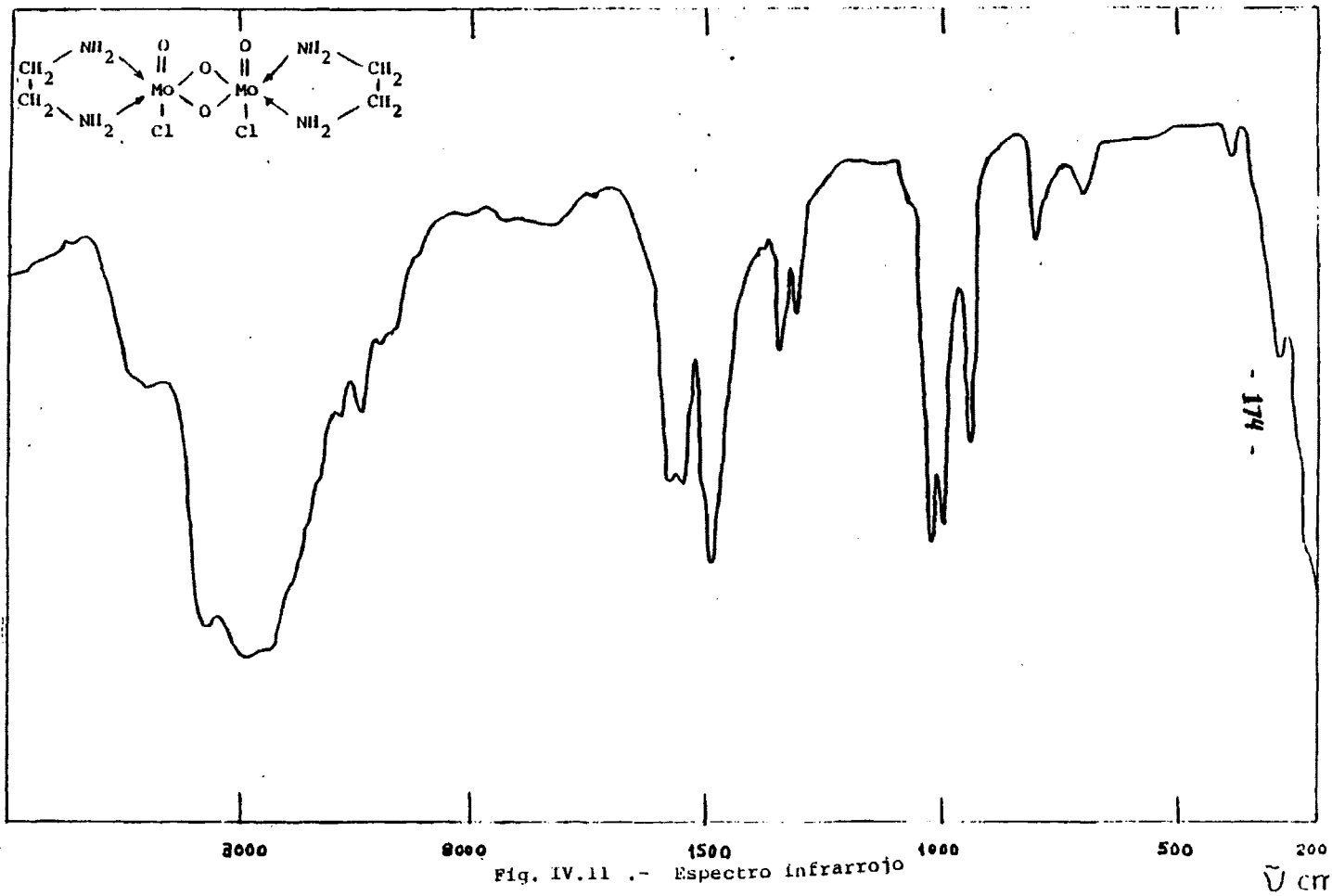


Fig.IV.10 .- Espectro infrarrojo



Clorhidrato de etilendiamina

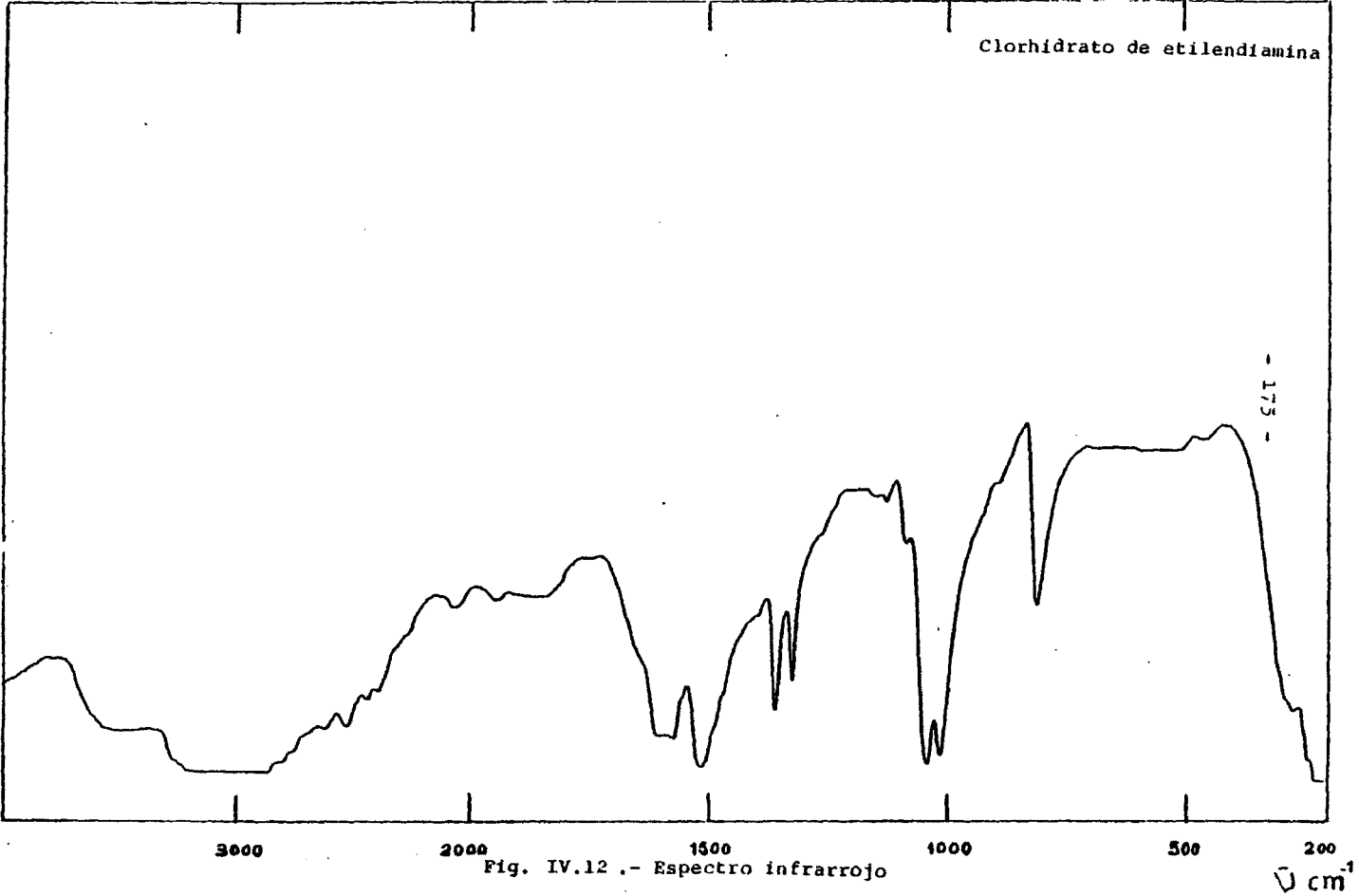
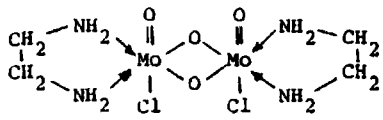


Fig. IV.12 .- Espectro infrarrojo

TABLA IV.3 - Espectros Infrarrojos

Fórmula	$\nu_{\text{g}} \text{ M=O}$	$\nu \text{ Mo-Op}$	Mo-Cl	Mo-N	$\nu_{\text{a}} (\text{N-H})$	$\Delta \nu_{\text{a}} (\text{N-H})$	$\delta (\text{N-H})$
$\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3 (\text{MoOCl}_5)^{2-}$ Cl <sup>-</sup> etilendiamina	965		310		3.090 2.950	140	1.576
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{ MoOCl}_3$ Isómero rosa	970		308	330			
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{ MoOCl}_3$ Isómero pardo	965		315	328			
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{ MoOCl}_3$ Isómero verde	968		310	325			
	$\nu_{\text{a}}$ 972 $\nu_{\text{g}}$ 950	$\nu_{\text{a}}$ 730 $\nu_{\text{g}}$ 460	318	334			

#### IV.5. ESPECTROS ELECTRONICOS.

Los espectros electrónicos se han realizado en disoluciones de los complejos en HCl 12M, DMSO y H<sub>2</sub>O. Las asignaciones de las bandas y las frecuencias a las que aparecen, se muestran en la tabla IV.4. Los espectros obtenidos, se representan en las figuras IV.13. a IV.17:

#### IV.6. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO.

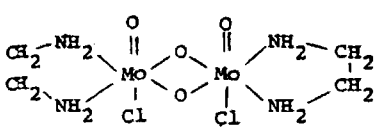
Las curvas térmicas registradas, se muestran en las figs. IV.18 a IV.22 y los procesos encontrados y las pérdidas obtenidas, se dan en la tabla IV.5.

#### DISCUSION DE RESULTADOS.

Al tratar el Mo(V) en forma de MoO(OH)<sub>3</sub> o de MoCl<sub>5</sub> a pH ácido con HCl 12M, y el clorhidrato de etilendiamina, se obtiene la sal de Mo(V) derivada del anión molecular MoOCl<sub>5</sub><sup>2-</sup> de fórmula (MoOCl<sub>5</sub>)(en H<sub>2</sub>). A partir de ésta, se obtienen tres complejos isómeros de estequiometría 1:1 y fórmula MoOCl<sub>3</sub>en y un complejo dímero con puente dioxo de estequiometría 1:1 y formulación Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> en<sub>2</sub>.

El compuesto salino de estequiometría 1:1 y fórmula asignada (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)(MoOCl<sub>5</sub>) a partir de los análisis realizados, presenta un valor de su momento magnético de 1,70 MB según las medidas de susceptibilidades magnéticas. efectuadas, lo que corresponde a un electrón desapareado (d<sup>1</sup>) y por lo tanto se le puede asignar una estructura monómera de Mo(V).

TABLA IV.4 - Espectros electrónicos

Fórmula	$\lambda$ nm	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$	Asignación
$(\text{MoOCl}_5)$ (etilendiamina $\text{H}_2$ )	710	14.084	25	${}^2B_2 + {}^2E(I)$
	450	22.222	39	${}^2B_2 + {}^2B_1$
	350	28.571	887	${}^2B_2 + {}^2E(II)$
	308	32.467	6.541	${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$
	235	42.553	8.253	${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$
	205	48.780	12.166	${}^2B_2 + {}^2E(III)$
$(\text{MoCl}_3)$ (etilendiamina) Isómero rosa	709	14.104	28	${}^2B_2 + {}^2E(I)$
	410	24.390	46	${}^2B_2 + {}^2B_1$
	308	32.467	6.380	${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$
	280	35.714	9.770	${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$
	204	49.019	12.998	${}^2B_2 + {}^2E(III)$
$(\text{MoOCl}_3)$ (etilendiamina) Isómero pardo	710	14.084	25	${}^2B_2 + {}^2E(I)$
	420	23.809	94	${}^2B_2 + {}^2B_1$
	309	32.895	8.723	${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$
	285	35.088	14.785	${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$
	202	48.076	15.300	${}^2B_2 + {}^2E(III)$
$(\text{MoCl}_3)$ (etilendiamina) Isómero verde	708	14.124	28	${}^2B_2 + {}^2E(I)$
	415	24.096	42	${}^2B_2 + {}^2B_1$
	308	32.467	6.342	${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$
	285	35.088	9.853	${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$
	212	47.169	13.427	${}^2B_2 + {}^2E(III)$
	710	14.084	24	${}^2B_2 + {}^2E(I)$
	417	23.980	115	${}^2B_2 + {}^2B_1$
	308	32.467	5.119	${}^2B_2 + {}^2B_2(I)$
	278	35.971	8.207	${}^2B_2 + {}^2B_2(II)$
	203	49.261	14.980	${}^2B_2 + {}^2E(III)$

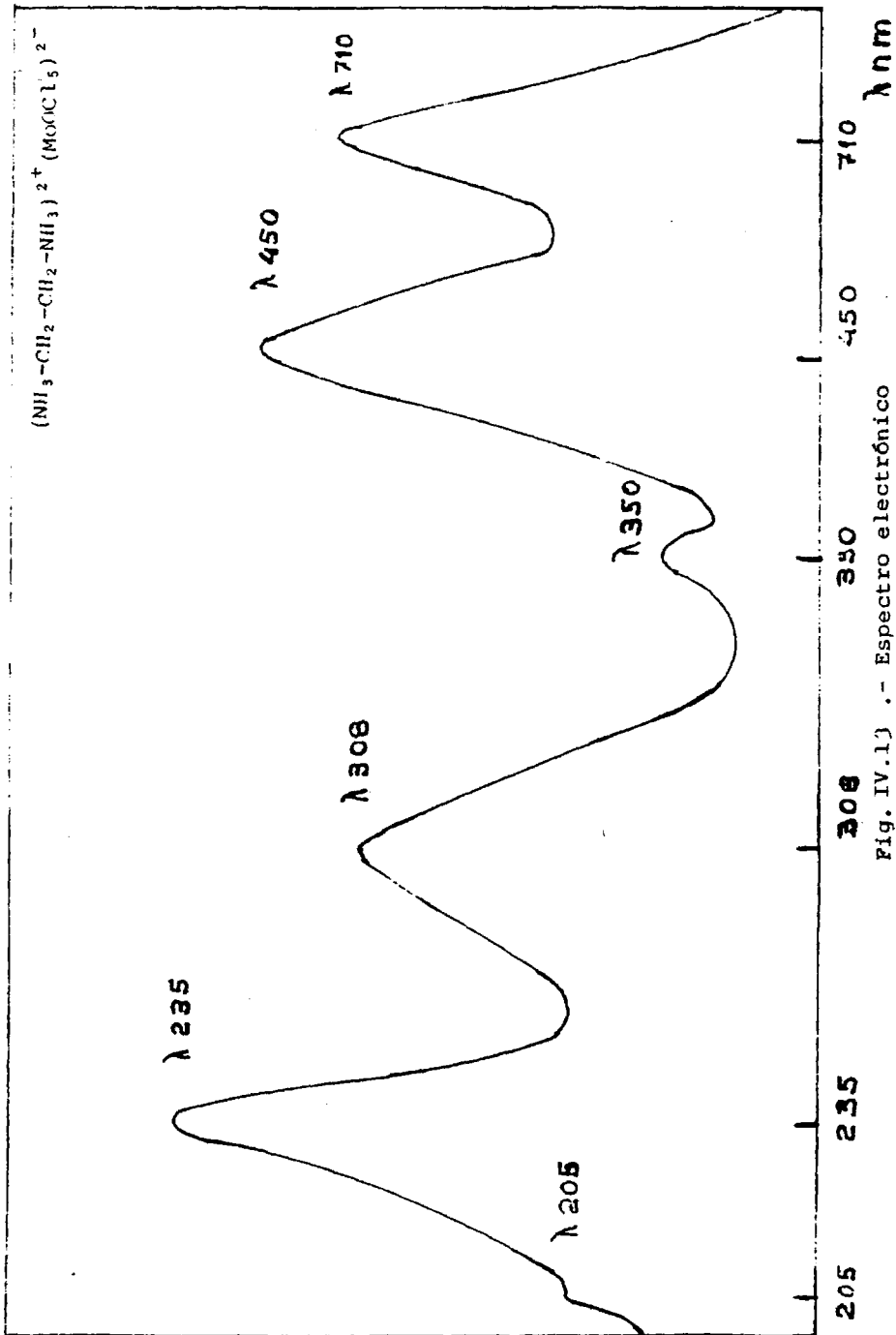
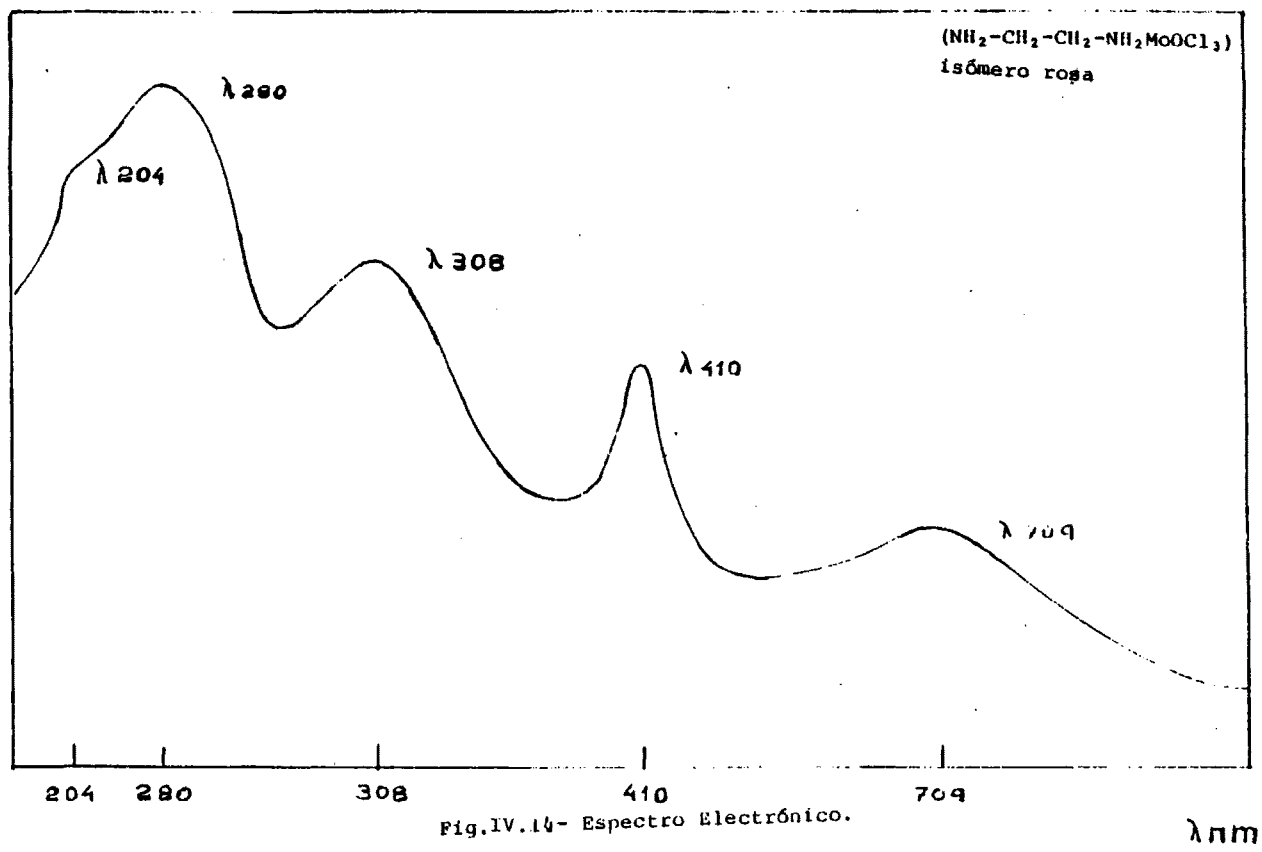


Fig. IV.13 .- Espectro electrónico



(NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>MoOCl<sub>3</sub>)  
isómero pardo

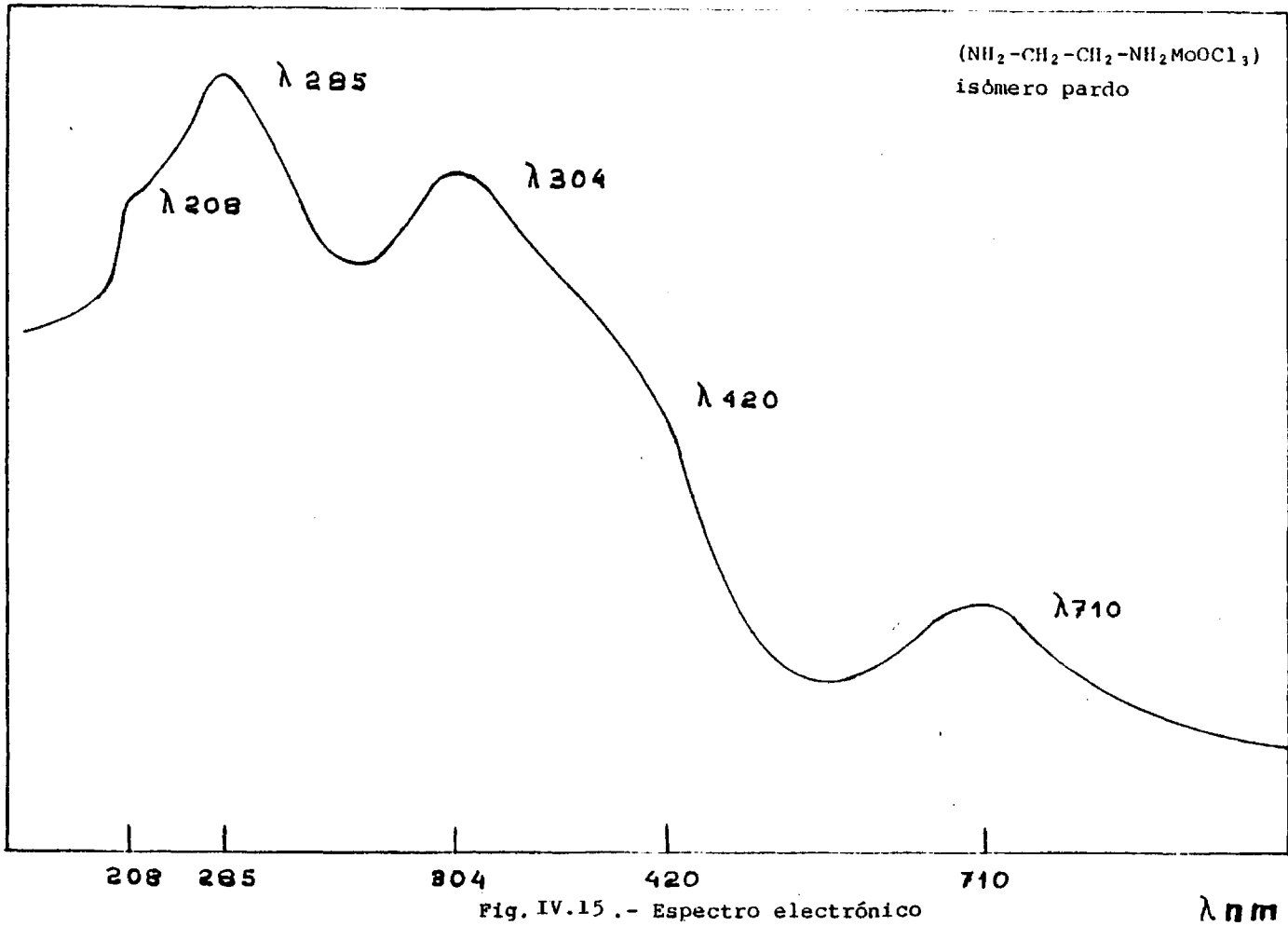


Fig. IV.15 .- Espectro electrónico

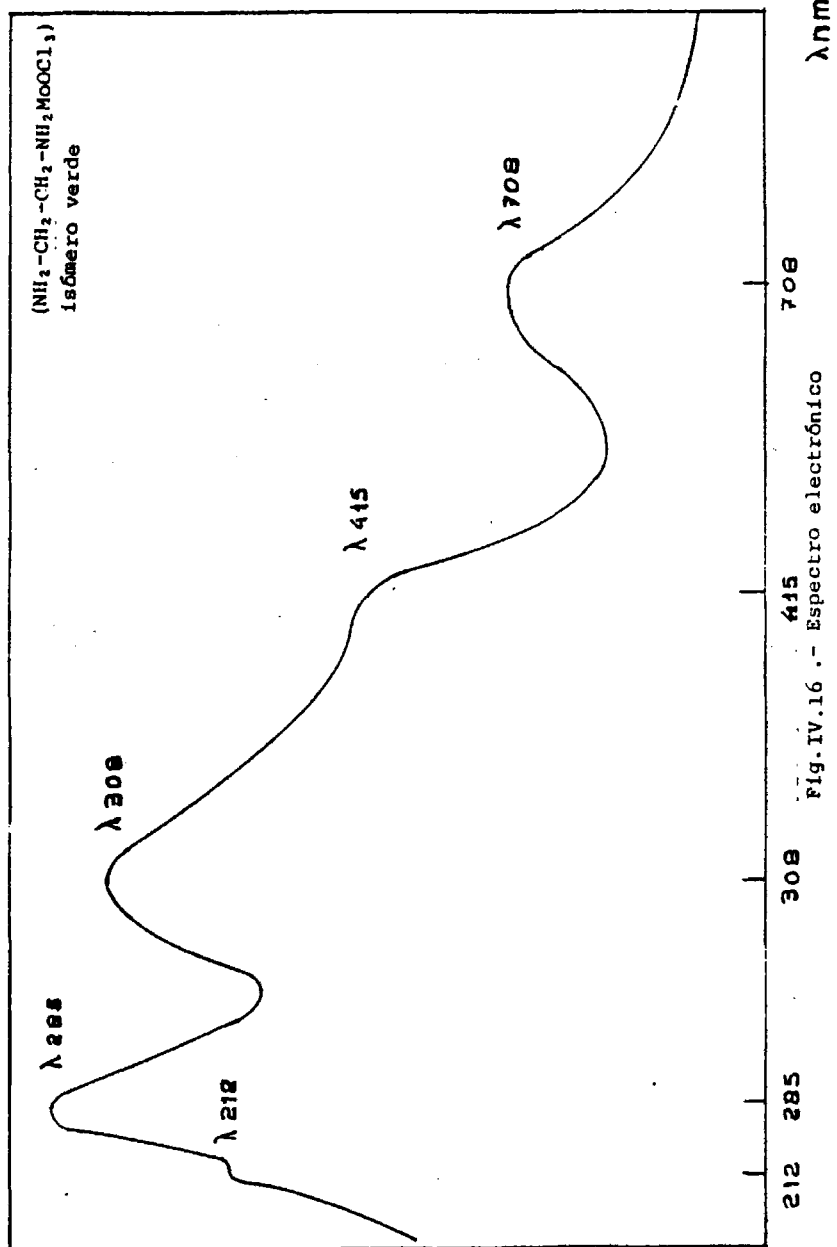
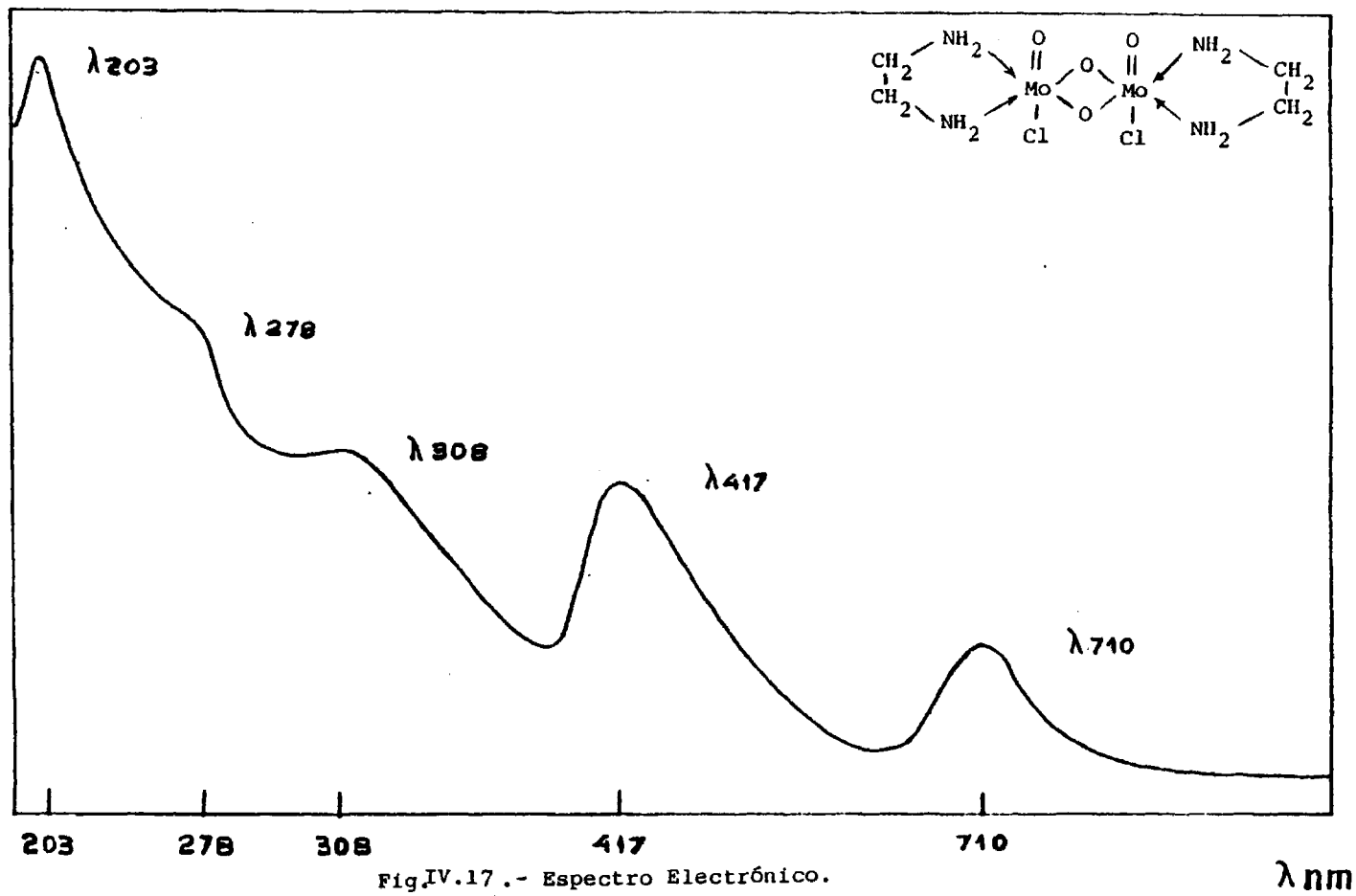
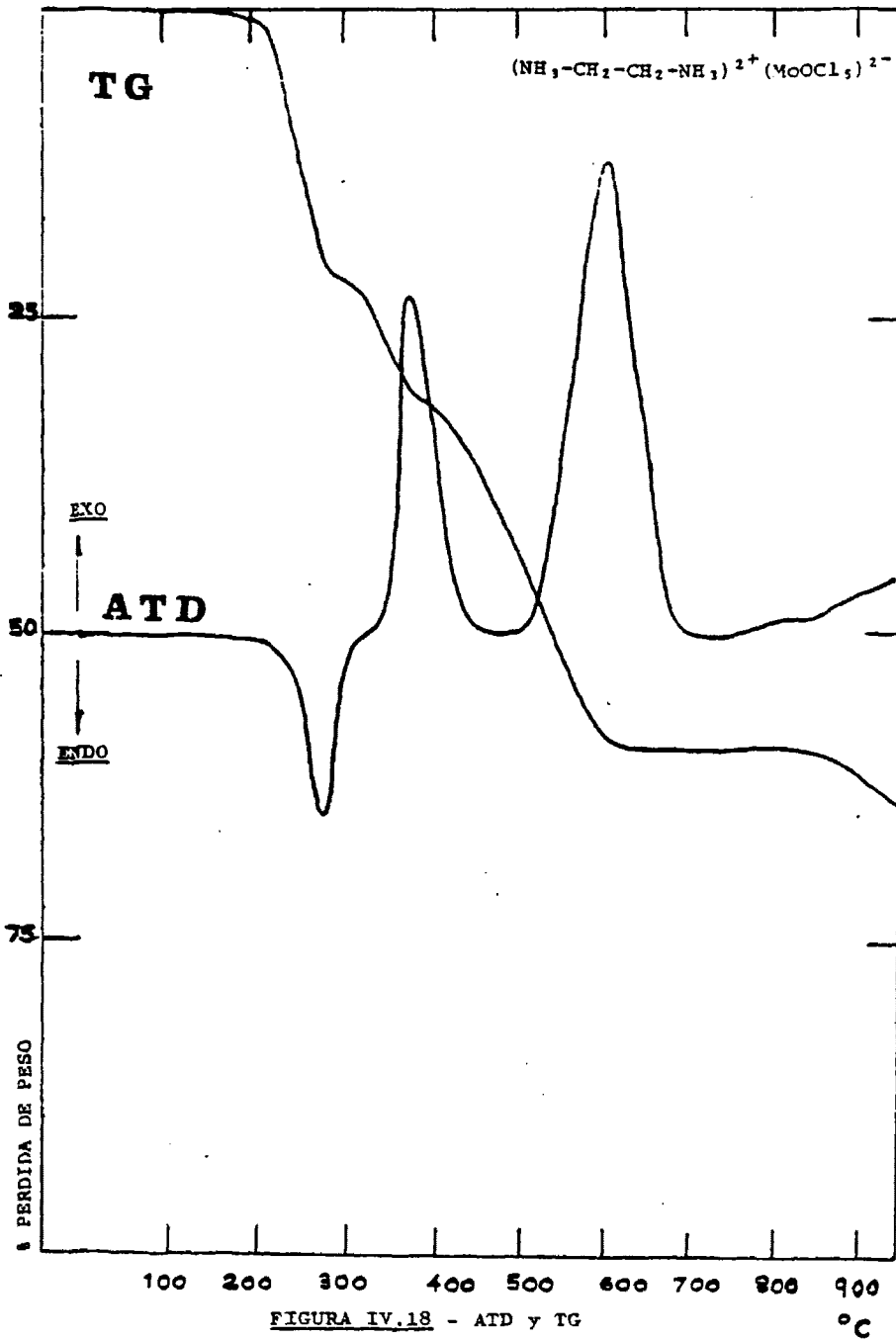
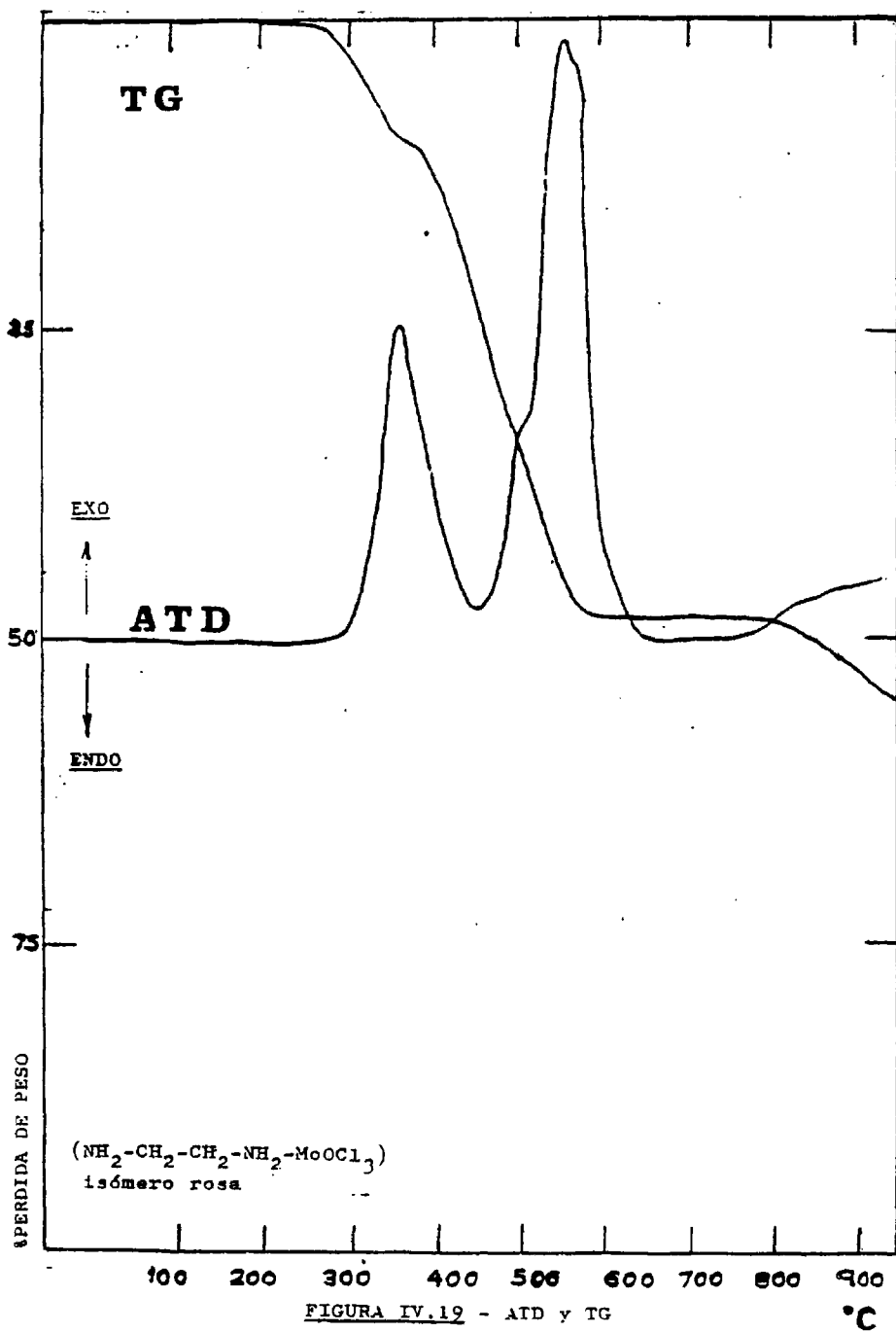
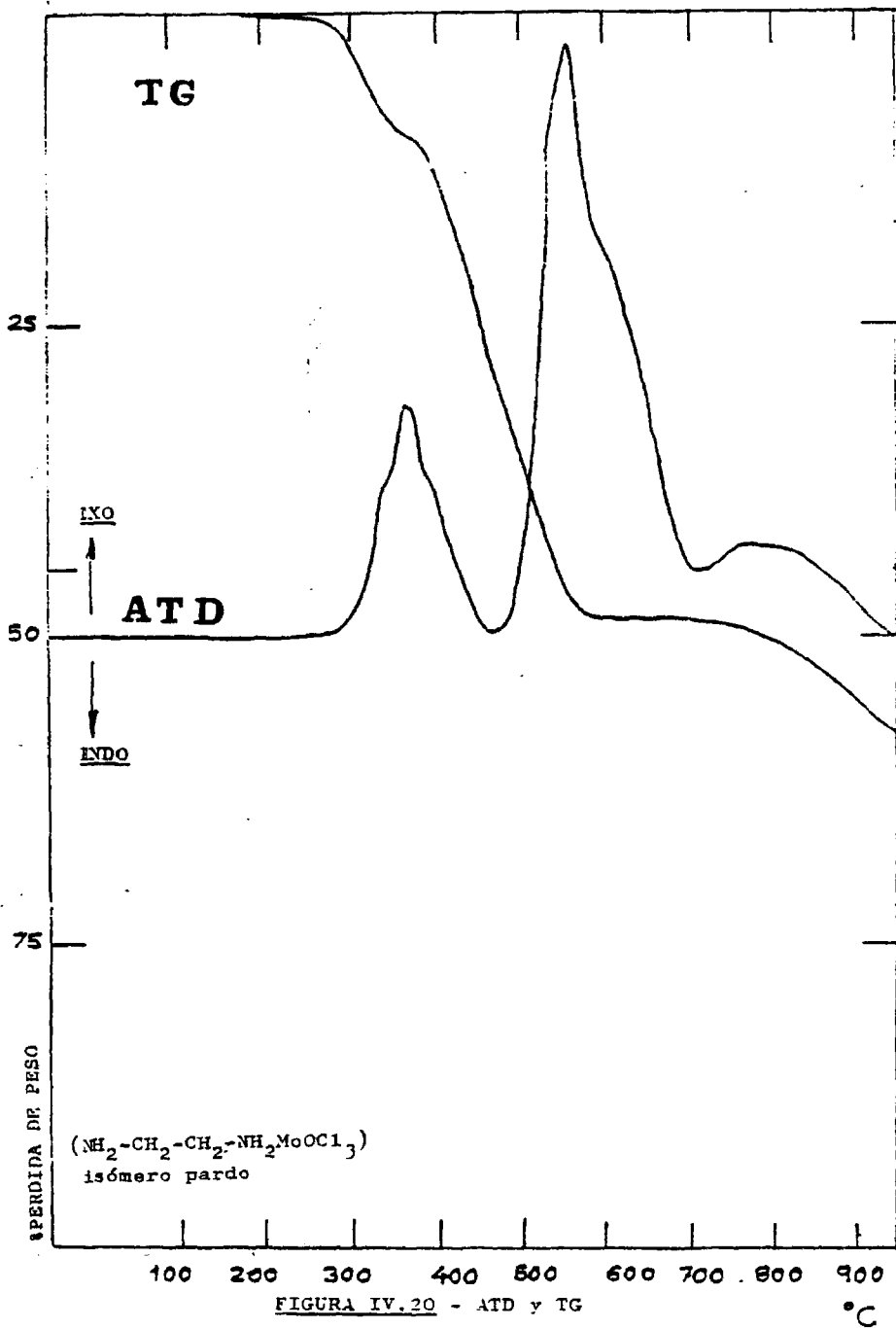


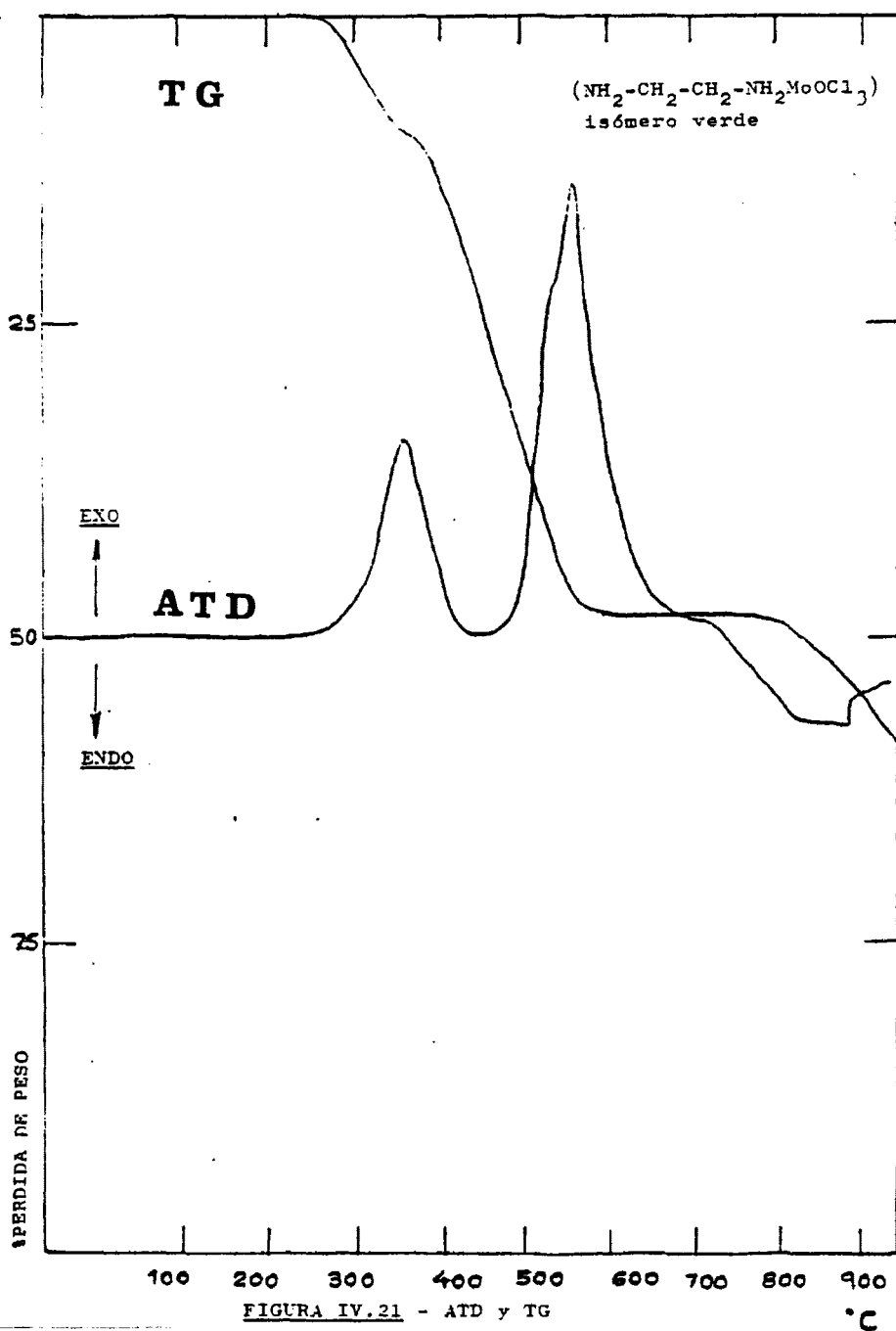
Fig. IV.16 .- Espectro electrónico











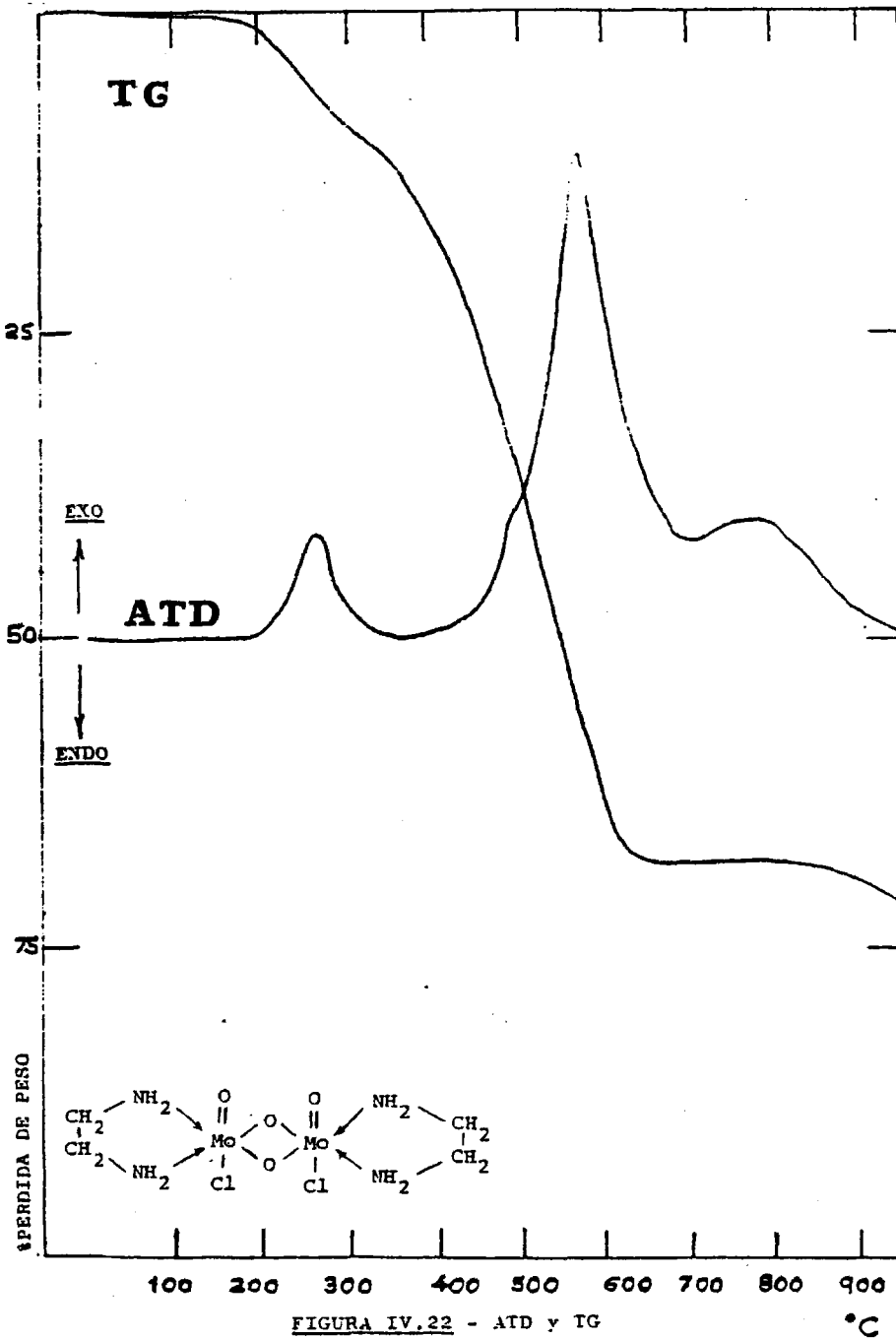


TABLA IV.5

Fórmula	Temperatura	Proceso	$\Delta P/P$ % teórico	$\Delta P/P$ % práctico	Fase identificada
$(\text{MoOCl}_5)(\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3)$	190-270	Endotérmico	20,76	20,84	$\text{MoOCl}_3 \cdot (\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$
	275-365	Exotérmico	31,01	31,00	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	375-570	Exotérmico	59,03	59,00	$\text{MoO}_3$
$\text{MoOCl}_3 \cdot \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	275-365	Exotérmico	9,34	9,46	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	370-560	Exotérmico	48,29	48,15	$\text{MoO}_3$
$\text{MoOCl}_3 - \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	275-360	Exotérmico	9,34	9,32	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	370-555	Exotérmico	48,29	48,34	$\text{MoO}_3$
$\text{MoOCl}_3 \cdot \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	280-375	Exotérmico	9,34	9,28	$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$
	380-565	Exotérmico	48,29	48,31	$\text{MoO}_3$
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$	180-585	Exotérmico	67,79	67,68	$\text{MoO}_3$

El espectro infrarrojo de este compuesto presenta una banda muy intensa a  $965\text{ cm}^{-1}$ , que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace Mo=O.

La banda que se manifiesta a una frecuencia de  $310\text{ cm}^{-1}$ , la asignamos a la vibración de tensión del enlace Mo-Cl.

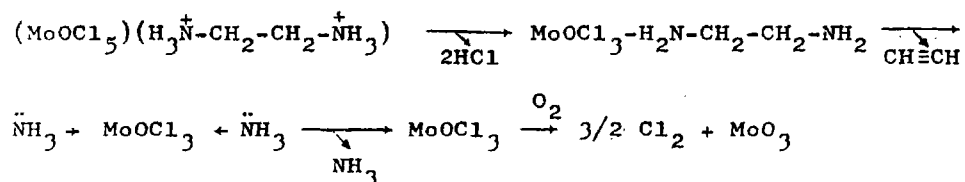
La banda que aparece en el espectro I.R. a una frecuencia de  $3.090\text{ cm}^{-1}$ , la atribuimos a la vibración de tensión del enlace N-H y aparece desplazada a mayor frecuencia que en el caso del clorhidrato de la etilendiamina ( $2.950\text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento de  $140\text{ cm}^{-1}$ , nos indica la formación de un enlace de hidrógeno (N-H---Cl). La vibración de flexión del enlace N-H, origina una banda que aparece a una frecuencia de  $1.576\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro electrónico en la zona visible se registran dos bandas a 710 y 450 nm que atribuimos a transiciones del tipo  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ , respectivamente. En zona ultravioleta aparecen cuatro bandas a 350, 308, 235 y 205 nm. Las tres primeras las atribuimos a transiciones de transferencia de carga del ligando al metal de los tipos  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(I)$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$  mientras que la última a 205 nm es debida a una transición intraligando  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(III)$ .

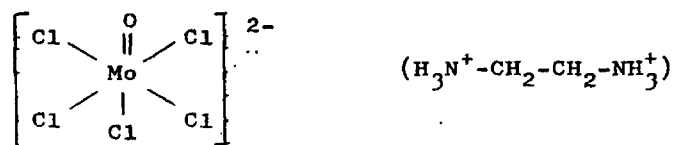
Las bandas obtenidas en el espectro electrónico para el complejo obtenido, concuerdan con las encontradas por Gray

y Hare<sup>(2)</sup> para una estructura octaédrica distorsionada del anión molecular  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ .

En el ADT y TG del complejo, se observan dos procesos endotérmicos consecutivos entre 170 y 260 °C, que corresponden a la pérdida de dos moléculas de HCl. A temperaturas superiores se produce la combustión del complejo para formar  $\text{MoO}_3$  a 570 °C. Los procesos observados son los siguientes:



La fórmula que asignamos a este compuesto y que concuerda con los datos analíticos encontrados es la siguiente:



Los complejos monómeros de estequiometría 1:1 y fórmula asignada  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{MoOCl}_3)$  isómero rosa, pardo y verde presentan unos valores de sus momentos magnéticos de 1,70, 1,72 y 1,64 MB, respectivamente, valores que corresponden a un electrón desapareado y por lo tanto se les pueden asignar unas estructuras monómeras de Mo(V).

El espectro I.R. del complejo de fórmula  $(C_2N_2H_8)$   $(MoOCl_3)$  isómero rosa, presenta una banda que atribuimos a la vibración de tensión simétrica del enlace  $Mo=O$  a una frecuencia de  $970\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto de idéntica fórmula y color pardo, presenta dicha banda a una frecuencia de  $965\text{ cm}^{-1}$  y el complejo de la misma fórmula que los anteriores isómero verde, la presenta a una frecuencia  $968\text{ cm}^{-1}$ .

En el complejo de fórmula  $(MoOCl_3)(C_2N_2H_8)$  isómero rosa se manifiesta una banda a una frecuencia de  $308\text{ cm}^{-1}$  que la asignamos a la vibración de tensión del enlace  $Mo-Cl$ . En el compuesto de su misma fórmula isómero pardo, dicha banda se manifiesta a una frecuencia de  $315\text{ cm}^{-1}$ , y en el compuesto de misma fórmula isómero verde a  $310\text{ cm}^{-1}$ .

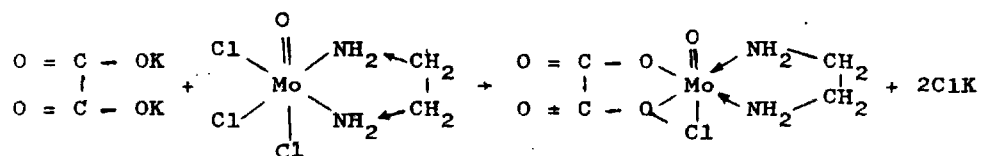
La banda que se manifiesta a una frecuencia de  $330\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto  $(MoOCl_3)(C_2N_2H_8)$  isómero rosa, la atribuimos a la vibración de tensión del enlace  $Mo-N$ . Dicha banda aparece a una frecuencia de  $328$  y  $325\text{ cm}^{-1}$  para los compuestos de idéntica fórmula que el anterior isómero pardo y verde, respectivamente.

En el espectro electrónico del compuesto de fórmula  $(MoOCl_3)(C_2N_2H_{10})$  isómero rosa, en zona visible se manifiestan las bandas a  $709$  y  $410\text{ nm}$  que atribuimos a transiciones del tipo  $d-d$   ${}^2B_2 + {}^2E(I)$  y  ${}^2B_2 + {}^2B_1$ , respectivamente. En los compuestos de fórmula idéntica al anterior isómero pardo y verde, dichas bandas se manifiestan a  $710$  y  $420\text{ nm}$  y  $708$  y

415 nm respectivamente.

En zona ultravioleta, el compuesto de fórmula  $\text{MoOCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)$  isómero rosa, da tres bandas a 308, 280 y 204 nm que las asignamos a transiciones del tipo  ${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_2(\text{I})$ ,  ${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{B}_2(\text{II})$  y  ${}^2\text{B}_2 + {}^2\text{E}(\text{III})$  respectivamente, correspondiendo las dos primeras de ellas a unas transiciones de transferencia de carga y la tercera a una transición intraligando. En los compuestos de igual fórmula que el anterior, de color pardo y verde, dichas bandas aparecen a longitudes de onda similares. La banda que el compuesto salino  $(\text{MoOCl}_5)(\text{en H}_2\text{O})$  aparecía a 350 nm, en estos tres complejos no se observa debido quizás a una distorsión mayor del octaédro originada al sustituir los dos átomos de cloro por la diamina.

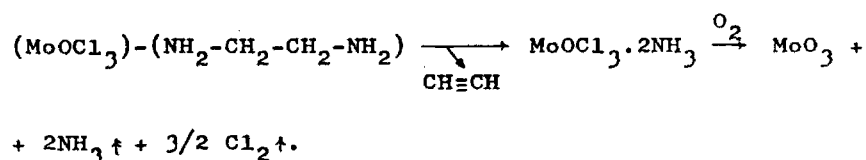
Por otro lado, el compuesto de color rosa se disuelve en una disolución de oxalato potásico, mientras que el isómero verde no se disuelve y el pardo se disuelve parcialmente. La reacción que se produce puede ser:



y por tanto podemos asignar una estructura cis para el isómero rosa, una estructura trans para el isómero verde, y mezcla de ambas para el isómero pardo.

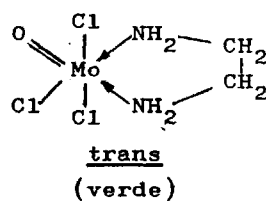
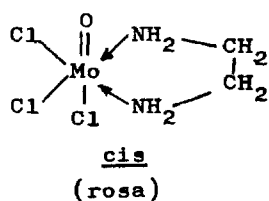
En el DTA y TG de los 3 isómeros, se observa la oxida-

ción de los complejos para formar el  $\text{MoO}_3$  a una temperatura de aproximadamente  $550^\circ\text{C}$ . Las reacciones observadas son las siguientes:



Los resultados de los análisis están en concordancia con las fórmulas asignadas.

Atendiendo a todos los datos expuestos, hemos asignado a los compuestos isómeros la fórmula:



Por la hidrólisis del compuesto salino  $(\text{MoOCl}_5)(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})$  hemos obtenido el complejo dímero de estequiometría 1:1 con puente dioxo y al cual asignamos una fórmula  $(\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2)(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)$ .

Este compuesto presenta un valor de su momento magnético de 0,48 MB valor muy bajo para que corresponda a un electrón desapareado, por lo cual le asignamos una estructura dímera de  $\text{Mo(V)}$  con acoplamiento de spines a través de los átomos de oxígeno puente, tal como ocurre en otros compuestos de  $\text{Mo(V)}$  con enlace puente  $\text{Mo-O-Mo}$ , o bien por la formación

de un enlace directo metal metal, favorecido por el ángulo del puente.

El espectro infrarrojo de este compuesto presenta una banda muy intensa a una frecuencia de  $972 \text{ cm}^{-1}$  y que atribuimos a la vibración de tensión antisimétrica del enlace Mo=O. La vibración de tensión simétrica de dicho enlace Mo=O, da lugar a una banda a  $950 \text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas que se manifiestan a unas frecuencias de  $334$  y  $318 \text{ cm}^{-1}$ , las atribuimos a las vibraciones de tensión del enlace Mo-N y Mo-Cl respectivamente.

Las bandas que se manifiestan a las frecuencias  $730$  y  $460 \text{ cm}^{-1}$ , las atribuimos a las vibraciones de tensión del enlace Mo-O-Mo, como sucede a otros compuestos estudiados en nuestro departamento con puente dioxo<sup>(42)</sup>. La primera de ellas a  $730 \text{ cm}^{-1}$  la asignamos a la vibración de tensión asimétrica de dicho enlace, correspondiendo la segunda a  $460 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión simétrica.

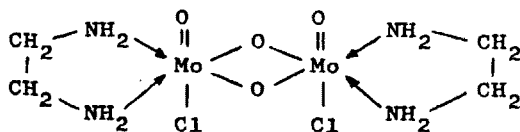
En el espectro electrónico del complejo de fórmula  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2)$  en zona visible aparecen dos bandas a  $710$  y  $417 \text{ nm}$  que atribuimos a transiciones del tipo d-d  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$  y  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ , respectivamente. En zona ultravioleta aparecen 3 bandas a  $305$ ,  $278$  y  $203 \text{ nm}$ , que atribuimos a transiciones del tipo  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_2(\text{I})$ ,  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_2(\text{II})$  y  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{III})$ , respectivamente, correspondiendo las dos primeras de ellas a unas

transiciones de transferencia de carga del ligando al metal, y la tercera a una transición intraligando. Este compuesto, al igual que los tres isómeros no dan la banda que en el compuesto salino  $(C_2N_2H_{10})(MoOCl_5)$  aparecía a 350.

En zona ultravioleta se observan bandas que corresponden a transiciones debidas a transferencias de carga del ligando al metal.

El ATD y TG realizado, muestra una descomposición térmica continua desde 180 °C hasta 585 °C, temperatura a la cual se forma, el óxido de Molibdeno (VI),  $MoO_3$ .

La fórmula que hemos asignado a este compuesto y que concuerda con los datos analíticos es la siguiente:



CONCLUSIONES

### CONCLUSIONES

PRIMERA.- Se han puesto a punto técnicas originales para la obtención de complejos derivados del anión molecular oxopentacloromolibdato  $(\text{MoOCl}_5^-)$  con las aminas siguientes:

Primarias: etil, n-propil, i-propil, n-butil, octil, anilina, orto-toluidina, meta-toluidina, para-toluidina y ciclohexil.

Secundarias y terciarias: di n-propil, di-isopropil y tri-etil.

Los resultados analíticos concuerdan con la fórmula asignada a estos complejos  $(\text{MoOCl}_5)(\text{LLH})_2$ .

Se ha realizado el estudio de los compuestos obtenidos por medidas de las susceptibilidades magnéticas, espectroscopia visible y ultravioleta, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.

SEGUNDA.- Todos los compuestos sintetizados presentan un valor del momento magnético de 1,70 MB aproximadamente. Dicho valor corresponde a un electrón desapareado ( $d^1$ ) de molibdeno (V).

TERCERA.- Se han obtenido los clorhidratos de las aminas mencionadas en el punto 1°. En sus espectros I.R., la banda correspondiente a la tensión del enlace (N-H) aparece a  $2950-3100 \text{ cm}^{-1}$  y la flexión de dicho en-

lace a  $1550-1620\text{ cm}^{-1}$ . En los espectros I.R. de los oxopentacloromolibdatos de dichas aminas, la banda de tensión del enlace (N-H) aparece a  $2960-3180\text{ cm}^{-1}$  y la de flexión a  $1550-1620\text{ cm}^{-1}$ . Vemos por tanto, que si bien la banda de flexión no sufre apenas variación al formarse el complejo, la banda de tensión aparece desplazada a frecuencias mayores.

Este desplazamiento, pone de manifiesto la formación de un enlace de hidrógeno entre el anión  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  y la amina protonada, y que esa unión resulta más intensa en el caso de las aminas primarias que para las aminas secundarias y terciarias, lo que se deduce por la intensidad del desplazamiento de la banda de tensión N-H.

CUARTA. - Los espectros infrarrojos, muestran una banda muy intensa en la región de  $980\text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración de tensión asimétrica del enlace Mo=O.

El enlace de hidrógeno que se establece entre el anión molecular  $\text{MoOCl}_5^-$  y la amina protonada, no debe ejercer influencia en la vibración de tensión del enlace Mo=O ya que ésta no experimenta apenas modificaciones con el tipo de amina utilizada, mientras que por el contrario, produce modificaciones en la intensidad del enlace de hidrógeno, como se ha visto en el apartado anterior.

QUINTA. - Una banda que aparece en los espectros I.R. a  $325-350\text{ cm}^{-1}$  la asignamos a la tensión del enlace  $\text{MoCl}^-$ ,

la cual no experimenta grandes desplazamientos al variar el tipo de amina.

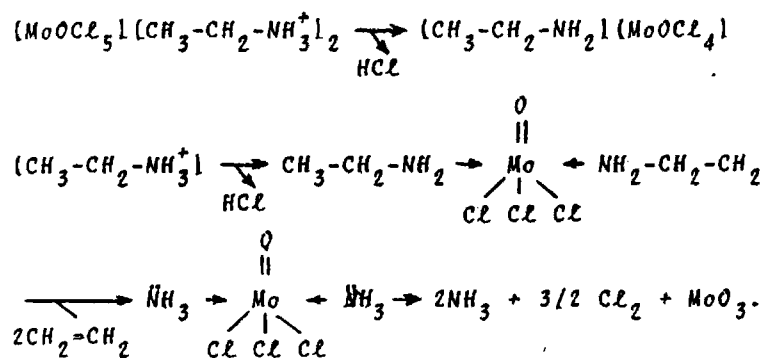
SEXTA.- Los espectros electrónicos de los compuestos obtenidos, muestran seis bandas a 14000, 23000, 28000, 32000, 42000 y 48000  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. Las dos primeras en zona visible las atribuimos a las transiciones d-d  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ . Las tres siguientes, en zona ultravioleta, corresponden a transiciones de transferencia de carga del ligando al metal de los tipos  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(II)$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2(III)$ . La última banda, a 48000  $\text{cm}^{-1}$ , puede ser debida a una transición interligando  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(III)$ .

Estas asignaciones, concuerdan con las dadas por Gray y Hare para una estructura octaédrica distorsionada del anión molecular  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ , lo cual demuestra que no se producen modificaciones apreciables en la estructura de este anión al formarse las combinaciones con las aminas protonadas y a pesar de existir un enlace de hidrógeno entre ambos, lo cual no altera al menos apreciablemente la simetría del anión  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ . Buena prueba de ello es que las bandas de los espectros electrónicos se observan a frecuencias casi idénticas para todos los compuestos, que, sin embargo, muestran diferencias en la intensidad del enlace de hidrógeno.

SEPTIMA.- El análisis térmico diferencial y termogravimétrico pone de manifiesto dos procesos endotérmicos consecutivos entre 150 y 250°C, que corresponden a las pérdidas de dos moléculas de HCl, formándose el complejo  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{L}$ .

A temperaturas superiores, se forma el óxido de molibdeno (VI)  $\text{MoO}_3$ .

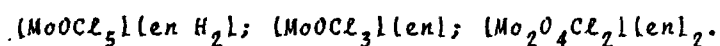
Las reacciones que ocurren, para el complejo con etilamina como ligando, son las siguientes:



OCTAVA. - Se han sintetizado compuestos dimeros con puente dioxo y monómeros de Mo(V) con etilendiamina.

Hemos realizado el estudio de la estructura molecular de los diferentes compuestos por medidas de susceptibilidades magnéticas, espectroscopia infrarroja, espectroscopia ultravioleta y análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

Los resultados analíticos, nos han permitido deducir que los complejos obtenidos responden a las siguientes fórmulas



De el complejo  $(\text{MoOCl}_3)_2(\text{en})$  hemos obtenido tres isómeros de colores: verde, rosa y pardo.

NOVENA. - Los compuestos monómeros de Mo(V) obtenidos

$(\text{MoOCl}_2)_2(\text{en H}_2)$  y  $\text{MoOCl}_3(\text{en})$ , presentan un valor de su momento magnético alrededor de 1,72 M.B. lo que corresponde a un electrón desapareado ( $d^1$ ).

Sin embargo, el complejo dímico, con puente dioxo obtenido, presenta un valor muy bajo de su momento magnético, que atribuimos a un acoplamiento de spines a través del átomo de oxígeno puente.

DECIMA. - Hemos encontrado en los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos, una banda muy intensa a aproximadamente  $970 \text{ cm}^{-1}$ , que atribuimos a la vibración de tensión antisimétrica del enlace Mo=O.

A pesar de la formación de un quelato por sustitución de dos átomos de cloro por el ligando bidentado, en los complejos de fórmula  $\text{MoOCl}_3(\text{en})$ , la banda debida al enlace Mo=O, no experimenta grandes variaciones.

ONCEAVA. - La formación del quelato, se pone de manifiesto en los complejos de fórmula  $\text{MoOCl}_3(\text{en})$  y en el complejo dímico  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{en})_2$ , por la aparición de una banda a  $335 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración de tensión del enlace Mo-N.

DOCEAVA. - En el espectro infrarrojo del compuesto dímero de fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{en})_2$ , aparecen dos bandas a 730 y 460  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración de tensión antisimétrica y simétrica respectivamente del enlace Mo-O-Mo puente, lo que nos confirma la existencia de una estructura dímera en la cual los átomos de Molibdeno se unen a través de dos átomos de oxígeno puente.

TRECEAVA. - Hemos comparado los espectros infrarrojos del compuesto salino  $[\text{MoOCl}_5](\text{en H}_2)$  y su respectivo clorhidrato en la zona 3000  $\text{cm}^{-1}$ , y se observa un desplazamiento de 140  $\text{cm}^{-1}$  para la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-H.

Este desplazamiento, nos indica la formación de un enlace de hidrógeno entre el ligando y el anión molecular  $\text{MoOCl}_5^-$  del tipo  $\text{N-H}^+ \dots \text{Cl}$ .

CATORCEAVA. - Los espectros electrónicos en zona visible muestran para todos los compuestos una banda a 14100  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, que atribuimos a una transición del tipo  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$  y otra banda en la zona de 23000-24000  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ , aplicando el diagrama de Balhausen Gray para una posible estructura octaédrica distorsionada.

El compuesto salino de fórmula  $[\text{MoOCl}_5](\text{en H}_2)$  presenta una banda a 28571  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{FF})$  para dicha estructura octaédrica.

El resto de los complejos, no presenta dicha banda. Este hecho puede ser debido a una distorsión en la estructura octaédrica, por la formación del quelato.

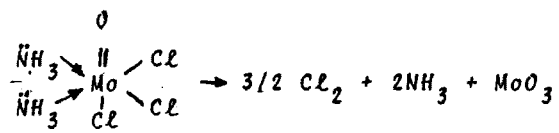
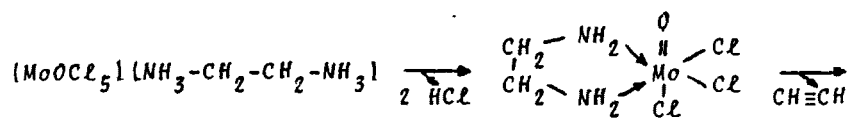
QUINCEAVA.- Al isómero de fórmula  $\text{MoOCl}_3[\text{en}]$  y color rosa, le atribuimos una estructura "cis", debido a su comportamiento químico en disolución de oxalato. Por el contrario, al isómero de color verde, le asignamos una estructura "trans".

El isómero de color pardo, presente propiedades de los dos isómeros anteriormente citados, lo cual pone de manifiesto que dicho isómero no es un compuesto diferente, sino que en realidad es una mezcla del isómero rosa y del isómero verde.

Debido a que estos complejos no son solubles en disolventes no polares como dioxano o tetracloruro de carbono, no ha sido posible realizar la medida de los momentos dipolares para confirmar estas estructuras asignadas.

DIECISEISAVA.- El DTA y T<sub>6</sub> de los complejos obtenidos con etilendiamina, muestra en todos los casos la formación de óxido de Mo(VI)  $\text{MoO}_3$  a 600°C aproximadamente.

Las reacciones que se producen para el complejo  $\text{[MoOCl}_5\text{] [NH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3\text{]}$  son las siguientes:



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) NEWTON, W.E.; CORBIN, J.L. y Mc. DONALD, J.W.; Jour. Chem. Soc. Dalton; 1.044 (1974).
- 2) GRAY, H.B. y HARE, C.R.; Inorg. Chem.; 1, 363 (1962).
- 3) BALHAUSEN, C.J. y GRAY, H.B. "Molecular Orbital Theory" W.A. Benjamin Inc. N.Y.; 16-22, 92-94; 123-128 (1965).
- 4) JAMES, R.H. y WANDLAW, W.; Jour. Chem. Soc.; 21-45 (1927).
- 5) WEILLARD, R.F. y FRIEDERER, M.; Ber.; 39, 4.042 (1906).
- 6) HARNES, S.M. y TYREE, S.Y.; Inorg. Chem.; 2, 568 (1963).
- 7) HARNES, S.M. y TYREE, S.Y.; Inorg. Chem.; 1, 122 (1962).
- 8) EDWARDS, D.A.; Jour. Inorg. Nucl. Chem.; 27, 303 (1965).
- 9) ALLEN, E.A.; BRISDON, B.J.; EDWARDS, D.A.; FOWLES, G.W.A. y WILLIAMS, R.G.; Jour. Chem. Soc.; 4.649 (1963).
- 10) BARRACLOUGH, C.G.; LEWIS, J. y NYHALM, R.S.; Jour. Chem. Soc.; 3.552 (1959).
- 11) PENCE, H.E. y SELBIN, J.; Jour. Inorg. Chem.; 2, 353 (1969).
- 12) SAHA, H.K. y HALDER, M.C.; Jour. Inorg. Nucl. Chem.; 33, 705 (1971).
- 13) MONTEQUI, R.; An. Real Soc. Esp. de Fis. y Quim.; 14, 542 (1916).

- 14) MONTEQUI, R.; An. Real Soc. Esp. de Fis. y Quím.; 28, 479 (1930).
- 15) MALATESTA, L.; Gazz, Chim. Ital.; 69, 408 (1939).
- 16) MALATESTA, L.; Gazz, Chim. Ital.; 69, 752 (1939).
- 17) BLAKE, H.B.; COTTON, F.A. y WOOD, J.S.; Jour. Amer. Chem. Soc.; 86, 3.024 (1964).
- 18) COTTON, F.A. y WING, R.M.; Inorg. Chem.; 4, 867 (1965).
- 19) COTTON, F.A.; HUNTER, D.L.; RICARD, L. y WEIS, R.; Coord. Chem.; 2, 259 (1974).
- 20) RICARD, L.; ESTIENNE, J.; KARAGIANNIDIS, P.; TOLEDANO, P.; FISCHER, J.; METSCHER, A. y WEISS, R.; Jour. Coord. Chem.; 3, 277 (1974).
- 21) DOADRIO, A.; DOADRIO VILLAREJO, A.L.; Comunicación presentada al 75 aniversario de la Real Sociedad de Fis. y Quím.; Octubre de 1978.
- 22) KAY, A. y MITCHELL, P.C.H.; Nature; 219, 267 (1968).
- 23) KONX, J.R. y PROUT, K.; Chem. Commun.; 1.227 (1968).
- 24) KNOX, J.R. y PROUT, K.; Crystallogr. B.; 25, 1.857 (1969).
- 25) HUANG, T.J. y HAIGHT, G.P.; Jour. Amer. Soc.; 92, 2.336 (1970).
- 26) MELBY, L.R.; Inorg. Chem.; 8, 349 (1969).

- 27) NEWTON, W.E.; CORBIN, J.L.; BRAVARD, D.C.; SEARLES, J.E.  
y Mc. DONALD, J.W.; Inorg. Chem.; 13, 5, 1.100 (1975).
- 28) RICARD, L.; MARTIN, C.; WIEST, R. y WEISS, R.; Inorg. Chem.  
14, 9, 2.300 (1975).
- 29) DOADRIO LOPEZ, A.; DOADRIO VILLAREJO, A.L.; LOZANO FERNAN-  
DEZ, R.; An. Real Soc. Esp. de Fis. y Quím.; 76, B,  
193 (1980).
- 30) LOZANO FERNANDEZ, R.; Tesis Doctoral; Madrid (1980).
- 31) MARTIN, J.M. y SPENCE, J.T.; Progress in Coordination Che-  
mistry, Ed. por Cais M. Elsevier; Amsterdam; 942  
(1968).
- 32) DAVISON, M.; EDELSTEIN, N.; HOLM, R.H. y MAK, A.M.; Jour  
Amer. Chem. Soc.; 86, 2.799 (1964).
- 33) MUTCHER, A. y MITCHELL, P.C.H.; Chem. Commun.; 176 (1976).
- 34) BROW, D.H. y Mc. PHERSON, J.; Inorg. Nucl. Chem.; 34,  
1.705 (1972).
- 35) MELBY, L.R.; Inorg. Chem.; 8, 1.539 (1969).
- 36) Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry  
Perkin-Elmer.
- 37) GOUY, L.G.; Comp. Rend.; 109, 935 (1889).
- 38) CURTIS, N.F.; Jour. Chem. Soc.; 3.147 (1961).
- 39) SELWOD, P.W.; "Magnet. Chemistry" Interscience N.Y.; 78-79  
(1956).