

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

**EL PROCEDIMIENTO SOL-GEL EN ALCOXIDOS DE
MOLIBDENO**

TESIS QUE PRESENTA:

✓ JUAN MENDEZ VIVAR

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
✓ DOCTOR EN CIENCIAS**

DICIEMBRE DE 1990 ✓

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

SINODALES

Dr. Jacobo Gómez Lara
Universidad Nacional Autónoma de México
Presidente

Dr. Enrique González Vergara
Universidad Autónoma de Puebla
Secretario

Dr. Antonio Campero Celis
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Vocal

Dra. Tessy Ma. López Goerne
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Vocal

Dr. Juan Padilla Noriega
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Vocal

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

Agradezco el apoyo económico del
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT) para la realización de esta tesis

AGRADECIMIENTOS

A Ilía López Goerne por el diseño de la portada

A Matthew P. Schubring por su valiosa colaboración en la traducción de los artículos

A mi amiga Tessy por su apoyo constante

A Leticia Herrera por su colaboración en la elaboración de Tablas

A todas las personas que en alguna forma contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis queridos padres

A la estrella más brillante de la
"Tierra de Cenizas"

A mis amigos, porque han dado a
mi vida un sentido tan especial

In hoc signo vinces
Constantino I

	pág.
INDICE	i
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCION	1
1. LOS ALCOXIDOS METALICOS	6
1.1 SINTESIS DE ALCOXIDOS METALICOS	7
1.2 PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCOXIDOS METALICOS	7
2. LOS COMPUESTOS DE MOLIBDENO	10
2.1 MOLIBDATOS SIMPLES	10
2.2 ISOPOLIACIDOS Y HETEROPOLIACIDOS	10
2.3 LA QUIMICA DEL MOLIBDENO(VI)	13
2.3.1 Propiedades espectroscópicas de los compuestos de molibdeno	18
a) Espectros electrónicos	24
b) Espectros de resonancia de spin electrónico (ESR)	28
3. METODOS DE SINTESIS DE ALCOXIDOS DE MOLIBDENO	33
3.1 METODO DE INTERACCION DIRECTA	33
3.2 METODO DE INTERCAMBIO DE ALCOHOLES	33
3.3 SINTESIS DE $\text{Mo}(\text{OMe})_6$ (Me: CH_3) MEDIANTE INTERCAMBIO DE LIGANTES	34
3.4 SINTESIS A PARTIR DE EtOK (Et: CH_3CH_2) Y MoCl_5	35

	pág.
4. PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1 SINTESIS DE ALCOXIDOS DE Mo A PARTIR DE MoOCl_4 Y MeOH	39
4.2 SINTESIS DE ALCOXIDOS DE Mo A PARTIR DE MoOCl_4 Y EtOH	40
4.3 SINTESIS DE ALCOXIDOS DE Mo A PARTIR DE MoOCl_4 Y nPrOH (nPr: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$)	41
 5. RESULTADOS DE LAS REACCIONES CON MeOH	 42
5.1 ANALISIS QUIMICO	43
5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	44
a) Espectroscopía IR de líquidos	44
b) Espectroscopía IR de los productos sólidos	48
5.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)	50
5.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis) EN SOLUCION	58
a) muestra sin hidrolizar	58
b) muestra hidrolizada	63
c) muestras hidrolizadas con diferentes cocientes molares $\text{nH}_2\text{O/nMo}$ (n: no. de moles)	66
5.5 REFLECTANCIA DIFUSA	68
5.6 ESTUDIO POR RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO (ESR)	73
a) Espectro ESR de MoOCl_4	73
b) Espectro ESR de muestras líquidas	75
c) Espectros ESR de muestras sólidas	82

	pág.
5.7 CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA	85
a) muestras líquidas	85
b) muestras hidrolizadas	90
6. RESULTADOS DE LAS REACCIONES CON ETANOL	92
6.1 ESPECTROSCOPIA IR	92
a) Espectroscopía IR de líquidos	92
b) Espectroscopía IR de los productos sólidos	95
6.2 TGA Y DTA	101
6.3 ESPECTROSCOPIA UV-Vis EN SOLUCION	107
a) muestra sin hidrolizar	107
b) muestra hidrolizada	110
c) muestras hidrolizadas con diferentes cocientes	
nH_2O/nMo	112
6.4 REFLECTANCIA DIFUSA	114
a) resultados de la variación de la cantidad de	
H_2O de hidrólisis	114
b) resultados obtenidos empleando catalizadores básicos	117
c) resultados obtenidos empleando catalizadores ácidos	119
d) muestras con tratamiento térmico	122

	pág.
7. RESULTADOS DE LAS REACCIONES CON nPrOH	126
7.1 ESPECTROSCOPIA IR	126
a) Espectroscopía IR de líquidos	126
b) Estudio IR de los productos sólidos	127
7.2 TGA y DTA	132
7.3 ESPECTROSCOPIA UV-Vis EN LIQUIDO	136
a) muestra sin hidrolizar	137
b) muestra hidrolizada	140
c) muestras hidrolizadas con diferentes cantidades de H ₂ O	140
7.4 REFLECTANCIA DIFUSA	144
a) muestra sin hidrolizar	144
b) muestras hidrolizadas y catalizadas	146
c) muestras con tratamiento térmico	148
7.5 ESTUDIO DE ESR	151
a) Espectro ESR de MoOCl ₄ en nPrOH	151
b) Espectros ESR de muestras líquidas	153
7.6 CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA	158
 8. DISCUSION GLOBAL DE RESULTADOS	 162
 CONCLUSIONES	 170
BIBLIOGRAFIA	173

	pág.
APENDICE I. Detalles de los reactivos empleados	179
APENDICE II. a) Propiedades del MoOCl_4	180
b) Propiedades de los alcoholes	182
APENDICE III. Instrumentación	184

RESUMEN

Se estudió la síntesis de alcóxidos de molibdeno mediante el procedimiento sol-gel. Las reacciones se realizaron entre MoOCl_4 (Pfaltz & Bauer) y los alcoholes metanol, etanol y n-propanol (recién destilados y secados) en atmósfera inerte (N_2). Se estudió el efecto de catalizadores ácidos y básicos en el proceso de hidrólisis. Las mezclas de reacción en solución fueron estudiadas mediante espectroscopía infrarroja (IR) ($4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) y UV-Vis ($12500\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$). Se encontró que el molibdeno se reduce fácilmente a Mo(V). Existen numerosas especies en esta etapa. Entre ellas se identificaron $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ y $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$. Los sólidos fueron caracterizados mediante análisis químico, espectroscopía (IR, UV-Vis, ESR), TGA y DTA. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 300°C , 600°C y 900°C , y se analizaron por difracción de rayos X. Se encontró que a 600°C se obtiene MoO_3 cristalino.

ABSTRACT

The synthesis of molybdenum alkoxides was studied via the sol-gel method. Reactions took place between MoOCl_4 (Pfaltz & Bauer) and recently dried and distilled methanol, ethanol and n-propanol in an inert atmosphere (N_2). The effect of acidic and basic catalysts in the hydrolysis was also studied. The solutions were examined by infrared spectroscopy (IR) (4000 – 300 cm^{-1}) and UV-Vis (12500 – 25000 cm^{-1}). It was found that molybdenum is easily reduced to Mo(V). Many species of Mo exist at this stage. Among them $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ and $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ were identified. Solid samples were analyzed by spectroscopy (IR, UV-Vis, and ESR), TGA and DTA. Thermal treatment was applied to the solids at 300°C , 600°C and 900°C , and the samples were determined by X-ray diffraction. Crystalline MoO_3 was obtained at 600°C .

1. INTRODUCCION

El procedimiento sol-gel es un método que ha atraído a partir de los últimos diez años la atención de diferentes campos: física, química e ingenierías. Se trata pues, de un campo multidisciplinario que podría catalogarse dentro de la ciencia de materiales.

En el proceso sol-gel se somete un alcóxido metálico a reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación. El precursor molecular se transforma hasta la obtención de oligómeros con longitud de cadena relativamente corta. El proceso es controlado e influenciado por la presencia de catalizadores tanto ácidos como básicos.

Cuando el peso molecular del polímero que se está formando alcanza cierto valor mínimo necesario, la solución alcanza su punto de gelificación. En este momento el material es un "gel"; es decir un sistema en el cual las cadenas del polímero pierden casi totalmente su movilidad, estando rodeados de buena parte de los disolventes (agua, alcohol) usados en la síntesis.

Existen dos etapas en el proceso sol-gel: gelificación y vitrificación. La última es la que ha sido más estudiada por los científicos de materiales. La primera etapa, esto es, los fenómenos de oligomerización y polimerización ha sido extrañamente pasada por alto. Esta es una etapa clave del proceso sol-gel que merece ser estudiada con más detalle. Por esta razón decidimos emprender el

estudio de la química del molibdeno en solución cuando se emplea el proceso sol-gel en la preparación de alcóxidos metálicos. Los objetivos iniciales de este trabajo fueron:

- a) sintetizar alcóxidos de molibdeno a partir de MoOCl_4 y metanol, etanol y n-propanol
- b) estudiar los procesos de oligomerización mediante espectroscopia (IR, UV-Vis)
- c) determinar las propiedades de los sólidos obtenidos mediante las técnicas de TGA, DTA, ESR
- d) caracterizar las especies presentes en las muestras con tratamiento térmico por difracción de rayos X.

La mayoría de las investigaciones publicadas sobre el procedimiento sol-gel se basan en la utilización de alcóxidos metálicos disponibles comercialmente, por ejemplo de Si, Ti, Zr, etc. En nuestro caso el problema era múltiple, ya que nos propusimos estudiar el procedimiento sol-gel tanto por vía acuosa como por vía orgánica, aplicado al molibdeno. Por vía acuosa nos propusimos comprender las complejas reacciones de formación de isopolianiones de molibdeno. Por vía orgánica no existen (hasta donde sabemos) disponibles comercialmente alcóxidos de molibdeno. Por esta razón la primera etapa de nuestra investigación consistió en la síntesis de alcóxidos de molibdeno, aprovechando la escasa información disponible en la literatura científica. El método sol-gel fue utilizado una vez que se obtuvieron los correspondientes alcóxidos.

Algunos de los aspectos novedosos e importantes de este trabajo son los siguientes:

1. El estudio espectroscópico de alcóxidos de molibdeno en fase líquida mediante las técnicas IR y UV-Vis antes y después de la hidrólisis.
2. La variación de la cantidad de agua empleada en la hidrólisis de alcóxidos de molibdeno (en las reacciones con etanol).
3. El estudio del efecto de catalizadores ácido-base en las propiedades finales de los productos.
4. La proposición de mecanismos de reacción cuando se emplean diferentes tipos de catalizadores.

Cronológicamente, las primeras reacciones llevadas a cabo fueron con etanol. Con el fin de determinar el "tiempo de gelificación" de estas muestras, se hidrolizaron y se dejaron refluendo hasta obtener un "gel". En este caso la gelificación ocurre de manera diferente a otros sistemas muy estudiados actualmente (alcóxidos de silicio o de aluminio), ya que en lugar de obtener como producto final una gelatina, se forma un precipitado. Con base en lo anterior, las reacciones con metanol y n-propanol se realizaron con tiempos de reflujo e hidrólisis preestablecidos, al cabo de los cuales las muestras se secaron y se les dió tratamiento térmico.

Se hicieron estudios de determinación de tamaño de partícula de diferentes muestras líquidas empleando el método de "dispersión de luz dinámica" (dispersión de luz cuasi-elástica, espectroscopía de correlación de fotones, etc.) el cual proporciona información sobre

el movimiento (Browniano, o movimientos ordenados sistemáticos) de partículas suspendidas o disueltas en un fluido. A pesar de que se analizaron repetidamente diferentes muestras, no fue posible obtener resultados consistentes que permitieran su análisis. Evidentemente, las soluciones están constituidas por oligómeros, ya que las muestras después de varios meses en reposo presentan una gran cantidad de precipitado, sin embargo no fue posible cuantificar los pesos moleculares de tales entidades.

Los productos obtenidos en las diferentes etapas de la síntesis se analizaron en su totalidad (las excepciones se mencionan más adelante) mediante las técnicas de:

- Análisis químico
- Espectroscopía IR
- TGA
- DTA
- Espectroscopía UV-Vis (solución)
- Espectroscopía UV-Vis (reflectancia difusa)
- ESR

El cálculo de la susceptibilidad magnética nos proporcionó información, junto con la resonancia de spin electrónico, relativa al estado de oxidación del molibdeno. El método empleado para evaluar la susceptibilidad magnética, se describe en la sección 5.7.

El contenido de esta tesis puede dividirse en cuatro partes secuenciales: 1) parte teórica, 2) parte experimental, 3)

resultados y discusión, y 4) conclusiones.

En la primera parte (caps. 2 y 3) se incluyen algunos aspectos bien conocidos de los alcóxidos, las propiedades espectroscópicas de los compuestos de molibdeno y los métodos de síntesis de alcóxidos de Mo. En la segunda parte se describe el procedimiento empleado en las síntesis, hidrólisis y catálisis de los alcóxidos de molibdeno, así como los tratamientos térmicos dados a las muestras. La tercera parte trata de los diferentes análisis practicados a los productos de las reacciones. Se hizo el análisis y la interpretación detallados de los resultados, mismos que se discuten. La sección de conclusiones contiene los hechos definitivos encontrados a lo largo de este trabajo.

Adicionalmente, se incluye por supuesto, la bibliografía y tres apéndices relativos a la procedencia, pureza y propiedades de los reactivos químicos, así como los detalles de la instrumentación.

Es motivo de profunda satisfacción personal entregar a mis colegas este trabajo, como una contribución al estudio de las propiedades de algunos sistemas de molibdeno.

1. LOS ALCOXIDOS METALICOS

Tienen como fórmula general $M(OR)_x$. Pueden considerarse como derivados de alcoholes (ROH) en que el hidrógeno hidroxílico ha sido reemplazado por un metal (M). Otra forma de definir los alcóxidos es considerarlos como derivados de los hidróxidos metálicos $M(OH)_x$.

Los alcóxidos metálicos involucran enlaces del tipo M - O - C. Debido al elevado carácter electronegativo del oxígeno, los elementos electronegativos que forman monómeros volátiles covalentes son : silicio, germanio, fósforo y azufre. Los elementos electropositivos que forman sólidos poliméricos electrovalentes son: metales alcalinos, metales alcalinotérreos y los elementos lantánidos. Para derivados del mismo elemento, el carácter covalente del enlace M-O aumenta, conforme es mayor el efecto inductivo +I del grupo alquilo, (el efecto inductivo depende de la tendencia intrínseca de un sustituyente de atraer (-I), o empujar (+I) electrones que actúa ya sea a lo largo de la cadena molecular, o a través del espacio). Por ejemplo, entre los butóxidos isoméricos de un elemento, el butóxido terciario debe ser el de mayor carácter covalente.

En general, los derivados alcoxi de los elementos con electronegatividad de dos o menos se denominan alcóxidos, mientras que los otros se conocen como ortoésteres (1).

1.1 SINTESIS DE ALCOXIDOS METALICOS

El método de síntesis generalmente depende de la electronegatividad del elemento metálico

- Los elementos altamente electropositivos (metales alcalinos, metales alcalinotérreos y lantánidos) reaccionan directamente con alcoholes produciendo hidrógeno y formando alcóxidos metálicos.
- Cuando se trabaja con metales menos activos como berilio o aluminio, se requiere generalmente un catalizador.
- Para elementos electronegativos (como boro, silicio y fósforo) el método consiste en hacer reaccionar sus haluros covalentes con el alcohol apropiado. Empleando el cloruro anhidro como material inicial en este método, no se efectúa el reemplazo total del haluro cuando el átomo metálico central es comparativamente menos electronegativo. Sin embargo, en la mayoría de los casos (i.e. Fe, Ti, Th, Nb, La) el reemplazo de los haluros puede forzarse por competencia con el uso de bases tales como piridina, amoníaco, o los alcóxidos de metales alcalinos.
- Esterificación de los oxiácidos u óxidos de elementos electronegativos con alcoholes, removiendo el agua producida en la reacción continuamente.

1.2 PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCOXIDOS METALICOS

Los derivados alcoxi de metales tienen por lo menos un sistema M-O-C. Debido al carácter fuertemente electronegativo del oxígeno que tiene el valor de 3.44 en la escala Pauling (2)

comparado con otros iones metálicos i.e. Mo: Mo(II) 2.16; Mo(III) 2.19; Mo(IV) 2.24; Mo(V) 2.27 (2), los alcóxidos de elementos metálicos exhiben un carácter fuertemente polar. Sin embargo, estos alcóxidos muestran poca volatilidad y solubilidad en disolvente orgánicos comunes, propiedades consideradas características de compuestos covalentes.

Se han postulado dos factores para explicar la atenuación de la polaridad del enlace metal-oxígeno:

- el efecto inductivo (empuje de electrones) de los grupos alquil o aril en el átomo de oxígeno (esto aumenta con la ramificación de la cadena alquilo)
- la formación de oligómeros a través de enlaces donadores, del tipo que se muestra en la Fig. 1.3

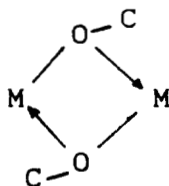
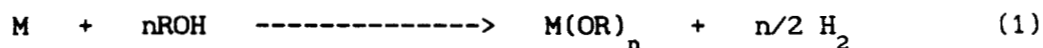


Fig. 1.3 Formación de oligómeros mediante enlaces de oxígeno

Reacciones de metales con alcoholes. Este método involucra la reacción directa de un metal con un alcohol:



En vista del débil carácter ácido de los alcoholes (aún más débil que el agua), esta reactividad se limita a elementos altamente electropositivos tales como metales alcalinos y metales

alcalinotérreos. En el caso de los metales alcalinotérreos y para los elementos menos electropositivos parece ser necesario el empleo de un catalizador (I_2 , $HgCl_2$, HgI_2 , etc.). Este método se ha extendido recientemente a los lantánidos incluyendo itrio y escandio.

El papel del catalizador no está bien entendido pero puede involucrar la limpieza de la superficie del metal o tal vez la formación de intermediarios como cloruro o ioduro que podrían reaccionar más fácilmente con alcoholes. Parece que el oxígeno juega un papel similar en las reacciones de talio con alcohol; el óxido taloso o el hidróxido formado en la superficie del metal parece reaccionar con el alcohol mientras que la superficie metálica parece ser inerte.

Los alcóxidos de metales alcalinos se han preparado disolviendo el metal en alcohol a reflujo en atmósfera inerte de argón o nitrógeno. Las reacciones con alcoholes terciarios son extremadamente lentas. Este efecto puede correlacionarse fácilmente con la acidez decreciente de los alcoholes ramificados debido al bien conocido efecto inductivo +I de los grupos alquilo, y al impedimento estérico.

2. LOS COMPUESTOS DE MOLIBDENO

2.1 MOLIBDATOS SIMPLES

El MoO_3 es soluble en soluciones de hidróxidos de metales alcalinos, cristalizando molibdatos simples o normales. Estos compuestos poseen fórmulas generales del tipo M_2MoO_4 y sus cristales contienen iones discretos MoO_4^{2-} (3). En solución acuosa, los iones MoO_4^{2-} son tetraédricos. Poseen un carácter oxidante más moderado que el de los cromatos (CrO_4^{2-}).

Cuando se acidifican ligeramente soluciones de molibdatos se forman aniones poliméricos; pero a partir de soluciones fuertemente ácidas se forma ácido molíbdico. A temperatura ambiente cristaliza lentamente un sólido amarillo $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,5). Un estudio parcial con rayos X ha demostrado que el $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ consiste de láminas de octaedros MoO_6 que comparten vértices entre sí. Los molibdatos forman con la dietilamina el interesante complejo MoO_3 .dien que contiene sus átomos de oxígeno en posición cis entre sí (6,7).

2.2 ISOPOLIACIDOS Y HETEROPOLIACIDOS

Uno de los aspectos más importantes de la química del Mo es la formación de un gran número de ácidos polimolibdato(VI) y de sus respectivas sales.

Los poliácidos de Mo pueden dividirse en dos tipos:

- a) isopoliácidos y sus aniones relacionados que contienen únicamente Mo aparte de oxígeno e hidrógeno

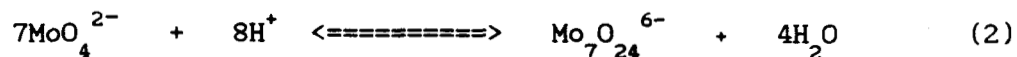
b) heteropoliácidos y sus aniones, que contienen además de Mo, O y H, uno o dos átomos de otro elemento.

Los polianiones se componen de grupos octaédricos MoO_6 ; por lo tanto, la transformación de los iones MoO_4^{2-} en polianiones representa un incremento en el número de coordinación del átomo metálico.

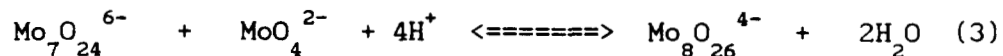
Los oxoaniones de V, Cr, Mo y W son monoméricos a pH altos y sólo se polimerizan en medio ácido.

Se conocen casos bien definidos en los cuales los iones presentes en la solución y los contenidos en las sales que cristalizan de la misma, son diferentes.

Cuando el pH de una solución se hace descender hasta seis se detecta polimerización. De acuerdo con Lindquist, la reacción principal en esta etapa es la que conduce a la formación del ion paramolibdato:



en soluciones ácidas existe el ion octamolibdato $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$:



No se tienen pruebas seguras acerca de la existencia de especies que contengan menos de siete átomos de Mo en el sistema polimolibdato. En soluciones fuertemente ácidas puede producirse la despolimerización. La Tabla 2.3 muestra en forma resumida las especies de Mo que predominan a diferentes intervalos de pH (8).

Tabla 2.3. Especies de Mo predominantes a diferentes intervalos de pH.

pH	Especie
6 o más	MoO_4^{2-}
2.5-6.0	HMoO_4^- (o su forma hidratada) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
1.0-2.5	Especie neutra identificada con movilidad electroforética cero. Probablemente H_2MoO_4
< 1.0	predomina MoO_2^{2+}

2.3 LA QUIMICA DEL Mo(VI)

El ion molibdato MoO_4^{2-} es la forma dominante de Mo(VI) por encima de $\text{pH} = 7$. Tiene una estructura tetraédrica de simetría T_d .

La coordinación tetraédrica es una característica de las especies Mo aisladas de soluciones básicas. Conforme disminuye el pH ocurre un aumento en el número de coordinación de 4 a 6, y predomina el Mo(VI) octaédrico.

En presencia de cationes como Ce^{4+} , Al^{3+} y Co^{3+} , o aniones como PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} y SO_4^{4-} se forman heteropolimolibdatos.

Con excepción de unos pocos casos, los complejos de Mo(VI) contienen uno, dos o tres átomos de oxígeno múltiplemente enlazados. Así, es conveniente discutir los aspectos estructurales de estos complejos de acuerdo al número de átomos de oxígeno terminales presentes.

Los complejos de Mo(VI) que tienen un átomo de oxígeno terminal se limitan a los haluros monooxo MoOX_4 (X: F, Cl), de los cuales hasta 1975, solo se había determinado la estructura de MoOF_4 (9).

En MoOF_4 (10) el átomo de Mo está coordinado en una geometría octaédrica distorsionada con un átomo de oxígeno terminal (O_t) y con cinco átomos de flúor (ver Fig. 2.3a).

Dos de los átomos de flúor puentean moléculas vecinas con un ángulo Mo-F-Mo de 151° formando cadenas poliméricas. La corta distancia Mo- O_t de $1.64 \text{ \AA}$ es indicativo de un enlace múltiple y es significativamente más corta que la distancia promedio Mo- O_t de $1.76 \text{ \AA}$ observada en el ion tetraédricamente coordinado MoO_4^{2-} (11).

La distancia promedio de fluoruro terminal a molibdeno es de 1.86 Å y concuerda con la distancia Mo-F de 1.82 Å encontrada por difracción de electrones para MoF_6 (12). El átomo de flúor puente cis a O_t tiene una distancia Mo-F de 1.94 Å (en tanto que el trans a O_t tiene una distancia de 2.29 Å. El átomo de molibdeno está desplazado 0.31 Å hacia O_t con respecto al plano definido por los cuatro átomos de flúor .

Complejos con dos átomos de oxígeno terminales. Todas las estructuras conocidas tienen geometría octaédrica distorsionada y una configuración cis para los dos átomos de oxígeno terminal (13).

Aunque se ha reportado que la mayoría de los complejos dioxo son monómeros, también se conocen dos ejemplos de complejos poliméricos en el estado sólido. En el complejo dioxodicloro $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (14) uno de los átomos de oxígeno O_b está débilmente enlazado a un átomo de Mo vecino de otra molécula (ver Fig. 2.3a'). Se obtienen cadenas lineales a partir de estos puentes en contraste con las cadenas zig-zag con puentes fluoruro encontradas en MoO_2F_3^- (ver Fig. 2.3a") (15,16). Sin embargo, en ambas estructuras las dimensiones de las entidades MoO_2 son semejantes a las observadas en los monómeros.

La longitud de los enlaces Mo- O_t depende principalmente del número de átomos de oxígeno terminales variando como lo indica la secuencia $\text{MoO}_4 > \text{MoO}_3 > \text{MoO}_2 > \text{MoO}$.

El enlace oxígeno-molibdeno. A partir de la revisión estructural presentada anteriormente, el papel del oxígeno es determinante en la química del Mo(VI).

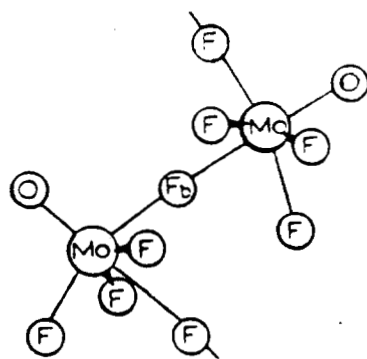


Fig. 2.3a. Geometría molecular de MoOF_4

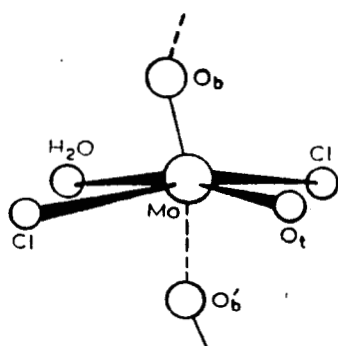


Fig. 2.3a'. Estructura de la molécula polimérica $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$

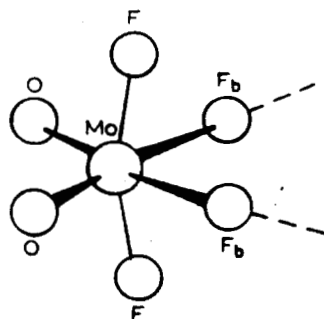


Fig. 2.3a". Estructura del anión polimérico MoO_2F_3^-

Las cortas distancias Mo-O_t observadas en los complejos antes mencionados sugieren que el enlace es de carácter múltiple. Esto no es sorprendente en vista de la gran carga positiva del átomo de molibdeno y las excelentes cualidades como donador π del anión oxo. Así, junto con la interacción σ a lo largo del eje del enlace Mo-O_t (eje Z), dos de los orbitales p llenos del oxígeno tienen la simetría correcta para traslaparse con los orbitales t_{2g} vacíos del metal (p_x con d_{xy} y p_y con d_{zy}) (13,17,18). La pregunta de si la interacción Mo-O_t constituye un triple enlace ha sido discutida por Cotton (13); encontrando que los seis electrones del oxígeno están involucrados.

Para los complejos Mo(VI) dioxo, los dos átomos terminales tienen exclusivamente una configuración cis. Este arreglo minimiza las repulsiones electrónicas a través del sistema d del metal, lo cual no ocurriría si los átomos fueran trans entre sí y tuvieran que completar los mismos orbitales d. Una simple extensión de esta teoría a tres átomos terminales de oxígeno explica fácilmente la configuración cis (13,17) observada en los compuestos trioxo.

Complejos con puentes oxo. Aunque los complejos con puentes oxo son más abundantes en el estado de oxidación +5, hay unos pocos ejemplos en que el molibdeno está en el estado +6. Las especies no poliméricas con puentes oxo incluyen el complejo oxalato { [MoO₂(C₂O₄)(H₂O)]₂O }²⁻ (19). Aquí el átomo de oxígeno puente está localizado en un centro de inversión cristalográfico que necesita un arreglo lineal Mo-O-Mo (ver Fig. 2.3b).

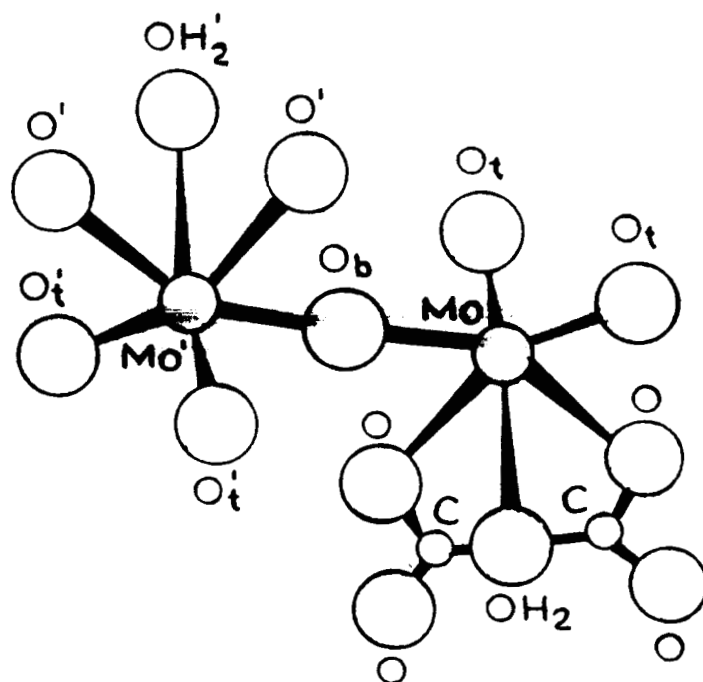


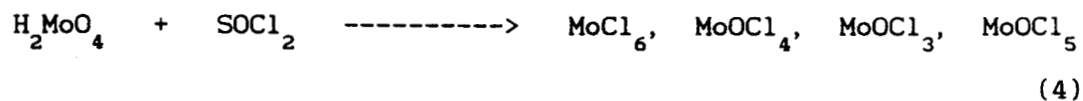
Fig. 2.3b. Geometría molecular del anión $\{[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{O}\}^{2-}$ (los átomos asociados con el segundo ligante oxalato no se muestran por simplicidad).

Los dos átomos O_t son mutuamente cis, con una longitud promedio $Mo-O_t$ de 1.69 Å y un ángulo O_t-Mo-O_t de 106°. El átomo de oxígeno puente (O_b) es cis a los átomos O_t con una longitud de enlace $Mo-O_b$ de 1.88 Å. La distancia $Mo-OH_2$ es 2.33 Å mientras que los dos átomos de oxígeno oxalato tienen diferentes longitudes de enlace $Mo-O_1$ de 2.09 Å y 2.19 Å. Las mayores distancias $Mo-OH_2$ y $Mo-O_1$ se asocian con los átomos trans a los oxígenos terminales.

2.3.1 Propiedades espectroscópicas de los compuestos de Mo

Para el anión tetraédrico MoO_4^{2-} , los dos modos de alargamiento (A_1 y F_2) son activos en Raman y uno (F_2) es activo en infrarrojo. Los modos de flexión son de simetría E y F_2 , y aunque ambos son activos en Raman, solamente F_2 es activo en infrarrojo. Las bandas a 897 cm^{-1} y 837 cm^{-1} se han asignado como alargamientos en tanto que las de 325 cm^{-1} y 317 cm^{-1} se han asignado a flexiones.

El complejo $MoCl_6$ puede prepararse aparentemente a partir del ácido molíbdico y el cloruro de tionilo en condiciones anhidras; también se han obtenido por este procedimiento $MoOCl_4$, $MoOCl_3$ y $MoOCl_5$. El polvo negro de $MoCl_6$ muestra un patrón de difracción de rayos X que indica isomorfismo con el complejo octaédrico conocido WCl_6 .



Los complejos $MoO_2Cl_2L_2$ (L: acetona, dimetilformamida,

dimetilsulfóxido) así como MoO_2Cl_2 son buenos materiales de partida para la preparación de otros complejos de Mo(VI). Las reacciones de los complejos de Mo(VI) han sido estudiadas y se ha demostrado que son muy rápidas, y requieren de la aplicación de técnicas especiales (flujo estacionario y relajamiento) para mediciones cinéticas.

La naturaleza de los denominados "azules de molibdeno" (nombre derivado de su intensa coloración) no está completamente resuelta (20). Las comparaciones electrónicas y estructurales entre los tipos de enlace Mo-O conducen a una clasificación de tres clases de polimolibdatos y complejos oxo de molibdeno monomérico (21,22). Las estructuras polimolibdato se pueden clasificar en términos del número de oxígenos terminales, enlazados a cada átomo de Mo, como puede verse en la Tabla 2.3.1. Las estructuras de tipo a se pueden comparar con los iones monoméricos $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OL}_5]^-$ donde el ion L tiene una carga negativa y el átomo de molibdeno está en un sitio aproximadamente octaédrico con una simetría cercana a C_{4v} . El átomo de oxígeno obviamente no está compartido. Ver la Fig. 2.3.1.

Los polianiones con estructura tipo b tienen dos átomos de oxígeno no compartidos en una configuración cis. Un complejo cis-dioxo de este tipo es análogo al ion $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}_4]^{2-}$.

Los polimolibdatos tipo c poseen ambos tipos de sitios de metal y ésta estructura se considera que es adoptada únicamente por la degradación de productos de otras especies (23,24). Ejm.

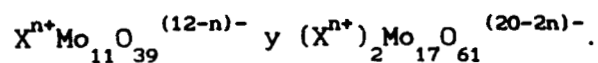


Tabla 2.3.1. Tipos estructurales de isopolio- y heteropolimolibdatos y su reducibilidad a átomos de molibdeno.

Tipo a.

Son análogos a los complejos $[MoO_4]^{2-}$. Los átomos de molibdeno están en sitios aproximadamente tetraédricos de simetría cercana a C_{4v} , con un átomo de oxígeno terminal no compartido. Los molibdatos con estructuras de este tipo son reducibles en etapas de un electrón.

Tipo de fórmula	Nombre de la estructura	Grupo central	Heteroátomos X	Simetría
$[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	Keggin	XO_4	Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V As^V, V^V Ti^{IV}, Zr^{IV} In^{III}	isómero α , T_d isómero β , C_{3v}
(los iones V- o W-sustituidos también son bien conocidos)				
$[X^{n+}_2Mo_{10}O_{62}]^{(16-2n)-}$	Dawson	XO_4	P^V, As^V	isómero A, D_{3d} isómero B, D_{3h}
$[Mo_6O_{19}]^{3-}$	Lindqvist-Aronsson	---	---	C_h

(M = Mo, Mo+W, o Mo+V)^b.

Tipo b.

Son análogos a $[MoO_4]^{2-}$. Los átomos de molibdeno tienen dos átomos de oxígeno cis los cuales no están compartidos. Los molibdatos cis-dioxo no son reducibles^c y no se conocen complejos del tipo $[MoO_2L_4]^{n-}$, donde el ion molibdeno tiene un electrón de valencia d¹ (i.e. Mo^V).

Tipo de fórmula	Grupo central	Heteroátomos X	Simetría
$[X^{n+}_2Mo_5O_{23}]^{(16-2n)-}$	XO_4	P^V	T_d
$[X^{n+}Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$	XO_6	Te^{IV}, I^{VII}	O_h
$[X^{n+}Mo_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$	XO_6	$Al^{III}, Cr^{III}, Co^{III}, Fe^{III}$ $Ga^{III}, Rh^{III}, Mn^{II}, Co^{II},$ $Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$	
$[X^{n+}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$	XO_6	Mn^{IV}, Ni^{IV}	O_h
$(X^{n+})_2Mo_{10}O_{38}H_4^{(12-2n)-}$	XO_6	Co^{III}	O_h
$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$	XO_6	Ce^{IV}, Th^{IV}, U^{IV}	O_h
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	---	---	C_{2v}
$[Mo_8O_{26}]^{4-}$	---	---	

Tipo c.

Estos molibdatos no tienen análogos monoméricos y las estructuras contienen ambos tipos de átomos de oxígeno terminal, monooxo y cis-dioxo. Son reducibles en etapas de un electrón.

Tipo de fórmula	Nombre de la estructura	Grupo central	Heteroátomos X	Simetría
$[X^{n+}Mo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$	relacionado con la estructura Keggin	XO_4	ver Keggin	C_s
$[X^{n+}_2Mo_{17}O_{61}]^{(20-2n)-}$	relacionado con la estructura Dawson	XO_4	ver Dawson	ca. T_d

^a Los dos isómeros han sido denominados estructuras Dawson α - (isómero B) y β - (isómero A) por Pope (25) para ser consistente con la nomenclatura Keggin.

^b Los aniones monosustituidos y las especies reducidas en un electrón tienen simetría C_{4v} .

^c Se sabe que las especies $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ y $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (o el ion $[H_2Mo_8O_{28}]^{6-}$) se reducen cuando se irradian con luz ultravioleta o rayos- γ (26).

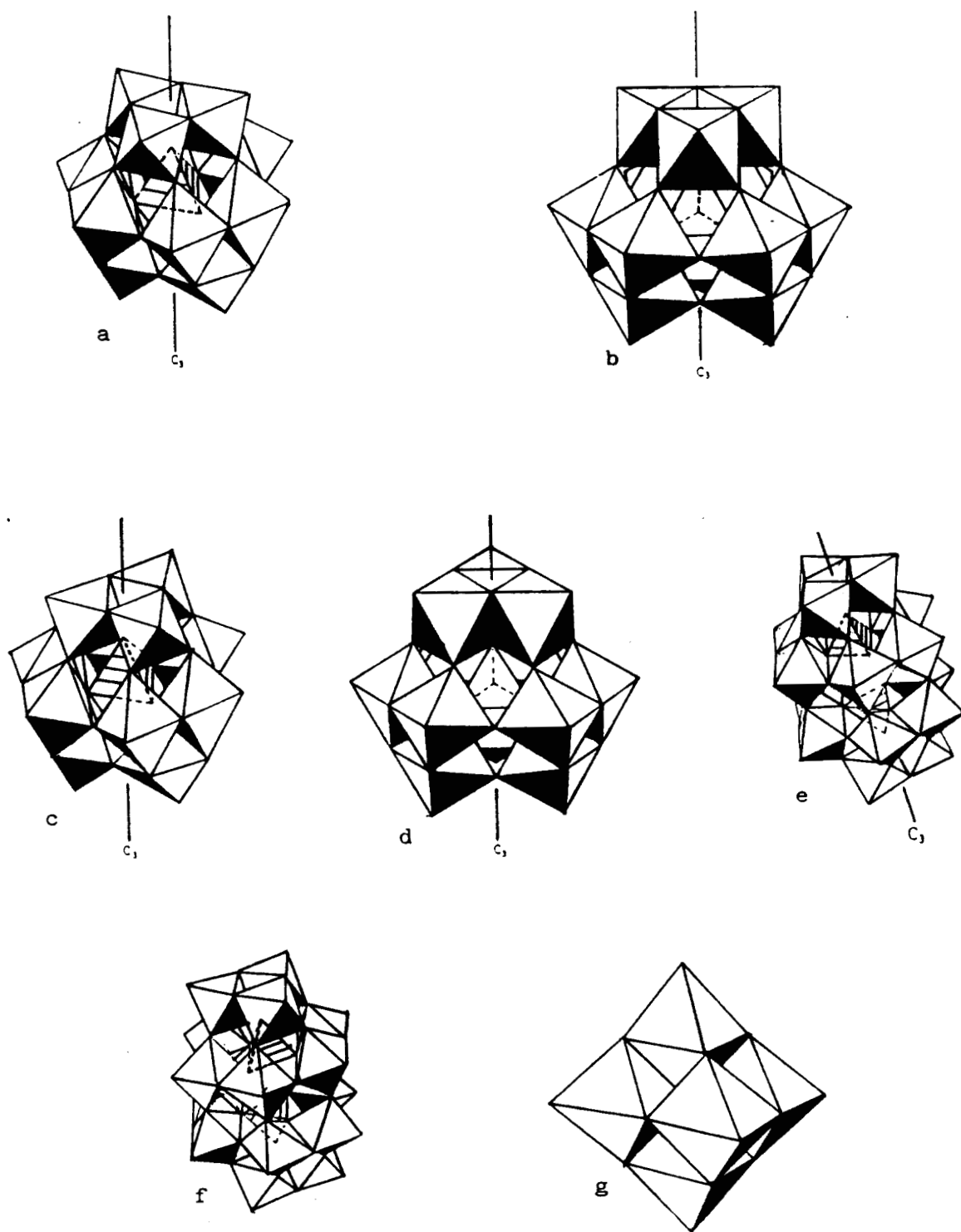


Fig. 2.3.1. a), b) estructura α -Keggin $[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
 c), d) estructura β -Keggin
 e) estructura A de Dawson, $[(X^{n+})_2Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$
 f) estructura B de Dawson
 g) estructura Lindquist-Aaronson $[Mo_6O_{19}]^{n-}$

No se ha establecido la existencia de compuestos que contengan el ion $\text{Mo}_2\text{O}_4^{3-}$. La no existencia de este tipo de anión es compatible con la no reducibilidad de los polimolibdatos tipo b. Las estructuras del tipo a y c son las reducibles a azules. Los complejos de tipo b con grupos cis-dioxo no lo son.

Estructura de los hexamolibdatos Lindquist-Aaronson $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{n-}$. Todos tienen simetría O_h . El ion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ tiene 69 modos normales de vibración, de los cuales siete fundamentales son activos en infrarrojo ($7T_{1u}$)(33-35). De las siete bandas infrarrojas predichas, se han observado seis (ver la Tabla 2.3.1').

Dodecamolibdatos. Rocchiccioli-Deltcheff et al. (36-38) tratan la molécula como un entero y se prevee que existe una mezcla entre coordenadas de simetría. Inversamente, Lyhamn et al. (39-43) atacan el problema considerando que la estructura α -Keggin se puede dividir en cuatro unidades Mo_3O_7 las cuales actúan como "ligantes" al átomo central X. Las vibraciones de cada unidad son tratadas separadamente.

El isómero β -Keggin tiene simetría C_{3v} en virtud de la rotación de un grupo Mo_3O_{13} un ángulo de 60° alrededor de un eje C_3 del isómero α . El desdoblamiento de la estructura α -Keggin en varias unidades se puede emplear para asignar frecuencias de grupos a entidades tales como Mo_3O_6 , etc. Estas frecuencias características se pueden emplear para distinguir entre los espectros de los aniones α y β Keggin.

Tabla 2.3.1'. Números de onda calculados y observados (cm^{-1})
para el espectro infrarrojo de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$.

T = 298°K		T = 298°K		Asignación
(i)		(ii)		
calc.	obs.	calc.	obs.	
954	951	956	956	$\nu \text{ (Mo-O}_t\text{)}$
796	798	795	796	$\nu \text{ (Mo-O}_b\text{)}$
605	602	599	598	$\delta \text{ (O}_b\text{-Mo-O}_t\text{)}$
437	438	432	432	$\delta \text{ (O}_b\text{-Mo-O}_t\text{)}$
349	356	351	352	$\nu \text{ (Mo-O}_b\text{)}$
231	220	216	217	$\nu \text{ (Mo-O}_b\text{)}$
186	192	168	---	$\delta \text{ (O}_b\text{-Mo-O}_b\text{)}$

(i) Resultados de von Mattes et al. (34).

(ii) Resultados de Rocchiccioli-Deltcheff et al. (35).

Los espectros mencionados en el párrafo anterior deben diferir únicamente entre las regiones espectrales que son características de las "vibraciones interligandos".

Las principales diferencias entre los espectros vibracionales de los isómeros α y β radican en el hecho de que, al cambiar la simetría de T_d (α) a C_{3v} (β) los dieciséis modos inactivos T_1 del primero se vuelven permitidos en infrarrojo y Raman mediante los componentes de la simetría C_{3v} .

2.3.1a Espectros electrónicos

Los polimolibdatos no reducidos muestran transiciones de transferencia de carga (de oxígeno a molibdeno) en la parte ultravioleta del espectro. Las soluciones que contienen MoO_4^{2-} producen un espectro con absorción máxima a 47000 cm^{-1} , que puede asignarse a la transferencia de carga $Mo \leftarrow O$ (44).

Conforme el pH de una solución de molibdato disminuye, la absorción máxima se mueve hacia números de onda mayores, y aparece además una segunda banda entre 30000 cm^{-1} y 40000 cm^{-1} (44).

Actualmente está bien establecido que los polimolibdatos se forman a partir de la acidificación de soluciones molibdato y que esta absorción se debe a la formación de puentes $Mo-O-Mo$ (44).

Los espectros electrónicos característicos de los polimolibdatos reducidos muestran bandas en el visible y en el infrarrojo cercano. Estos son de dos tipos: bandas d-d para un centro Mo^V en un sitio de simetría C_{4v} , y transiciones de transferencia de carga

intervalencia (IVCT) entre Mo^{V} y Mo^{VI} a través de un puente oxo. Dependiendo de la naturaleza del anión reducido, las transiciones IVCT son de intensidad moderada ($200\text{--}1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Los coeficientes de extinción aumentan con el grado de reducción (45). Sin embargo, las intensidades y las posiciones de las bandas Mo-O no son afectadas por la reducción.

Los azules de molibdeno son modelados por sustitución de V(IV) por Mo(VI) en los molibdatos Lindquist-Aaronson y Keggin. El grado de movilidad del electrón de valencia es mayor en el molibdato-vanadato sustituido que en el azul de molibdeno ordinario (46) y estos compuestos son más estables con respecto a la reoxidación (46).

El espectro de los aniones color café reducidos en un electrón $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ muestran bandas a 20400 cm^{-1} , 11600 cm^{-1} y 9000 cm^{-1} que pueden asignarse a las transiciones ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ para Mo(V) y para la transición IVCT respectivamente (46,48). La transición IVCT es muy débil y se ha atribuido a una ligera deslocalización del estado base del electrón de valencia. (Ver Fig. 2.3.1a).

Para el molibdotungstato sustituido $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{W}_5^{\text{VI}}\text{O}_{19}]^{3-}$ que es un compuesto azul de un electrón, no se observan bandas atribuibles a una transición IVCT (probablemente debido a su baja intensidad) y solamente aparecen las bandas d-d desplazadas hacia el rojo, debidas a Mo(V) (32), ver la Fig. 2.3.1a.

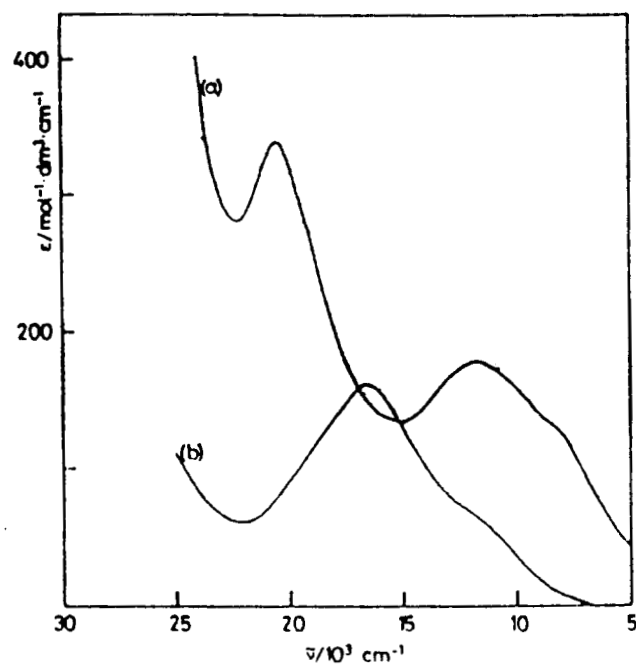


Fig. 2.3.1a. Espectros electrónicos de hexamolibdatos reducidos de un electrón. (a) solución acuosa de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$, (b) $[\text{W}_5\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{19}]^{3-}$ en solución de dimetilformamida (DMF).

En los espectros electrónicos de los dodecamolibdatos se observan bandas IVCT y d-d de Mo(V) (bandas de campo ligante de iones sustituidos). Los dos diferentes tipos de enlaces, en aristas y en vértices entre los octaedros MoO_6 producen dos tipos de transiciones IVCT. Las transiciones electrónicas entre los octaedros MoO_6 que comparten aristas se conocen como "intragrupo", y las de los octaedros que comparten vértices se denominan "extragrupo".

Las transiciones intra- y extragrupo IVCT se han asignado a las bandas a $7500\text{--}10200\text{ cm}^{-1}$ y $10000\text{--}13000\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, por Fruchart et al(45). La transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ ocurre a 18000 y no se afecta ni por la reducción del anión ni por un cambio de la forma α a la forma β .

El grado de protonación de los molibdatos frecuentemente tiene un marcado efecto en su espectro de absorción (49). Los heteropolimolibdatos sustituidos con V(IV), isoelectrónicos con los azules reducidos, se caracterizan por una o dos bandas de absorción intensa en la región visible asignada a transiciones IVCT V(IV) $\rightarrow$ Mo(VI). El vanadio es reducido más fácilmente que el molibdeno (46)

Los azules de dos, cuatro y seis electrones ($[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_2\text{O}_{18}]^{6-}$, $[\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_2\text{O}_{18}]^{6-}$, y $[\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_2\text{O}_{18}]^{6-}$) que tienen la estructura α Dawson muestran bandas de absorción anchas en la región $10000\text{--}16000\text{ cm}^{-1}$ del espectro, estas bandas son desplazadas al azul tanto con la reducción como con la protonación (50). Las intensidades de estas bandas son proporcionales al grado de reducción. Las

transiciones de transferencia de carga ocurren también a 30000-40000 cm^{-1} y prácticamente no son afectadas por la reducción.

2.3.1b Espectros de resonancia de spin electrónico

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (ESR) de un ion Mo(V) en un campo ligante axial se pueden describir mediante el siguiente Hamiltoniano de spin:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (5)$$

El eje principal para ambos tensores g y A se toma en la dirección del enlace $M=0$ más corto; éste es el eje z . Usando el método LCAO-MO seguido por Ballhausen y Gray (51) para complejos del tipo MO_5 con configuraciones electrónicas d^1 y simetría C_{4v} , se pueden obtener los orbitales de campo ligando para Mo(V) descrito a continuación. Estos son los orbitales involucrados en los enlaces con los ligantes.

$$\begin{array}{l} \text{orden aproximado} \\ \uparrow \\ |B_2\rangle = \beta_2 |d_{xy}\rangle - \beta_2' |\phi_{B_2}\rangle \end{array} \quad (6)$$

$$\begin{array}{l} \text{de} \\ |B_1\rangle = \beta_1 |d_{x^2-y^2}\rangle - \beta_1' |\phi_{B_1}\rangle \end{array} \quad (7)$$

$$\begin{array}{l} \text{energía} \\ |E\rangle = \epsilon |d_{xz}, d_{yz}\rangle - \epsilon' |\phi_{E_x, E_y}\rangle \end{array} \quad (8)$$

Los orbitales ligantes ϕ , son grupos de orbitales de la simetría apropiada. Los parámetros de esr g y A , se pueden describir entonces como sigue (52):

$$g_{\parallel} - 2.0023 = \left[\frac{2(2\lambda \beta_2 \beta_1 - \lambda_1 \beta_2' \beta_1')}{(\Delta E (B_1 \leftarrow B_2))} \right] \quad (9)$$

$$(2\beta_2 \beta_1 - 2\beta_1 \beta_2' S_{B_2} - 2\beta_2 \beta_1' S_{B_1} - \beta_1' \beta_2')$$

$$g_{\perp} - 2.0023 = - [2\lambda_M \beta_2 \epsilon / (\Delta E(E \leftarrow B_2))] (\beta_2 \epsilon - \beta_2 \epsilon' S_E - \epsilon \beta_2' S_{B_2}) \quad (10)$$

La cantidad ΔE es la energía de la transición dada entre paréntesis, y los parámetros S_{B_1} , S_{B_2} y S_E son las integrales de traslape para los orbitales apropiados. λ_1 y λ_M son las constantes de acoplamiento spin-órbita para los ligantes y el ion metálico respectivamente.

Las componentes de tensor hiperfino $A_{\parallel}$ y $A_{\perp}$ se pueden escribir como:

$$\begin{aligned} -A_{\parallel}/P = & K\beta_2^2 + (4/7)\beta_2^2 + 2.0023 - g_{\parallel} + (3/7)(2.0023 - g_{\perp}) \\ & + [(6/7)(\lambda_M \beta_2 \epsilon) / (\Delta E(E \leftarrow B_2))] (\beta_2 \epsilon' S_E + \epsilon \beta_2' S_{B_2}) \\ & + [2(2\lambda_M \beta_2 \beta_1 - \lambda_L \beta_2' \beta_1') / (\Delta E(B_1 \leftarrow B_2))] (2\beta_2 \beta_1' S_{B_1} + \\ & 2\beta_1 \beta_2' S_{B_2} + \beta_1' \beta_2') \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} A_{\perp}/P = & K\beta_2^2 - (2/7)\beta_2^2 + (11/14)(2.0023 - g) \\ & + [(11/7)(\lambda_M \beta_2 \epsilon) / (\Delta E(E \leftarrow B_2))] (\beta_2 \epsilon' S_E + \epsilon \beta_2' S_{B_2}) \end{aligned} \quad (12)$$

donde $P = 2\beta_0 \gamma_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle$ y K es la constante de interacción isotrópica de Fermi.

Ché et al. (47) han resuelto las ecuaciones anteriores para los parámetros esr para Mo(V) con el fin de obtener los valores de β_1 , β_2 , ϵ y k .

β_1' , β_2' , y E' se pueden relacionar con los correspondientes coeficientes de normalización:

$$\beta_2^2 + (\beta_2')^2 - 2\beta_2\beta_2'S_{B_2} = 1 \quad (13)$$

se pueden obtener valores aproximados para β_2 a partir de las expresiones que describen $A_{\parallel}$ y $A_{\perp}$:

$$\beta_2^2 = 7/6[(A - A_{\parallel})/P] - (7/6)(2.0023 - g_{\parallel}) + (5/12)(2.0023 - g_{\parallel}) \quad (14)$$

Los términos de traslape S, no se consideran y la ecuación no es afectada por la naturaleza de las transiciones ópticas. Esto es una **ventaja** ya que los **espectros electrónicos** de los molibdatos reducidos son frecuentemente dominados por transiciones IVCT intensas. Los valores obtenidos para β_2 se pueden usar para dar una indicación de la medida de la deslocalización de los electrones de valencia en el estado base en azules de molibdeno.

El isopolimolibdato más simple es un "azul" de un electrón $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ que es de color café. Ché et al. (47) y Sánchez et al.(32) han investigado el espectro esr de estas especies usando la aproximación anterior para interpretar sus resultados. Estos investigadores obtuvieron espectros a baja temperatura y a temperatura ambiente. A 77 K se obtuvo un espectro en solución de dimetilformamida congelada que es característico del ion Mo(V) en un campo ligante axial con un desdoblamiento hiperfino debido a la interacción de un electrón desapareado con los isótopos de molibdeno de spin nuclear $I = 5/2$. Conforme la temperatura aumenta la señal se ensancha y el espectro consiste de una línea simple sin desdoblamiento hiperfino.

A partir del espectro axial se obtienen los siguientes parámetros esr (ver Fig. 2.3.1b) $g_{\perp} = 1.930$ $A_{\perp} = 34.5$ G, $g_{\parallel} = 1.919$, $A_{\parallel} = 80.5$ G.

La desaparición del desdoblamiento hiperfino a temperaturas superiores a 110°K muestra que la deslocalización térmica del electrón ocurre vía un proceso de brinco. Este proceso $\text{Mo(V)}-\text{O}-\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(VI)}-\text{O}-\text{Mo(V)}$ fué deducido por Ché et al. (47) concluyendo que tiene una frecuencia de 5×10^7 Hz.

De manera semejante a lo que ocurre en los hexamolibdatos, para los dodecamolibdatos ocurre deslocalización térmica de los electrones de valencia conforme se aumenta la temperatura.

La diferencia entre el grado de deslocalización entre el estado base de hexamolibdatos y dodecamolibdatos se puede relacionar usando simetría y por comparación de las estructuras. Usando argumentos de simetría simples, es mayor la posibilidad del traslape $\text{Mo}(d_{xy})-\text{O}(p_{\pi})-\text{Mo}(d_{xy})$ entre octaedros que comparten vértices (estructura $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$) que entre las unidades MoO_6 que comparten aristas en ambos tipos.

104452

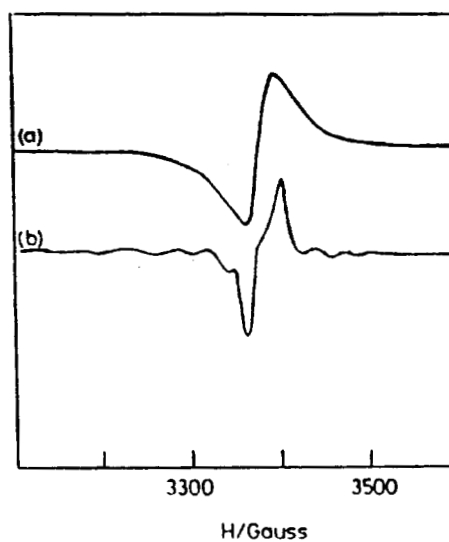
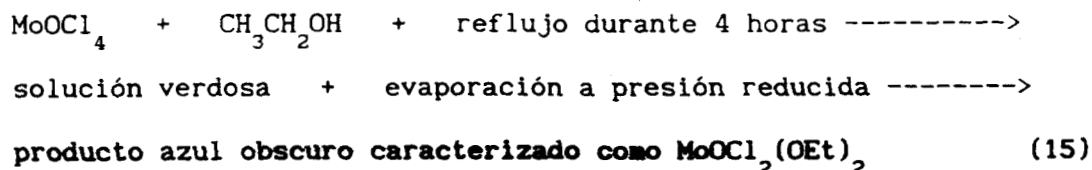


Fig. 2.3.1b. Espectros esr de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$.
(a) solución DMF a temperatura ambiente
(b) solución DMF a 10°K.

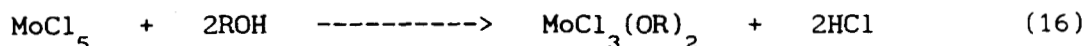
3. METODOS DE SINTESIS DE ALCOXIDOS DE MOLIBDENO

3.1 METODO DE INTERACCION DIRECTA

Este método fue empleado por Anand et al. para preparar alcóxidos de Mo(VI) a partir de oxitetracloruro de molibdeno(VI) y diferentes alcoholes (53). A continuación se presenta un resumen de este procedimiento



Bradley et al. (54) prepararon también alcóxidos de molibdeno, pero a partir de MoCl_5 :

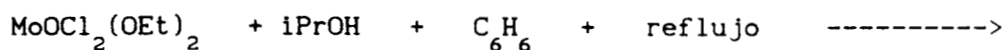


R: Me, Et, nPr

El procedimiento consiste en agregar el MoCl_5 al alcohol frío (-78°C) produciendo una reacción vigorosa. El exceso de alcohol se remueve a presión reducida, obteniéndose un sólido café. Se encontró que el molibdeno en los compuestos era quinquivalente.

3.2 METODO DE INTERCAMBIO DE ALCOHOLES

Consiste en preparar un alcóxido con un radical alquilo grande a partir de un alcóxido que contiene un radical alquilo pequeño (49). En forma simplificada se presenta a continuación un diagrama que muestra este proceso.



solución azul-verdosa + destilación fraccionada $\longrightarrow$

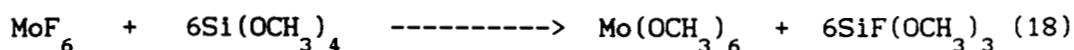


de manera semejante han sido preparados $\text{MoOCl}_2(\text{OPr})_2$ y $\text{MoOCl}_2(\text{OBu})_2$

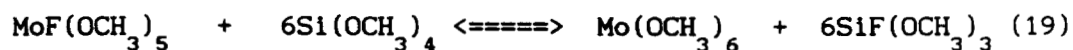
Este método también fue realizado por Bradley et al. (54). El procedimiento consiste en disolver el cloroalcóxido en una mezcla de benceno y el alcohol superior. La solución resultante se destila fraccionariamente hasta que el alcohol inferior se remueve completamente.

3.3 SINTESIS DE HEXAMETOXIDO DE MOLIBDENO MEDIANTE INTERCAMBIO DE LIGANTES

Este método de preparación fue empleado por Jacob, E. (55) para obtener hexametóxidos de diferentes metales. A continuación se presentan las reacciones correspondientes a Mo(VI).



debido al siguiente equilibrio



el producto se obtiene satisfactoriamente solo si el $\text{SiF}(\text{OCH}_3)_3$ se remueve durante la reacción.

En general, los hexametóxidos son sólidos volátiles fácilmente solubles en disolventes no polares y sensibles a la luz.

Los hexametóxidos pueden separarse mediante la técnica de co-condensación de baja temperatura (56) (es muy importante emplear esta técnica, ya que de no hacerlo, las capas condensadas apiladas presentan riesgo de explosión debido a una acumulación local de hexafluoruro), de tal manera que la actividad dominante de fluorinación oxidante de compuestos como MoF_6 , UF_6 , ReF_6 , etc. se puede sofocar en favor de una reacción de intercambio. Los grupos metoxi son lo suficientemente electronegativos y tienen suficiente efecto estérico como para estabilizar estados de oxidación altos.

3.4 SINTESIS A PARTIR DE ETOXIDO DE POTASIO Y PENTACLORURO DE MOLIBDENO

Esta síntesis fue realizada en 1987 por M. Nagano y M. Greenblatt (57). Consiste en los siguientes pasos:

1. Preparación del etóxido de potasio



donde Et: $-\text{C}_2\text{H}_5$.

aunque el etóxido de potasio no se disuelve en diclorometano, se dispersa en él.

2. Formación del alcóxido

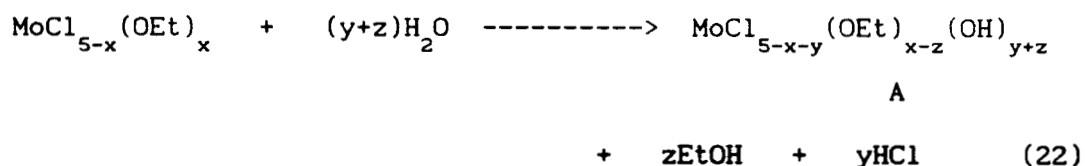
La solución grumosa de EtOK se agrega a MoCl_5 disuelto en diclorometano (0.2 g MoCl_5 /100 ml CH_2Cl_2). Se requiere una cantidad equimolar de EtOK para reemplazar completamente a los cloruros de MoCl_5 , en la ec. 21 donde $x = 5$.



Las reacciones se llevan a cabo en una caja de guantes en atmósfera inerte y el KCl precipitado se separa por filtración.

3. Hidrólisis del alcóxido

Esta etapa se realiza exponiendo la solución a la humedad ambiente durante aproximadamente una semana



4. Eliminación del disolvente por evaporación



Una fuerte desventaja de este procedimiento consiste en que las muestras se contaminan fácilmente con potasio, de tal manera que entre los productos finales obtenidos por tratamiento térmico a 600°C, se ha encontrado el $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Esto se debe probablemente a un exceso de etanol empleado como disolvente en la reacción (21), o a la formación de una sal de potasio muy soluble, i.e. $\text{KMo}(\text{OEt})_6$.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Entre los métodos de síntesis de alcóxidos de molibdeno, se eligió el método de interacción directa por las siguientes razones:

1. Se trata de un procedimiento relativamente sencillo
2. El producto principal de la reacción se puede separar fácilmente de los demás productos de la reacción (ROH, HCl).
3. En la literatura (53) se reporta que es posible emplear diferentes alcoholes para preparar alcóxidos de molibdeno con diferentes radicales OR. Esto nos permitió comparar las propiedades de los compuestos obtenidos.

El procedimiento seguido por Anand et al. (53) sirvió como importante punto de partida del presente trabajo para la síntesis de los alcóxidos. El tratamiento posterior consistió en formar complejos con el ion dipiridilo.

Partiendo de la ref. (53) realizamos nuestras investigaciones (54,55). Los alcóxidos fueron hidrolizados empleando diferentes cantidades de agua. También se emplearon diferentes catalizadores en el proceso de hidrólisis-condensación.

Los xerogeles obtenidos se sometieron a diferentes tratamientos térmicos y se analizaron por las técnicas que se discuten en las secciones correspondientes más adelante.

Todas las reacciones que se presentan en esta sección fueron realizadas con MoOCl_4 como fuente de Mo(VI). Las especificaciones relativas a los reactivos se muestran en el Apéndice I.

Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno el cual fue secado mediante un filtro de CaCl_2 antes de entrar a la cámara de reacción. Se utilizó una caja de guantes y un sistema de vacío de Vacuum/atmospheres Company (Dry-train mod. MO-40-2H/Dri Lab HE-43, Dri-lab stand HE-03). Todos los alcoholes empleados en las reacciones fueron purificados por destilación momentos antes de ser utilizados.

El procedimiento seguido en cada caso se presenta en la Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 que corresponden a las reacciones de MoOCl_4 con metanol(MeOH) , etanol(EtOH) y n-propanol(nPrOH) respectivamente.

Tabla 4.1. SINTESIS DE ALCOXIDOS DE MOLIBDENO A PARTIR DE MoOCl_4 y CH_3OH (MeOH)

Muestra	$\frac{n\text{H}_2\text{O}}{n\text{Mo}}$	$\frac{n\text{H}_2\text{O}}{n\text{MeOH}}$	cat. (2.5×10^{-3} mol)	Procedimiento
1M	0	0	-	5.9×10^{-3} mol de MoOCl_4 + 0.493 mol de MeOH + agitación y reflujo a 64°C durante 24 h (muestra 1M') + evaporación a presión reducida.
2M	300	3.590	-	Muestra 1M' + 1.77 mol de H_2O + reflujo a 64°C durante 24 h + evaporación de exceso de disolvente a 40°C + secado en una estufa durante 24 h a 100°C .
3M	300	3.590	NH_4OH	muestra 1M' + solución de 2.5×10^{-3} mol de NH_4OH en 1.77 mol de H_2O + reflujo por 24 h + evaporación de exceso de disolvente + secado durante 24 h a 100°C .
4M	300	3.590	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	solución 1M' + solución de 2.5×10^{-3} mol de etilamina en 1.77 mol de H_2O + reflujo + evaporación + secado (mismas condiciones que la muestra 3M).
5M	300	3.590	HCl	Muestra 1M' + solución de 2.5×10^{-3} mol de HCl en 1.77 mol de H_2O + reflujo + evaporación + secado.
6M	300	3.590	CH_3COOH	muestra 1M' + solución de 2.5×10^{-3} mol de ác. acético en 1.77 mol de H_2O + reflujo + evaporación + secado.

Tabla 4.1. SINTESIS DE ALCOXIDOS DE MOLIBDENO A PARTIR DE MoOCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O Y HCl .

Muestra	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{EtOH}}$	cat.	Procedimiento
0E	0	0	-	5.0×10^{-3} mol de MoOCl_4 + 0.343 mol de EtOH + reflujo y agitación a 73°C durante 24 h (solución OE') + evaporación a presión reducida.
1E	50	0.26	-	solución OE' + 0.235 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h.
2E	100	2.58	-	soln. OE' + 0.59 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h.
3E	150	2.58	-	solución OE' + 0.888 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h.
4E	200	3.44	-	solución OE' + 1.18 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h.
5E	300	5.13	-	solución OE' + 1.76 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h.
6E	300	5.13	NH_4OH	solución OE' + solución de 2.5×10^{-3} mol de NH_4OH en 1.76 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h
7E	300	5.13	NaOH	solución OE' + solución de 2.5×10^{-3} mol de NaOH en 1.76 mol de H_2O + reflujo + secado a 100°C durante 24 h
8E	300	5.13	HCl	soln. OE' + soln. de 2.5×10^{-3} mol de HCl en 1.76 mol de H_2O + reflujo + secado
9E	300	5.13	CH_3COOH	solución OE' + soln. 2.5×10^{-3} de ác. acético en 1.76 mol de H_2O + reflujo + secado.

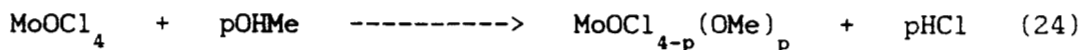
Tabla 4.3. SINTESIS DE ALCOXIDOS DE MOLIBDENO A PARTIR DE MoOCl_4
Y $\text{nCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (nPrOH).

Muestra	$\frac{\text{nH}_2\text{O}}{\text{nMo}}$	$\frac{\text{nH}_2\text{O}}{\text{n(nPrOH)}}$	cat.	Procedimiento
1P	0	0	-	3.937×10^{-3} mol de MoOCl_4 + 0.267 mol de nPrOH + a- gitación + reflujo a 90°C durante 24 h (soln. 1P') + evaporación a presión reducida.
2P	300	4.423	-	solución 1P' + 1.181 mol de H_2O + 24 h de reflujo + evaporación de exceso de disolvente con calenta- miento + secado a 100°C durante 24 h.
3P	300	4.423	NH_4OH	soln. 1P' + 2.5×10^{-3} mol de cat. + H_2O + reflujo + evaporación + secado.
4P	300	4.423	HCl	soln. 1P' + 2.5×10^{-3} mol de HCl en 1.181 mol de H_2O + reflujo + evap. + secado.
5P	300	4.423	CH_3COOH	soln. 1P' + 2.5×10^{-3} mol de ác. acético en 1.181 mol de H_2O + reflujo + evaporación + secado.

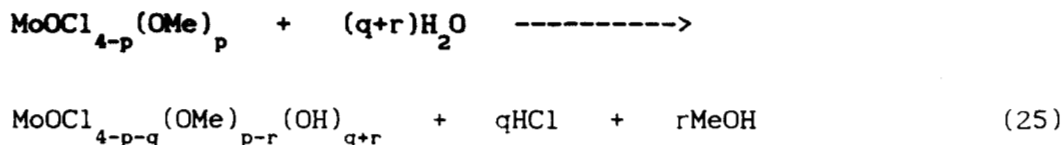
104452

5. RESULTADOS DE LAS REACCIONES CON METANOL

Tomando en cuenta las condiciones en que se prepararon las muestras, la formación del precursor de Mo(VI) puede escribirse como:



seguido por su hidrólisis después de la adición de agua



Las reacciones de hidrólisis son seguidas por reacciones simultáneas de condensación para producir especies oxoclorohidroxi alcóxido de Mo y clorohidroxi alcóxido de molibdeno oligoméricas, las cuales por calentamiento a 100°C producen sólidos coloidales amorfos azules, denominados xerogeles, ciertamente relacionados con especies azules de molibdeno (60).

El molibdeno existe en las especies producidas en solución, principalmente en el estado de oxidación (VI), como en el caso del tungsteno. Se sabe que la reducción de W(VI) a W(V) se puede evitar usando WOCl_4 en lugar de WCl_6 (61).

La información relativa al equipo empleado en los diferentes estudios practicados a las muestras obtenidas se muestra en el Apéndice III.

5.1 ANALISIS QUIMICO

Para la determinación de molibdeno en las muestras M, E y P se emplearon los siguientes métodos (62-67)

Métodos gravimétricos

1. Precipitación como PbMoO_4
2. Precipitación como $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$

Método colorimétrico

1. Formación de $\text{Mo}(\text{SCN})_5$

Otros métodos

1. Absorción atómica
2. Activación neutrónica
3. Fluorescencia de rayos X

En la determinación de cloro se utilizaron los siguientes métodos

1. Precipitación como AgCl
2. Análisis por activación neutrónica

Tanto para Mo como para Cl, los resultados obtenidos no fueron reproducibles y mostraron una gran dispersión. Esto significa que los alcóxidos obtenidos (cuya presencia es contundente a partir de otros análisis como espectroscopía IR, TGA, reflectancia difusa, etc.) son oligómeros, en cuyo caso la fórmula molecular tomada como base ($\text{MoOCl}_2(\text{OR})_2$) no explica totalmente la(s) entidad(es) que existe(n) en la muestra secada.

El argumento anterior es apoyado por el análisis termogravimétrico, que indica la desorción de varias especies a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Además, los productos obtenidos incluyen una cantidad apreciable del disolvente correspondiente; más HCl formado durante la reacción, MoOCl_3 presente como impureza en el reactivo inicial, Cl_2 disuelto, grupos OR y OH, etc. También es posible la existencia de diferentes óxidos de molibdeno e hidratos resultantes de los diferentes grados de hidrólisis y polimerización (57). El color azul de todas las muestras sugiere la formación de los denominados "azules de molibdeno" (i.e. $\text{MoO}_{2.75-2.93} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que contiene especies de Mo de valencia mezclada).

5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

5.2 a) Espectroscopía IR de líquidos

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a las muestra 1M y son representativos de lo que ocurre con las demás muestras. Los análisis se realizaron diluyendo las muestras con nujol y colocándolas entre placas de NaCl. La Tabla 5.2 muestra las bandas obtenidas.

Tabla 5.2. Bandas de infrarrojo (IR) de la muestra 1M a diferentes tiempos.

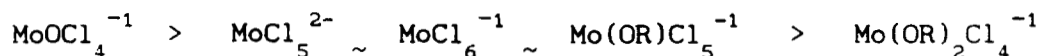
Asignación	Tiempo de reflujo (h)				
	0	1	2	3	24
Tensión O-H (68,69)		3320F,en		2959 d	2959 d
		2944d,en	2944d		
Tensión asimétrica C-H (70)	2598d	2598d	2598d	2598 d	2591 d
Flexión simétrica y asimétrica C-H	2511d 2236m,en 2034F,en	2518d 2237d,en 2034m,en	2518d 2236d,en 2034m,en	2511 d 2229d,en 2034m,A	2518 d 2236F,en 2034F,en
Flexión O-H (71,73)	1666d	1658 m	1651 F	1658 F,en	1651 MF,A
Flexión simétrica y asimétrica de C-H (70)	1463 F,en 1406 F,en	1449 F,en	1449 F,en	1449 F,en	1450 F,en
Vibraciones Mo-O		1398 F,en	1391 F,en		1391 F,en
Tensión de C-O (71,73)	1109 d	1109 A,m	1109m,en	1109m,A	1109 A,F 1037 F,en
		1023 A,MF		1022 F,en	
	1008 m,en		1015 m,en		
Alargamiento asimétrico (Mo-O _t) (34,76,77)	957 A 921 A	957 A 921 A	957 A,F 921 A,F	957 A,F 922 A,F	957 A,MF 921 A,MF
Nomenclatura					
A: agudo F: fuerte MF: muy fuerte d: débil					
md: muy débil a: ancha m: mediana en: ensanchada					
h: hombro					

En la Tabla 5.2 se puede apreciar una gran similitud entre los espectros. Sin embargo existen algunas bandas que presentan cambios importantes. Entre ellas se encuentran la banda a 2944 cm^{-1} asignada a una vibración de tensión O-H de metanol, que al aumentar el tiempo de reflujo se desplaza a 2959 cm^{-1} y se desvanece. También se tiene la banda a 1666 cm^{-1} . Esta banda ha sido asignada a la vibración de flexión O-H de CH_3OH , y se presenta al inicio del reflujo como una banda débil que aumenta de intensidad conforme se realiza el reflujo y se desplaza a una región de menor energía a 1651 cm^{-1} (69-71). Otras bandas son las de 957 cm^{-1} y 921 cm^{-1} , las cuales se intensifican gradualmente hasta ser agudas y muy fuertes después de 24 horas de reflujo. Estas bandas se atribuyen a vibraciones de alargamiento entre Mo y un oxígeno terminal (34,76,77).

Las bandas que se observan en la región de $3300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ corresponden a alargamientos O-H. Las bandas de la región $1450\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ corresponden esencialmente a vibraciones de flexión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H del metanol empleado en la preparación del alcóxido. Como es de esperarse, los aniones tienen considerable influencia en $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{OH})$ (70).

Se sabe que las frecuencias de alargamiento metal-cloro son aproximadamente las mismas en los compuestos monoclороalcoxo que en los compuestos policloroalcoxo (79). Asimismo, el ion MoOCl_4^- tiene su absorción máxima en aproximadamente 360 cm^{-1} . La comparación de la banda de alargamiento M-X de los complejos

estudiados por Rillema y Brubaker (78) con los resultados de Sabatini y Bertini (80) conducen a la conclusión de que la fuerza del enlace metal-cloro tiene el siguiente orden:



(R: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7)

En fase líquida una de las especies existentes es el anión hexamolibdato $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, el cual puede describirse como un octaedro con simetría global O_h (76). La jaula del óxido contiene tres tipos de oxígeno no equivalentes, uno terminal O_t , doce formando puentes O_b y uno central O_c . Aunque cada átomo de molibdeno se desplaza del centro de su respectivo octaedro hacia O_t , la distorsión tetragonal es tal que la simetría global O_h del ion se conserva (ver Fig. 2.3.1g).

Von Mattes et al. (33) y Rocchiccioli-Deltcheff et al. (34) realizaron un análisis de coordenadas normales de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Los datos más confiables se deben a los últimos autores ya que incluyen todas las coordenadas internas en el cálculo. Su método se resume a continuación.

El ion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ tiene 69 modos normales de vibración y un análisis de teoría de grupos (33-35) revela que debería haber 11 vibraciones fundamentales que son activas en Raman y 7 activas en infrarrojo (t_{1u}) en la representación vibracional irreducible. De las siete bandas predichas, solamente observamos la de 956 cm^{-1} , debido al efecto del disolvente. (Ver también la Tabla 2.3.1').

5.2 b) Espectroscopía IR de los productos sólidos

La Fig. 5.2b exhibe los espectros de infrarrojo de las muestras sólidas 1M-4M en la región de 4000 cm^{-1} a 300 cm^{-1} . Se observa gran similitud entre ellos. Las bandas que aparecen para la muestra 1M son las siguientes:

-banda muy fuerte y ensanchada a 3443 cm^{-1} con un ligero hombro a 3160 cm^{-1} . Estas bandas son debidas a la tensión y flexión de grupos hidroxilo (69), en este caso debidos a H_2O de humedad contenida en el gel, y a los grupos hidroxilo del compuesto.

-banda aguda y muy fuerte a 1630 cm^{-1} . Se debe a una flexión O-H también de H_2O (71-73).

-un par de bandas muy débiles a 1398 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} las cuales no han sido asignadas en trabajos previos a una vibración específica, sin embargo las hemos observado en el espectro de MoO_3 reactivo analítico.

-una banda a 943 cm^{-1} se observa como un hombro. Se asigna a un modo de vibración de alargamiento simétrico de un enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ (82-85).

- la banda que aparece a 798 cm^{-1} corresponde a enlaces $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ (86-89). La existencia de los enlaces $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ se justifica porque el grupo O-H trans a un oxígeno unido mediante un doble enlace al metal se encuentra labilizado. Esto ha sido demostrado en el caso de Mo(II) (158).

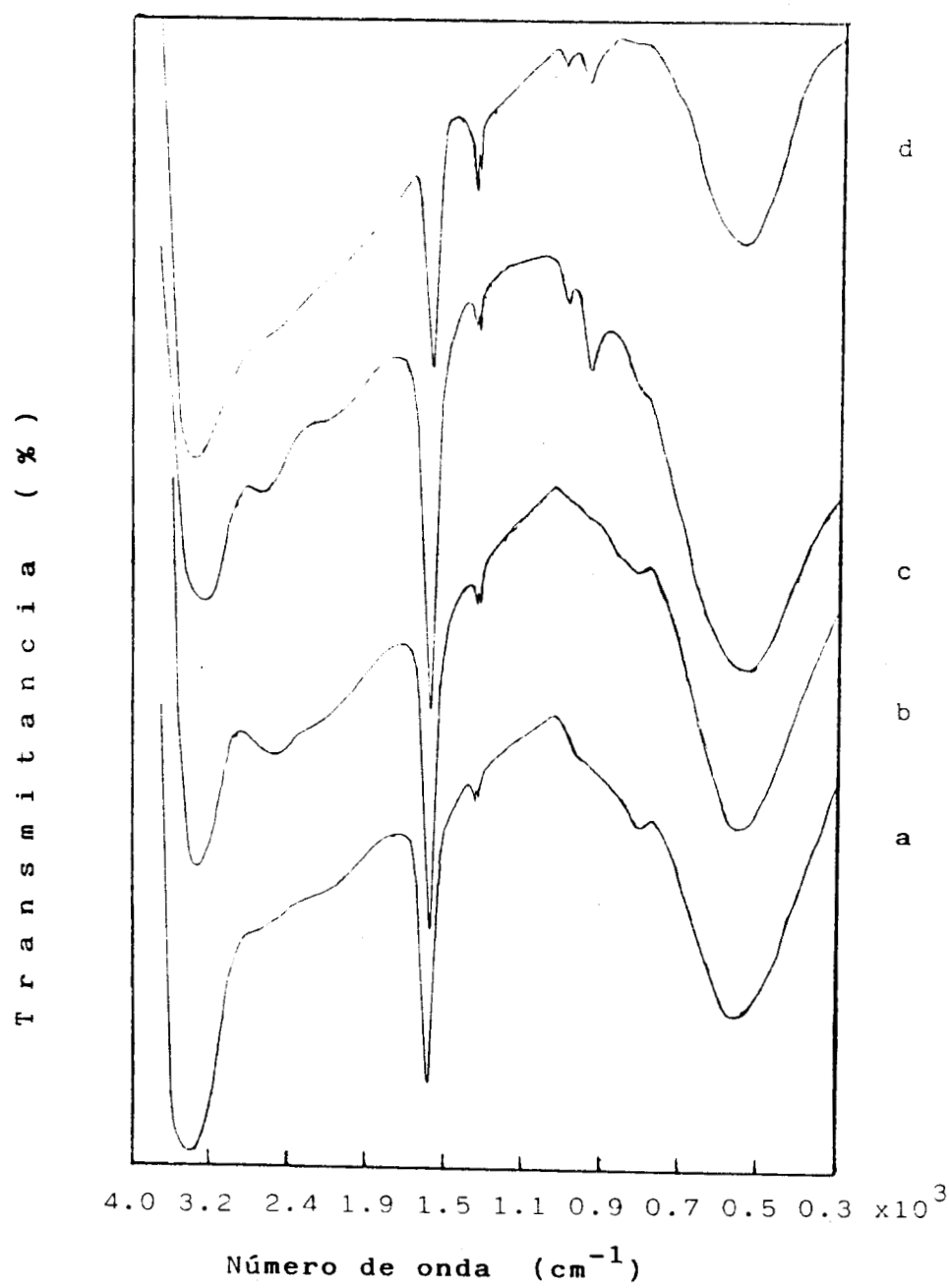


Fig. 5.2b. Espectros IR de las muestras sólidas:
a) 1M, b) 2M, c) 3M y d) 4M.

- banda fuerte y ancha a 552 cm^{-1} debida a la deformación de enlaces ($\text{O}_b\text{-Mo-O}_t$) (33,34), donde b: puente y t: terminal.
- bandas débiles y agudas a $300\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ debidas a enlaces Mo-Cl (91,92).

En lo que respecta a los espectros de las muestras 2M-4M, estos presentan ligeras variaciones con respecto al espectro de la muestra 1M. Estas diferencias se deben a la existencia de los iones y moléculas provenientes del agua de hidrólisis y de los catalizadores empleados en esos casos, los cuales modifican el ambiente químico en que se llevan a cabo las reacciones, y en consecuencia la cinética de formación del xerogel.

5.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

Las Figs. 5.3a y 5.3b exhiben los TGA y DTA respectivamente, correspondientes a la muestra 1M (muestra no hidrolizada). La primera pérdida de peso es de 1.25% y ocurre entre 20°C y 70°C y se debe a la emisión de varias especies: residuos del disolvente metanol empleado durante la reacción. Ocurre una abrupta pérdida de peso de 17.5% entre 70°C y 250°C que puede atribuirse a la desorción de metanol y de HCl producido durante la reacción.

Esta pérdida también se puede atribuir a la formación del dímero $(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)_2$. La tercera pérdida de peso se observa entre 250°C y 300°C y tiene un valor de 3.12%. Corresponde al desprendimiento de los ligantes Cl como moléculas Cl_2 y la consiguiente formación de MoO_3 a partir de 300°C . La pérdida total de peso es de 21.87%.

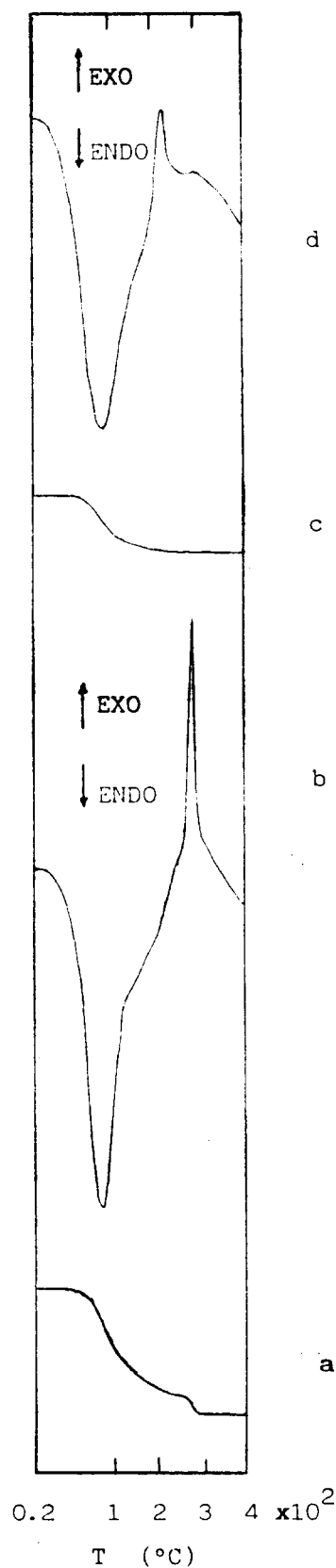


Fig. 5.3. a) análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra 1M
 b) análisis térmico diferencial (DTA) de la muestra 1M
 c) TGA de la muestra 2M
 d) DTA de la muestra 2M

104452

La Fig. 5.3c presenta el TGA de la muestra 2M (hidrolizada). Esta fué calentada a 100°C durante 24 h antes de realizar el presente análisis. Esto explica pérdidas de peso más graduales y suaves con respecto a la muestra 1M. La primera pérdida de peso ocurre entre 20 y 50°C, es de 0.64% y se debe a residuos de metanol. La segunda pérdida se observa entre 50 y 100°C y tiene un valor de 6.37%. Puede deberse a moléculas de agua que existen como humedad residual en el xerogel. Este fenómeno ocurre junto con un **pico endotérmico en el DTA (ver Fig. 5.3d) que aparece a 85°C**. El hecho de que este pico aparezca desplazado a una temperatura ligeramente mayor con respecto al anterior (65°C) se puede atribuir al tratamiento térmico previo aplicado a la muestra 2M. Así, es necesario elevar la temperatura un poco más para eliminar los residuos de agua que permanece atrapada en el xerogel. La tercera pérdida de peso de 3.18% se presenta entre 100 y 240°C. Como en el caso anterior se debe a la formación del dímero $(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)_2$ con desprendimiento de Cl_2 . Se observan en el DTA correspondiente (Fig. 5.3d) dos picos exotérmicos a 212°C y 295°C respectivamente. El TGA se estabiliza a partir de 240°C y permanece sin pérdidas de peso hasta 400°C. La pérdida total de peso es de 10.19%.

La Fig. 5.3'a muestra el TGA de la muestra 3M. La pérdida de peso que se observa es muy ligera (1.87%) en el intervalo de 20-400°C.

Se trata de la muestra catalizada con NH_4OH . Es probable que el poco cambio que presenta esta muestra se deba a que en la formación

del xerogel el NH_4OH arrastró las moléculas de agua y metanol al formar un azeótropo. El resultado es un xerogel estable que tiene principalmente la estructura dimérica mencionada anteriormente. En este caso la conversión a MoO_3 es muy gradual. La prueba de la transformación estructural de la muestra se tiene en el DTA (Fig. 5.3'b). Aparecen dos picos, uno endotérmico a 122°C , que puede atribuirse a la formación del azeótropo antes mencionado. El segundo pico es exotérmico y se encuentra en 300°C . Esto es el indicio de la transformación de las diferentes especies que constituyen la muestra a MoO_3 .

El TGA de la muestra 4M catalizada con etilamina se observa en la Fig. 5.3'c. La primera pérdida aparece en el intervalo $20\text{-}100^\circ\text{C}$ y corresponde a 6.13%. Está asociada a un pico endotérmico a 67°C . Esta pérdida corresponde a la evaporación de disolvente y agua principalmente. La segunda pérdida ocurre en el intervalo de $100\text{-}220^\circ\text{C}$ y es de 4.9%. Se atribuye al desprendimiento de HCl y agua atrapada (ocluída) en el xerogel (57). En el DTA correspondiente aparece un pico exotérmico que es casi un hombro a 140°C . Este pico indica la transformación de las especies para formar el dímero. La tercera pérdida de peso ocurre entre 220 y 350°C y es de 15.95%. Está asociada a un pico exotérmico muy fuerte que aparece a 352°C . Este cambio se puede atribuir a la pérdida de grupos metoxi retenidos en la muestra.

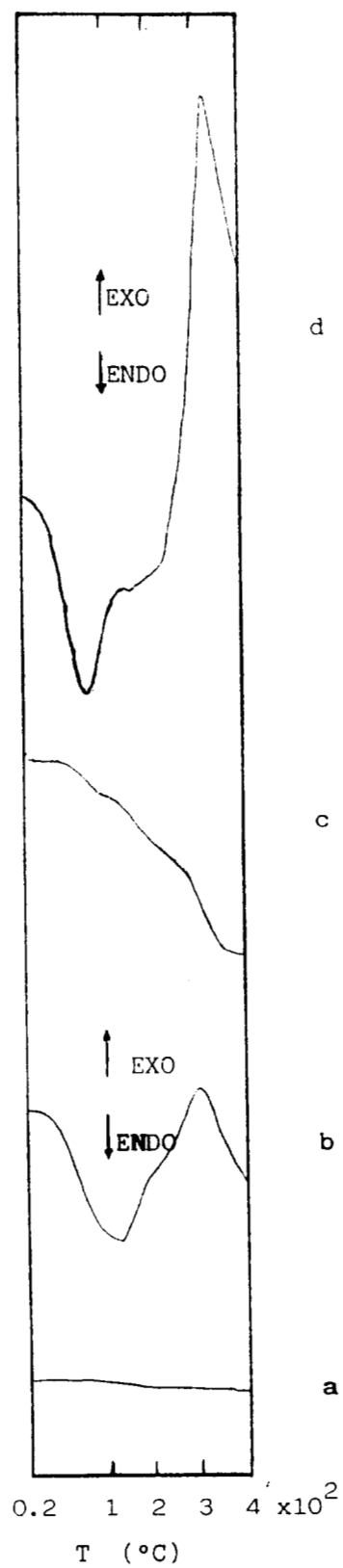


Fig. 5.3 a) TGA de la muestra 3M
 b) DTA de la muestra 3M
 c) TGA " " " 4M
 d) DTA " " " 4M

En los TGA de muestras como esta, la pérdida de peso gradual sugiere que se tienen hidratos de óxidos de molibdeno con diferentes grados de hidratación y polimerización y con un contenido muy variable de grupos metoxi e hidroxil de manera que estos grupos tienen entornos químicos diferentes en la matriz de los compuestos de molibdeno. Así, es posible la formación de MoO_3 y MoO_2 ; este último a partir del primero. Este proceso ocurre en presencia de bases como NH_4OH a temperaturas inferiores a 470°C (156). En este caso la pérdida total de peso es de 29.98%.

En el caso de las muestras hidrolizadas en medio ácido, las pérdidas de peso son en general bajas. Esto sugiere que la estabilidad de la especie formada es mayor, y que la mayoría de las especies producidas como residuos se eliminaron desde la formación del xerogel (por calentamiento previo). En la Fig. 5.3"a se observa el TGA de la muestra 5M catalizada con HCl. Presenta dos ligeras pérdidas de peso. La primera ocurre a 100°C y tiene un valor de 3.53%. Está asociada a un fuerte pico endotérmico a 70°C . Ver Fig. 5.3"b. La segunda pérdida se presenta entre 100°C y 330°C y es de 1.76%. Aparece junto a un débil pico exotérmico a 300°C . En este caso la pérdida total de peso es apenas de 5.29%.

Los resultados del TGA y DTA para la muestra 6M (catalizada con ác. acético) se observan en la Fig. 5.3"c y 5.3"d respectivamente.

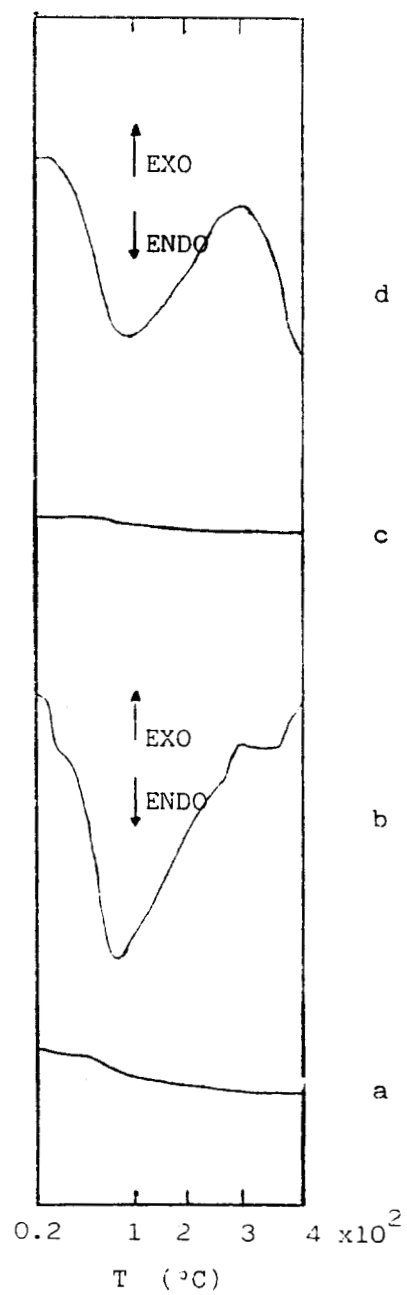


Fig. 5.3" a) TGA, b) DTA de la muestra 5M
 c) TGA, d) DTA de la muestra 6M

Aunque el cambio en el peso de la muestra no es tan perceptible, se producen cambios importantes en la estructura de la misma. Así pues, se observan dos picos uno endotérmico a 105°C y otro exotérmico a 315°C, ambos bien definidos. Como se ha mencionado en párrafos anteriores la primera pérdida se atribuye a la desorción del disolvente y productos de la reacción con agua y metanol. La segunda pérdida se asigna a la carbonización de grupos metoxi residuales en el producto.

Las diferencias que existen entre los TGA de las muestras tanto en la magnitud de las pérdidas de peso como en los intervalos de temperatura en que ocurren se deben a la presencia de especies diferentes de molibdeno. Por ejemplo, se ha encontrado que la deshidratación del $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ocurre en dos etapas, la primera entre 60 y 80°C para formar $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La segunda etapa que consiste en la formación de MoO_3 ocurre entre 110°C y 125°C (58). El compuesto $\text{MoO}_{4.10}(\text{OH})_2(\text{MoO}_{2.75} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O})$ pierde agua a 230-240°C (93). La retención de agua hasta esa temperatura promueve la hidrólisis de la muestra durante el calentamiento. Aunque se ha mencionado anteriormente la suposición de que los TGA de muestras que presentan pérdidas de peso ligeras y graduales son las más estables, debe tenerse presente también la posibilidad de que los TGA de muestras con grandes pérdidas de peso son aquellas en que el disolvente, o los grupos hidroxilo, o los grupos metoxi retenidos no presentan interacciones complicadas con la estructura de las especies de molibdeno.

5.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN SOLUCION

5.4a) muestra sin hidrolizar

En la Tabla 5.4a aparecen las bandas obtenidas en los espectros de una muestra analizada a diferentes intervalos de tiempo. Es importante mencionar que las especies que existen en solución contienen evidentemente, iones Mo(V), puesto que el Mo(VI) es un ion d^0 , el cual debería exhibir solamente bandas de transferencia de carga.

En la Fig. 5.4(a) se observa la estructura del ion $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$. Existe la posibilidad de que en solución se tenga ese ion como una de las especies predominantes. Se considera que este complejo tiene una estructura tetragonal con un enlace Mo-O notablemente corto (18), semejante a la estructura conocida del $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (94), de manera que el campo molecular está dominado por la interacción axial MoO^{3+} .

En simetría C_{4v} los enlaces en $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ se describen como sigue: un fuerte enlace σ (de simetría a_1) entre el orbital híbrido $sp\sigma$ del oxígeno y el orbital híbrido del metal $[(n+1)s + nd_z]$; dos enlaces π (de simetría e) entre los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ del oxígeno y los orbitales nd_{xz} y nd_{yz} del metal, haciendo un total de tres enlaces metal-oxígeno, cuatro enlaces σ que incluyen los orbitales $3p_z$ de los cloruros equivalentes ($\sigma_1 - \sigma_4$) y los orbitales del metal $[(n+1)s - nd_z]$ (a_1), $(n+1)p_x$ y $(n+1)p_y$ (e) y $nd_{x^2-y^2}$ (b_1).

Tabla 5.4a. Resultados del estudio de espectroscopía UV-Vis en fase líquida para la muestra 1M' antes de ser hidrolizada.

	T			I			E			M			P			O			(h)	
	0			1			2			4			18							
Banda no.	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	
ν (cm ⁻¹)	13899	14706	22222	14045	14706	22381	13793	14706	22989	13793	22727	13793	22989							
Absorbancia	0.038	0.036	0.056	0.05	0.047	0.08	0.041	0.0365	0.06	0.043	0.066	0.123	0.135							
ϵ ($\frac{\text{l}}{\text{cm mol}}$)	0.644	0.610	0.949	0.847	0.796	1.356	0.695	0.618	1.017	0.728	1.118	2.084	2.288							

El cloruro axial (σ_g) se considera enlazado al orbital restante del metal $(n+1)p_z(a_1)$; finalmente, despreciando el enlace π entre el metal y cloruro, el orbital $nd_{xy}(b_2)$ del metal es no enlazante.

Tomando como base los cálculos realizados para $VO(H_2O)_5^{2+}$, el orden relativo de los orbitales de enlace y antienlace esperado para $[MoOCl_5]^{2-}$ se muestra en la Fig. 5.4a'. Colocando los 17 electrones de valencia (10 de cinco cloros, 6 de oxígeno, 1 de Mo) **en los orbitales de menor energía se obtiene un estado base 2B_2** $(Ia_a^b)^2(IIa_1^b)^2(b_1^b)^2(e_\sigma^b)^4(IIIa_1^b)^2(e\pi^b)^4(b_2)^1$. Es conveniente dividir los estados excitados. La primera categoría son las llamadas transiciones de campo cristalino e involucran esencialmente orbitales d, y pueden estimarse como buena aproximación considerándolos como las diferencias de energía en los orbitales moleculares de un electrón. La segunda categoría incluye las transiciones "de transferencia de carga", esto es, la promoción de un electrón del orbital π del oxígeno a los orbitales del ion metálico.

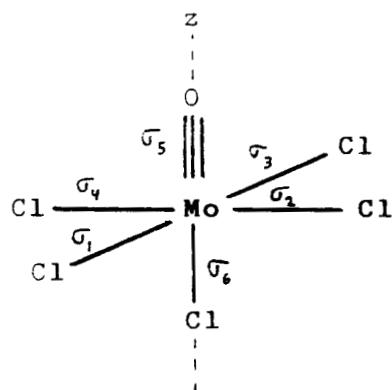
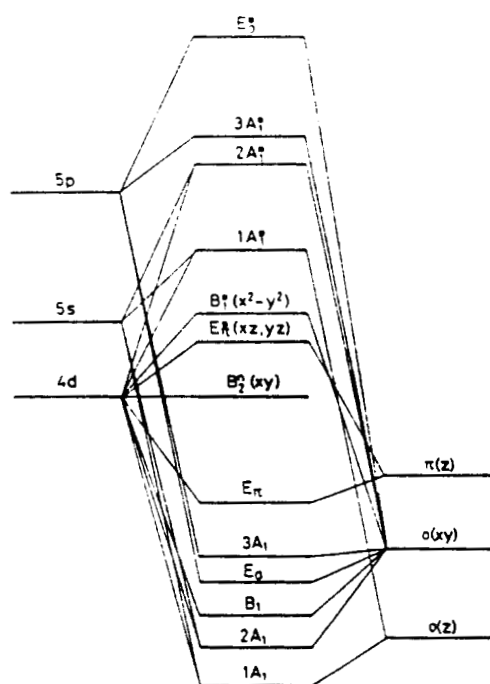


Fig. 5.4a. Estructura del ion $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$.



orbitales orbitales orbitales
atómicos molecula- atómicos
del Mo res

Fig. 5.4a'. Diagrama orbital molecular para un complejo MO_5 .

104452

En lo que respecta a los datos que se presentan en la Tabla 5.4a, la primera medición se hizo inmediatamente después de hacer reaccionar el MoOCl_4 con MeOH . En el espectro se observaron tres bandas, una a 13889 cm^{-1} , asignada a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$. La segunda banda aparece a 14706 cm^{-1} como un hombro que puede considerarse un desdoblamiento de la primera (51). Una tercera banda aparece a 22222 cm^{-1} , y se debe a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (97). Se observa en la Tabla 5.4a que para la determinación realizada con una hora de reflujo aparecen las mismas bandas. Ocurre algo semejante a las dos horas. Sin embargo el análisis realizado a las 4 horas ya no se observa el hombro. Esto se debe a un aumento en la intensidad de la banda de ca. 14000 cm^{-1} . Dicha banda en la primera determinación tenía una absorptividad molar ϵ (coeficiente de extinción molar) de 0.664, y a las cuatro horas el valor de ϵ aumentó a 0.728. También, la banda que originalmente se encontraba a 22222 cm^{-1} se ha desplazado hasta 22727 cm^{-1} y se ha intensificado pasando de un valor $\epsilon = 0.949$ a $\epsilon = 1.118$.

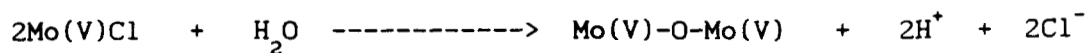
El fenómeno se repitió al tomar una nueva muestra a las 18 horas de reflujo. De acuerdo con los resultados mencionados en los párrafos anteriores sugerimos que inicialmente se tenían en solución como especies detectables MoOCl_3 y $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$. D. A. Edwards reportó (98) que el MoOCl_3 presenta dos picos en el visible a 13700 cm^{-1} y a 22200 cm^{-1} . También menciona que el $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ tiene picos de absorción a 14100 cm^{-1} y a 22400 cm^{-1} . En los resultados obtenidos en la Tabla 5.4a se observan inicialmente tres bandas que pueden

asignarse a las dos especies mencionadas. La cercanía de las bandas de absorción impide que todas se distingan claramente; es decir aparecen traslapadas, sobre todo en los momentos iniciales.

5.4 b) Muestra hidrolizada

Cuando la muestra tenía 24 horas de reflujo, se le agregó agua en una relación molar $nH_2O/nMo = 300$ lo cual produjo un cambio en la coloración de la solución de verde esmeralda a azul intenso. Al mismo tiempo, ocurrió un nuevo cambio en el espectro (ver Tabla 5.4b). Se intensificó notablemente la banda 1 hasta alcanzar un valor $\epsilon = 4.949$ siendo además, la única banda observable en ese momento. Este fenómeno puede explicarse en forma preliminar como un aumento en la interacción entre Mo y los átomos de oxígeno provenientes de H_2O que se encuentran solvatando al ion metálico.

La adición de agua a soluciones de color verde de Mo(V) produce una intensificación en el color (99-101). Tal comportamiento frecuentemente es característico de la formación de puentes de oxígeno entre iones paramagnéticos (100-102). Así, puede proponerse que ocurre la siguiente reacción:



(26)

Tabla 5.4b. Resultados del estudio de espectroscopía UV-Vis en fase líquida para la muestra 1M' después de hidrolizada con $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 300$

	T	I	E	M	P	O	(h)
	24		26		28		48
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	13423		13333		13514		13514
absorban- cia	0.292		0.034		0.055		0.026
$\epsilon \left(\frac{\text{l}}{\text{cm mol}} \right)$	4.949		0.576		0.932		0.441

Nota. Los tiempos indicados en la Tabla están referidos al momento en que se inició la reacción.

de tal manera que se tendría un dímero que puede ser representado como se muestra en la Fig. 5.4b. A esta molécula corresponde la banda a 13423 cm^{-1} que aparece en el espectro inmediatamente después de la hidrólisis. Esta transición electrónica no puede asignarse de acuerdo a la notación empleada anteriormente, ya que se trata de una nueva molécula que tiene una simetría diferente.

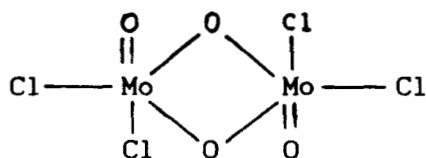


Fig. 5.4b. Dímero formado después de la hidrólisis.

5.4 c) Muestras hidrolizadas con diferentes cocientes $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo}$

En la Tabla 5.4c se observan los resultados obtenidos para la hidrólisis de cinco muestras tratadas con diferentes cantidades de H_2O . Para la muestra con $\text{nH}_2\text{O} = 25$ en el espectro aparecen dos bandas de intensidades similares ($\epsilon_1 = 25.5$, $\epsilon_2 = 23.5$). La primera aparece a 12788 cm^{-1} y se asigna a ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$. La segunda banda aparece a 14728 cm^{-1} y se puede considerar como desdoblamiento de la banda anterior. En estas condiciones el efecto de agua de hidrólisis todavía no es tan marcado. Lo anterior puede decirse de acuerdo a los espectros que se obtuvieron al agregar cantidades mayores de agua. Así, para la muestra con $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo} = 50$ solamente aparece una banda a 13793 cm^{-1} muy intensa ($\epsilon = 298.3$) comparada con cualquiera de las anteriores. Esta banda ha sido asignada a una transferencia de carga desde los orbitales π del oxígeno hacia el ion molibdeno. Esta es la banda que aparece en los demás espectros, centrándose en 13700 cm^{-1} para $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo} = 75, 100$ y 300 .

La banda de transferencia de carga que involucra a los orbitales π del oxígeno del ion molibdenilo se encuentra en una región de energía intermedia entre las transiciones ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$. Sin embargo, no siempre se observa. Su presencia se detecta mediante los valores de ϵ . Esta banda puede aparecer desplazada hacia la región de las otras transiciones.

Tabla 5.4c. Resultados del estudio de espectroscopia UV-Vis en fase líquida para muestras tratadas con diferentes cocientes $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo}$.

	C O C I E N T E		M O L A R	($\text{n H}_2\text{O} / \text{n Mo}$)		
	2 5		5 0	7 5	1 0 0	3 0 0
Banda No.	1	2	1	1	1	1
ν (cm^{-1})	12788	14728	13793	13700	13700	13700
absorbancia	0.0753	0.0695	0.88	0.722	0.765	0.495
ϵ ($\frac{\text{l}}{\text{cm mol}}$)	25.5	23.5	298.3	244.7	259.3	167.8

Nota. Todas las muestras fueron analizadas después de 24 horas de haber sido hidrolizadas. La hidrólisis se hizo en condiciones de reflujo. Después de hidrolizar la muestra se continuó el reflujo.

5.5 REFLECTANCIA DIFUSA

En la Fig. 5.5a se observan los espectros de reflectancia difusa de las muestras 1M-4M. Aunque todos ellos tienen aproximadamente la misma intensidad en su absorbancia máxima (ca.0.5), la intensidad de las bandas individuales varía entre espectros.

Para la discusión de los espectros de reflectancia difusa, se puede tomar como referencia la asignación de bandas que aparecen en el espectro del ion vanadilo VO^{2+} , que es un ion d^1 (18). De esta manera, se puede hacer la asignación de bandas para el espectro del ion MoO^{3+} .

El ion MoO^{3+} tiene la configuración externa d^1 . La interacción π en el enlace M-O (alineado en la dirección del eje z) involucra tanto al orbital d_{xz} como al d_{yz} , los cuales se convierten en antienlazantes con respecto al orbital d_{xy} , el cual es el orbital de menor energía que acomoda el electrón d. Suponiendo una hexacoordinación del ion Mo^{5+} y simetría C_{4v} , los orbitales se etiquetan como se muestra en la Fig. 5.5a'.

La energía de la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ refleja el grado de donación de la densidad electrónica del ion óxido O(II) a Mo en el enlace π de MoO^{3+} .

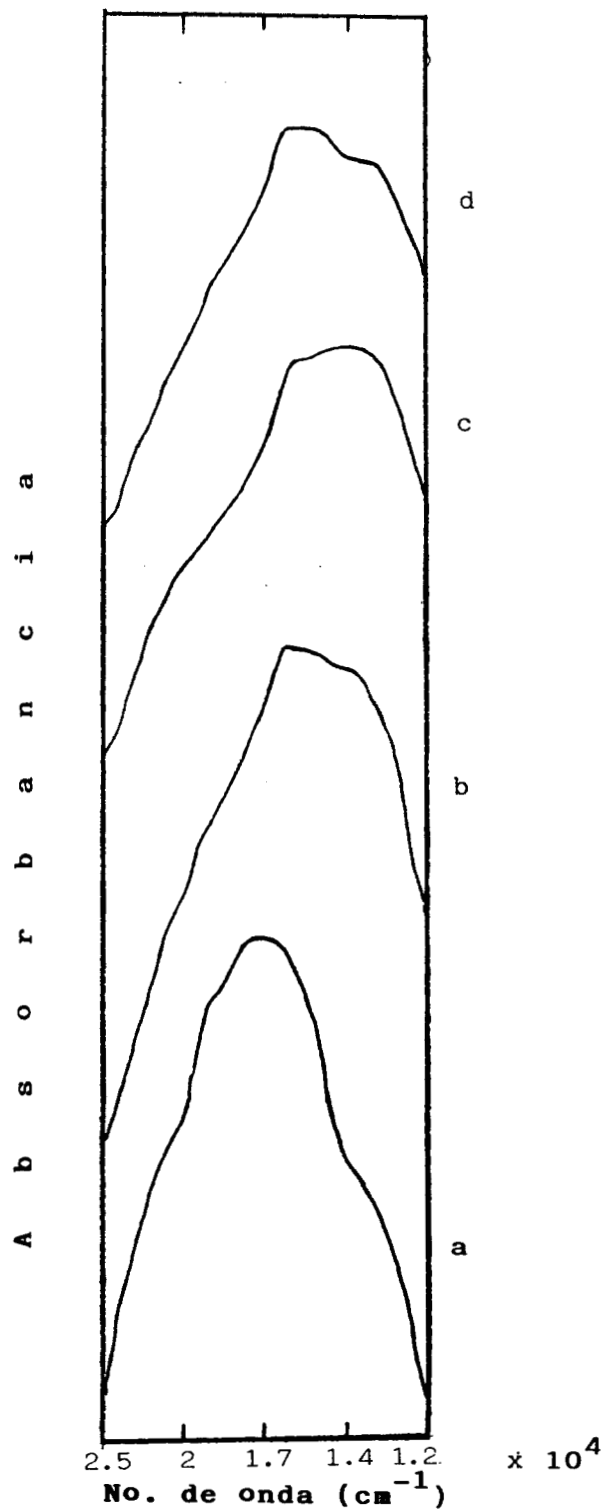
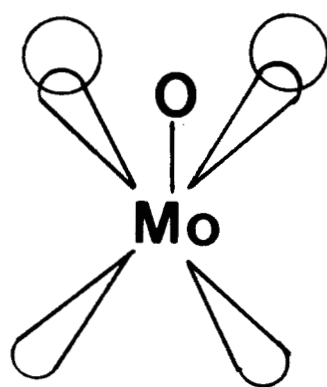


Fig. 5.5a. Espectros de reflectancia difusa de las muestras: a) 1M, b) 2M, c) 3M, d) 4M.



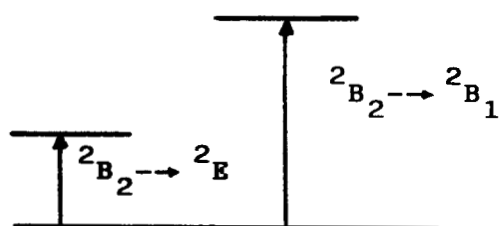
a)

$d_{z^2} (a_1)$

$d_{x^2-y^2} (b_1)$

$d_{xz}, d_{yz} (e)$

$d_{xy} (b_2)$



b)

Fig. 5.5a'. a) enlace p_π-d_π en el ion MoO³⁺ (mostrado en un plano). b) Diagrama de niveles de energía del orbital d mostrando la posición del electrón (suponiendo una simetría C_{4v}).

En los compuestos que se discuten a continuación existe la posibilidad de la presencia de otros estados de oxidación que podrían ocasionar bandas d-d.

Muestra 1M. Aparece un hombro a 13889 cm^{-1} . De acuerdo con un estudio teórico del ion vanadilo, y con más generalidad de iones nd^1 realizado por Ballhausen y Gray (51), puede asignarse a la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(I)}$. La segunda banda, que es la más intensa de todas aparece a 16667 cm^{-1} , y asigna a ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$. También aparecen como hombros dos bandas a 18519 cm^{-1} y 21053 cm^{-1} , las cuales se pueden considerar como un desdoblamiento del nivel E en los niveles $\text{A}_1(\text{d}_{xz})$ y $\text{B}_1(\text{d}_{yz})$ (107).

Muestra 2M. Se observan solamente dos bandas. La primera a 13793 cm^{-1} , que se asigna a la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(I)}$, y la segunda a 16129 cm^{-1} que se atribuye a ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$. En este caso no se observan bandas menores como hombros debido a que las bandas observables son muy intensas y opacan a las demás.

Muestra 3M. Presenta una banda ancha a 14085 cm^{-1} , que se puede asignar a la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(I)}$. Aparece como un hombro abrupto un pico a 15625 cm^{-1} que es la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$. Existe también un hombro a 20000 cm^{-1} . Esta banda se debe a la presencia de dos centros Mo(V) cercanos unidos entre sí mediante ligantes puente. Un aumento en la intensidad de las bandas se observa en los dímeros de Mo(V) .

Se ha encontrado que la intensidad de las bandas de campo ligante y de transferencia de carga son mucho más cercanas en magnitud en el espectro de reflectancia difusa con respecto a los espectros en

solución (108).

Muestra 4M. Presenta solamente dos bandas, una que es un hombro a 13793 cm^{-1} asignada a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$. La segunda banda aparece a 16000 cm^{-1} , y se puede asignar a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ desplazada.

Muestra 5M. (No aparece en la Fig. 5.5a). Presenta una banda intensa a 12900 cm^{-1} que se encuentra muy desplazada hacia la región de menor energía con respecto a todas las muestras anteriores. Este efecto puede atribuirse a la formación de especies oligoméricas que se forman a pH bajos (muestra catalizada con HCl). Esta banda se asigna a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$. También aparece un hombro a 16000 cm^{-1} debido a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$.

Muestra 6M. Se trata de un espectro con una banda que aparece a $12\ 820\text{ cm}^{-1}$, y un hombro a 16000 cm^{-1} como en la muestra anterior.

En general se observa un desplazamiento de los espectros hacia la región infrarroja. Esto se debe a la formación de puentes oxo en los oligómeros que conduce a una disminución de la energía del campo ligante.

La forma de los espectros confirma la conclusión de Horner y Tyree (96) de que la distorsión tetragonal debida al grupo molibdenilo es la característica más importante del esquema de orbital molecular y que la sustitución de varios ligantes por los cloruros de $[MoOCl_5]^{2-}$ no afecta grandemente al espectro en la región visible. También debe hacerse notar que la gran intensidad de las bandas de transferencia de carga intervalencia es característica de los materiales amorfos: resulta de la

introducción de un término de desorden W_d en la energía intersticial. Junto con el aumento en la intensidad de las bandas de intervalencia aparecen hombros en la región del infrarrojo cercano lo cual no está entendido todavía (pero se encuentran frecuentemente en sistemas parcialmente localizados) (107).

Aunque no se observaron bandas definidas claramente en la región ultravioleta en ninguna de las muestras, Allen et al. (109) encontraron que para algunos compuestos de Mo(V) aparecen tres bandas en esta región y las asignaron a la transferencia de un electrón de un orbital π enlazante (e_{π}) que se asocia principalmente al átomo de oxígeno, ya sea a un orbital no enlazante o a un enlazante de carácter esencialmente d.

5.6 ESTUDIO POR RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO (ESR)

5.6 a) Espectro ESR de MoOCl_4

El análisis se realizó a 298 K en el intervalo 1900-4900 G empleando un espectrómetro Varian E-104 en la banda X. La Fig. 5.6a muestra el espectro obtenido. El MoOCl_4 no debería mostrar ninguna señal de esr ya que se trata de un compuesto diamagnético, porque el ion Mo(VI) tiene una configuración externa d^0 . Se trata de un espectro típico de Mo(V) en simetría axial. Esto puede explicarse diciendo que en la muestra existen numerosas especies que contienen Mo(V). Se puede plantear que una de las especies es el MoOCl_3 , cuya formación se explica mediante la siguiente reacción

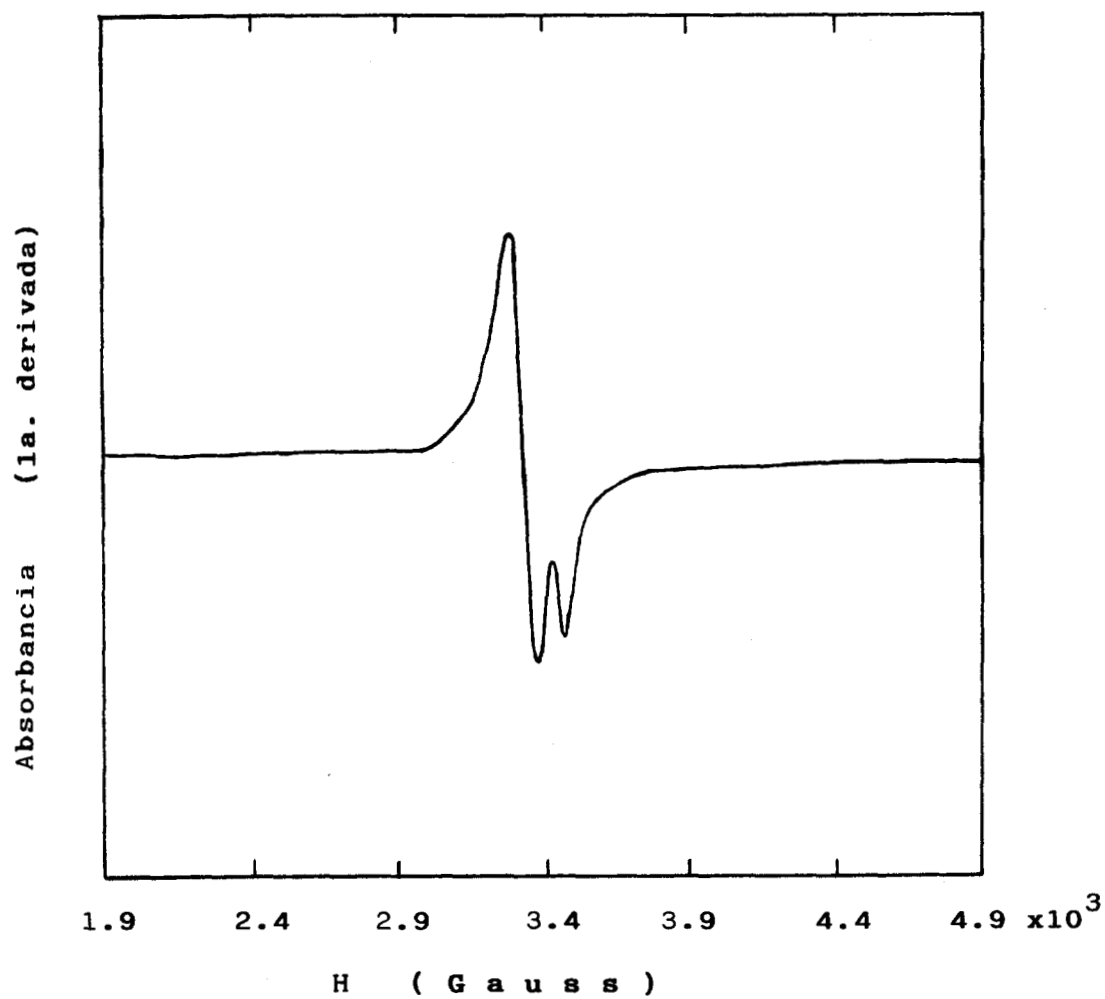
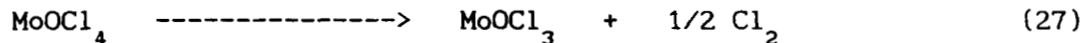


Fig. 5.6a. Espectro ESR de MoOCl_4 a 298 K.

104452



Se calcularon, a partir del espectro de esr:

$$g_{\parallel} = 1.959 \quad g_{\perp} = 1.882 \quad g_{\text{iso}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3 = 1.907 \quad (28)$$

Se observa que $g_{\parallel} > g_{\perp}$, lo cual nos permite afirmar que se trata de una especie Mo(V) en un campo axial. Además esta relación concuerda con los resultados obtenidos en los análisis de otras especies de Mo(V) que contienen cloro (47).

5.6 b) espectros esr de las muestras líquidas

Los compuestos de valencia mezclada de molibdeno (denominados "azules de molibdeno") contienen Mo(VI) y Mo(V). Estas especies presentan espectros esr que han sido interpretados suponiendo atrapamiento o retención de electrones a baja temperatura (110,111). Esta descripción de la estructura electrónica corresponde a sistemas de la clase II en la clasificación de Robin y Day (112) de compuestos de valencia mezclada. La clase II incluye los compuestos en que ocurre deslocalización, pero ambos tipos de sitios (en este caso Mo(V) y Mo(VI)) son diferenciables de tal manera que el electrón desapareado permanece diferentes tiempos en los sitios.

Para los compuestos de la clase II pueden ocurrir dos procesos de transferencia electrónica : (i) transferencia térmica de electrones, semejante al denominado proceso "hopping" en sólidos, y (ii) una transferencia óptica de electrones.

Aunque se han realizado muchos estudios de esr de polianiones que contienen Mo(V) (47,113) es reciente el descubrimiento y la interpretación correcta de la estructura hiperfina debida al acoplamiento entre ^{95}Mo y ^{97}Mo (cuya abundancia natural es 15.72% y 9.46% respectivamente). Por ejemplo, la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{19}]^{3-}$ presenta una estructura hiperfina de seis líneas a 77 K, implicando localización electrónica en un átomo de molibdeno solamente en la escala de tiempo esr.

Con respecto a las muestras estudiadas en esta tesis, se puede decir que se trata de de muestras típicas de especies de Mo(V) en campos axiales. Una característica notable es el valor relativo del tensor g ($g_{\parallel} > g_{\perp}$), en concordancia con los valores observados en otras especies de molibdeno que contienen cloro (47).

Efecto de la variación del cociente $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo}$

Las muestras se obtuvieron mediante el procedimiento que se indica a continuación: se prepararon seis soluciones 1M' (ver secc. 4.1). Una se analizó tal cual (muestra 1M^{*}). A las otras cinco soluciones se les agregó agua en las cantidades molares $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo}$: 25, 50, 75, 100 y 300 que se identificaron como 2M^{*}, 3M^{*}, 4M^{*}, 5M^{*}, y 6M^{*} respectivamente.

Las muestras preparadas se analizaron a 77 K en el intervalo de 3000-3600 G. La Fig. 5.6b muestra los resultados obtenidos. Se observa que solamente aparecen las muestras 1M^{*}-3M^{*}. Esto se debe a que no se obtuvieron espectros bien definidos para las muestras

restantes por la aparición de ruido y ensanchamiento excesivo de la señal paramagnética. Indudablemente el agua empleada en la hidrólisis afecta en forma considerable a las especies presentes en la solución congelada. Esto se debe a la constante dieléctrica del agua. También debe tomarse en cuenta la modificación de las especies isopolimolibdato a partir de la solvatación. Aparte, se observan líneas hiperfinas paralelas y perpendiculares bien definidas en los espectros de las muestras 1M* y 2M*, que son típicos del ion Mo(V) en simetría axial y pueden ser descritos mediante el Hamiltoniano:

$$H = g_{\parallel} \beta H S_z + g_{\perp} \beta (H S_x + H S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (29)$$

De acuerdo con la literatura (112) el Mo(V) (configuración al estado libre $4d^1$, estado base 2D) existe en la mayor parte de los compuestos estudiados en forma de MoO^{3+} . Todos ellos se caracterizan por tener simetría axial o ligeramente rómbica con valores $g_{\parallel} \sim g_{\perp} \sim 1.87-1.97$ y separaciones hiperfinas $A_{\parallel} = 80-100 \times 10^{-4}$ y $A_{\perp} = 30-50 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

La Tabla 5.6b muestra los parámetros obtenidos a partir de los espectros de la Fig. 5.6b.

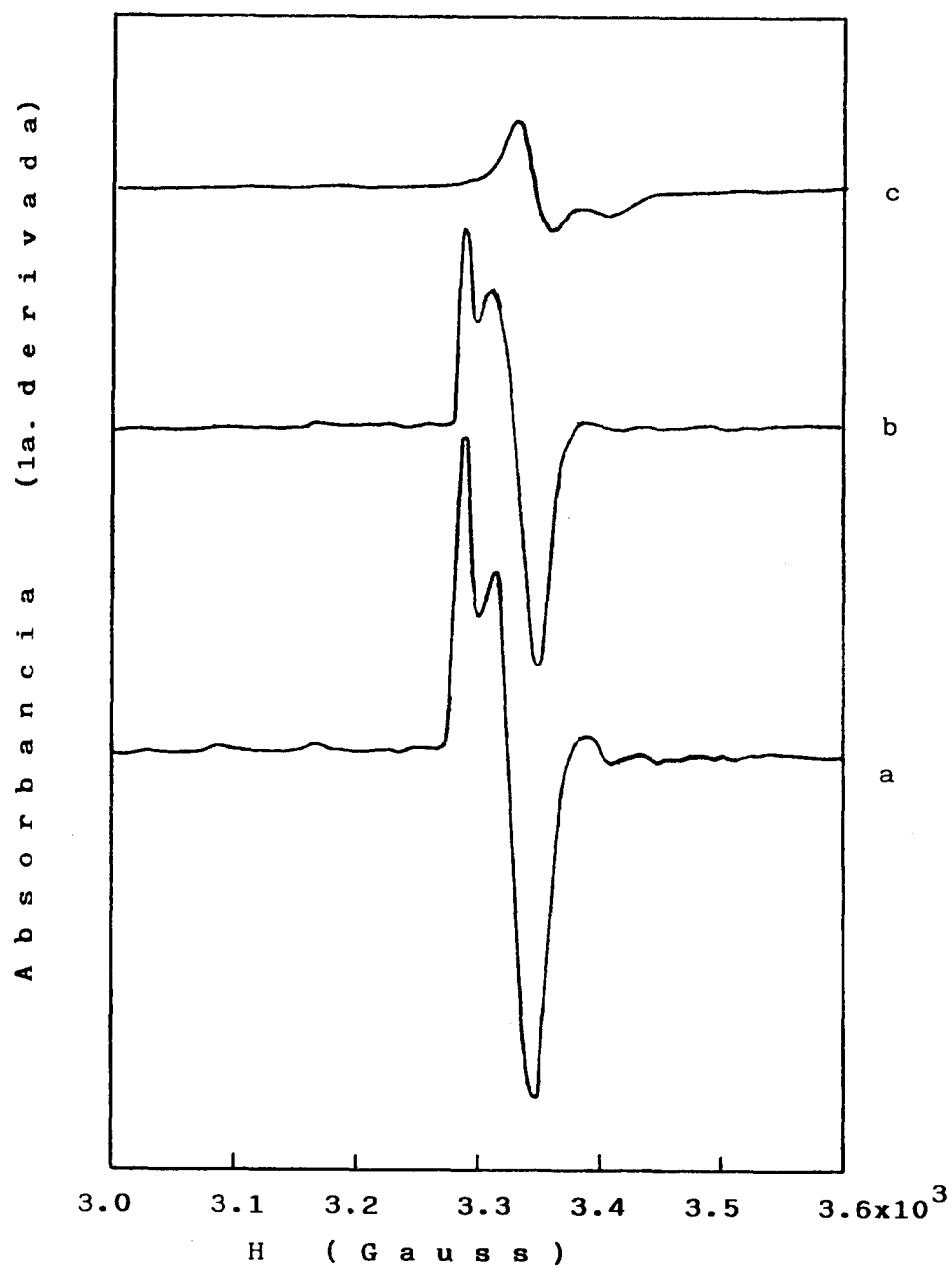


Fig. 5.6b. Espectros esr de soluciones preparadas con MeOH e hidrolizadas posteriormente. a) $1M^*$, b) $2M^*$, c) $3M^*$. En todos los casos $T = 77K$.

Tabla 5.6b. Parámetros anisotrópicos de esr de las muestras 1M*, 2M* y 3M* a 77 K

Muestra	g_{iso}	$g_{ } (g_z)$	$g_{\perp} (g_x, g_y)$	$g_{ } - g_{\perp}$	$A_{ }$ ($cm^{-1} \times 10^{-4}$)	$A_{\perp}$ ($cm^{-1} \times 10^{-4}$)
1M*	1.975	1.989	1.968	0.021	75.3	32.4
2M*	1.969	1.983	1.962	0.021	72.5	32.4
3M*	1.939	1.959	1.930	0.029	----	41.1

La existencia de diferentes sitios metálicos en la estructura permite postular la posibilidad de intercambio electrónico intramolecular. Como dijimos anteriormente, la aparición de una estructura hiperfina de seis líneas (ver Fig. 5.6b) es característica de un electrón desapareado localizado solamente en un molibdeno de la estructura que existe en solución.

Los factores g se midieron tomando como referencia una muestra de DPPH (radical libre 2,2-Di(4 ter octilfenil)1 picril hidrazil). Los valores que aparecen en la Tabla 5.6b para $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ muestran que en todos los casos $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Estos resultados indican que el Mo tiene enlazados iones Cl^{-} en su esfera de coordinación con retención del enlace Mo-O que es un enlace corto.

De acuerdo con los estudios de esr realizados para diferentes complejos (111, 113, 115-123), se puede afirmar que todos ellos caen en dos categorías: una en que $g_{\parallel} > g_{\perp}$ y otra en que $g_{\parallel} < g_{\perp}$. El único cambio entre todos estos complejos se debe a la naturaleza de los ligantes, los cuales influyen en los valores relativos de los componentes del tensor g a través de la constante de acoplamiento spin-órbita λ_L de los átomos enlazados al molibdeno. $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ se calcularon a partir de los espectros de las muestras.

Comparando los valores obtenidos de $g_{\parallel} > g_{\perp}$ con los reportados por otros investigadores para diferentes complejos se encuentra que las especies en solución pueden proponerse como mezclas de los complejos $MoOCl_{4-n-x}(OH)_x^{-y}$, $[MoOCl_5]^{2-}$ y $[MoOCl_4(H_2O)]^{-}$ (116,121); esta última especie principalmente en la muestra 3M*,

debido al exceso de agua empleada en la hidrólisis. En este caso una molécula de H_2O sustituye a un ion Cl^- .

En las expresiones (10) y (11) tanto el metal como los ligantes afectan los componentes del tensor g . También puede observarse que λ_1 aparece solamente en la expresión $g_{||}$ pero no en la de $g_{\perp}$. Esto explica por qué los valores de $g_{||}$ aumentan cuando λ_L aumenta (123).

En lo sucesivo se considerará un eje C_4 a lo largo del enlace Mo-O, que es un enlace corto y representa el eje z. Como una primera aproximación se considera que los iones cloruro se encuentran en los ejes x e y equidistantes del ion metálico.

Una característica esencial de los orbitales moleculares se desprende de la corta distancia entre el ion central y el oxígeno (que se encuentra en el eje z) en el vértice de un octaedro: se trata de un traslape considerable entre los orbitales vacíos xz y yz del ión metálico central y los orbitales llenos p_x y p_y del oxígeno. Estos orbitales tienen las simetrías correctas para la formación de dos enlaces. Los orbitales enlazantes se estabilizan con respecto a los orbitales p originales mientras que los orbitales antienlazantes se desestabilizan con respecto a los orbitales d originales. Así, en este tratamiento de orbitales moleculares simplificado los orbitales antienlazantes xz, yz son más altos en energía que el orbital no enlazante xy. Mediante este razonamiento Ballhausen y Gray encontraron que el orbital xy es el de menor energía en los iones vanadilo (51).

Los espectros de un gran número de compuestos vanádicos son angostos y bien definidos a temperatura ambiente. Ocurre lo mismo con los complejos oxomolibdenilo, lo cual implica que el nivel xy debe ser el más bajo. La otra solución que consiste en que los orbitales xz , yz son los de menor energía implicaría un espectro observable solamente a temperaturas muy bajas (124).

Las funciones de onda LCAO-MO para los orbitales necesarios en esta discusión son

$$|B_2\rangle = \beta_2 |d_{xy}\rangle - \beta_2' |\phi_{b2}\rangle \quad (30)$$

$$|B_1\rangle = \beta_1 |d_{x^2-y^2}\rangle - \beta_1' |\phi_{b1}\rangle \quad (31)$$

$$|E\rangle = \epsilon |d_{zx}, d_{yz}\rangle - \epsilon' |\phi_{ex, ey}\rangle \quad (32)$$

donde los orbitales ligantes ϕ son grupos de orbitales que tienen la simetría apropiada para combinarse con los orbitales del ion metálico. Empleando la teoría del tensor g desarrollado por Abragam y Price (125), los componentes del tensor g , $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ son los que aparecen en las ecs. (10) y (11) (47).

5.6 c) espectros de muestras sólidas

Los valores obtenidos para el tensor g de las muestras 1M-5M sólidas a 77 K se muestran en la Tabla 5.6c. En todos los espectros desaparece la estructura hiperfina. Esto se debe a que se reducen significativamente los valores de $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ al grado que no es posible medirlos. Este cambio se puede atribuir a una deslocalización electrónica.

**Tabla 5.6c. Resultados de los espectros esr de las
muestras 1M-5M a 77 K.**

Muestra	g
1M	1.934
2M	1.937
3M	1.949
4M	1.939
5M	1.915

Debido a que se han reportado estudios que demuestran que algunos complejos de Mo(IV) son diamagnéticos a temperatura ambiente, y a que muy pocos compuestos de este tipo presentan paramagnetismo independiente de la temperatura (con momentos magnéticos que varían en el intervalo de 0.6-0.9 magnetones de Bohr) (66,128-131). no es posible detectar estas especies (si existen) mediante la técnica de esr.

5.7 CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

5.7 a) muestras líquidas

La expresión teórica para la susceptibilidad magnética es (132):

$$\chi = C/T + \chi_{HF} \quad (33)$$

donde:

C: constante de Curie

χ_{HF} : contribuciones independientes de la temperatura a la susceptibilidad magnética (términos de alta frecuencia "high frequency")

en este caso (51)

$$C = [N\beta^2(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)]/12k \quad (34)$$

$$\chi_{HF} = [(2/3)N\beta^2 \sum \langle \Psi_0 | L + 2S | \Psi_1 \rangle^2 / (\Delta E_{0,1})] \quad (35)$$

donde

β : magnetón de Bohr

N : número de Avogadro

k : constante de Boltzmann

$\Delta E_{0,1}$: energía de la transición de ψ_0 a ψ_1

además, para la muestra 1M* el alcóxido en fase líquida

$$g_{\parallel} = 1.989 \text{ y } g_{\perp} = 1.968$$

Las mayores contribuciones a χ_{HF} son de los estados excitados 2B_1 y $^2E(I)$ en este caso. Las contribuciones de los demás estados excitados se ignorarán. Así, la ec. (33) se convierte en

$$\chi = [N\beta^2(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)]/(12kT) + (2/3)(N\beta^2\Sigma |\langle \psi_0 | L + 2S | \psi_1 \rangle|^2 / (\Delta E_{0,1})) \quad (36)$$

que se puede escribir más explícitamente como

$$\begin{aligned} \chi = & (6.02 \times 10^{23})(9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss})^2 [(1.989)^2 + 2(1.968)^2] / \\ & (12)(1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/K})(T) + \\ & (2/3)(6.02 \times 10^{23})(9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss})^2 \\ & [(1+1)(c_{1e}^*)^2 / (\Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2E(I))) + (4+4)(c_{1b_1}^*)^2 / (\Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2B_1))] \end{aligned} \quad (37)$$

donde

c_1^* : niveles antienlazantes (calculados para evaluar las integrales de traslape, empleando las funciones radiales SCF (self consistent field) reportadas para vanadio por Watson (133) y las funciones radiales SCF para el oxígeno tomadas de los datos proporcionados por Hartree (134)

sabiendo que

$$\Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2E(I)) = 13889 \text{ cm}^{-1}$$

y

$$\Delta E(^2B_2 \rightarrow ^2B_1) = 14706 \text{ cm}^{-1} \text{ (valores experimentales. Ver secc. espectroscopía UV-Vis)}$$

$$c_{1e}^* = 1.113, \quad c_{1b1}^* = 0.946$$

se puede obtener una expresión simplificada para χ :

$$\chi_{\text{calc.}} = 0.365/T + 115 \times 10^{-6} \quad (38)$$

a partir de la cual se obtienen los resultados presentados en la Tabla 5.7a. A continuación se presentan también las Figs. 5.7a y 5.7a' que representan las gráficas χ vs T y χ vs $1/T$ respectivamente, las cuales muestran que se trata de una sustancia que presenta una contribución paramagnética independiente de la temperatura.

5.7 b) muestras hidrolizadas

La Tabla 5.7b muestra los resultados. En ella se observan solamente las muestras $2M^*$ y $3M^*$ (correspondientes a nH_2O/nMo : 25 y 50 respectivamente) que se comparan con $1M^*$. Aunque se prepararon las muestras con nH_2O/nMo : 75, 100 y 300 no fue posible calcular la expresión correspondiente para $\chi_{\text{calc.}}$ debido a que no se obtuvieron los parámetros $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$ para estas últimas muestras. A su vez, la razón de esto es que no fue posible obtener los espectros de las muestras con $nH_2O/nMo > 75$ por la gran cantidad de ruido que aparecía en esos casos. Aparentemente la concentración de molibdeno no es suficientemente grande para poder ser analizada.

En lo que respecta a los resultados que presenta la Tabla 5.7b puede decirse que se esperaría una disminución de la susceptibilidad de las muestras al aumentar la cantidad de agua de hidrólisis. Esto en parte por el acoplamiento antiferromagnético de las especies de $Mo(IV)$, y también debido al diamagnetismo de las moléculas de H_2O .

Tabla 5.7a. Valores calculados para la susceptibilidad magnética del alcóxido en fase líquida, a diferentes temperaturas.

T(K)	1/T(K ⁻¹)	$\chi \cdot (10^{-6})$
1	1	365 115.0
25	0.04	14 715.0
50	0.02	7 415.0
75	0.013	4 860.0
100	0.01	3 765.0
125	0.008	3 035.0
150	0.006	2 305.0
175	0.0057	2 195.5
200	0.005	1 940.0
225	0.0044	1 721.0
250	0.004	1 575.0
273	0.0036	1 429.0
298	0.00335	1 337.8
300	0.0033	1 319.5
325	0.0030	1 210.0
350	0.0028	1 137.0
375	0.0026	1 064.0
400	0.0025	1 027.5

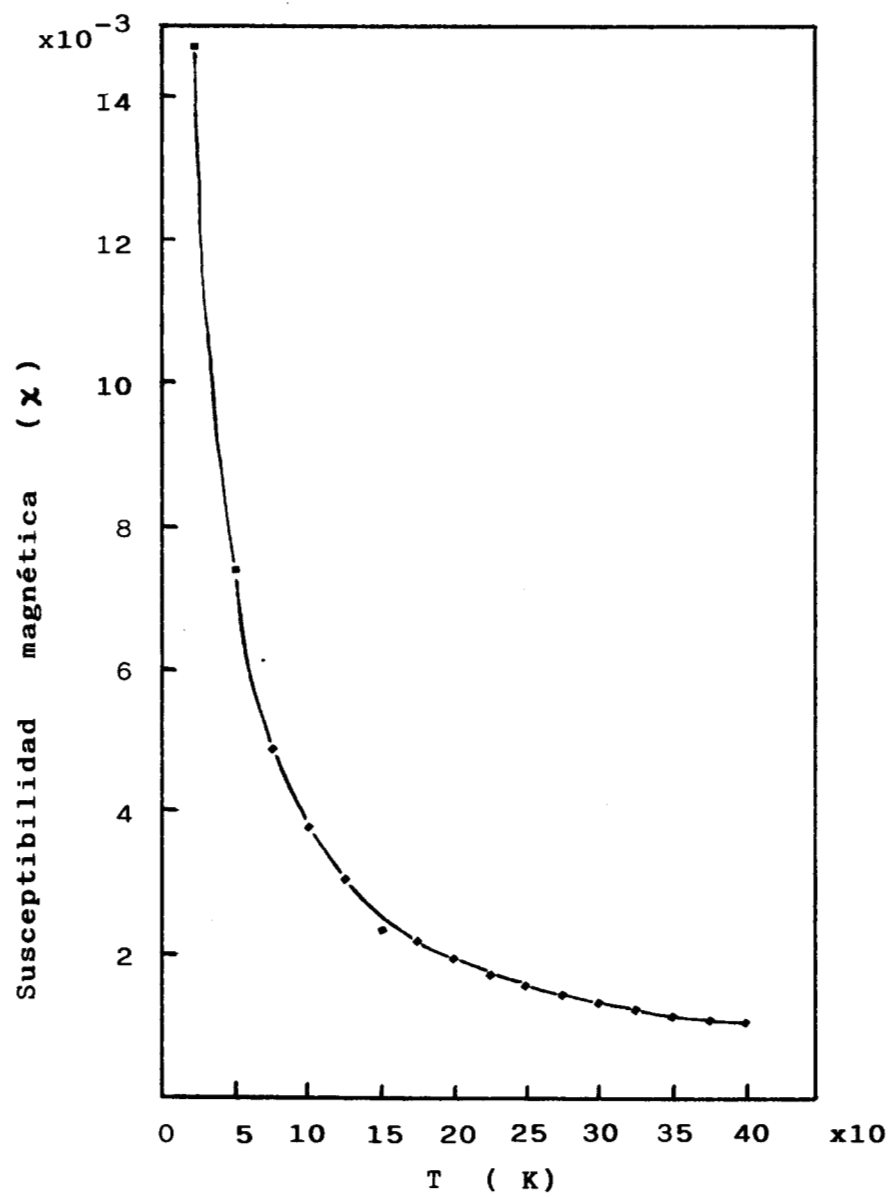


Fig. 5.7a. Gráfica χ vs T(K) para la muestra líquida 1M sin hidrolizar.

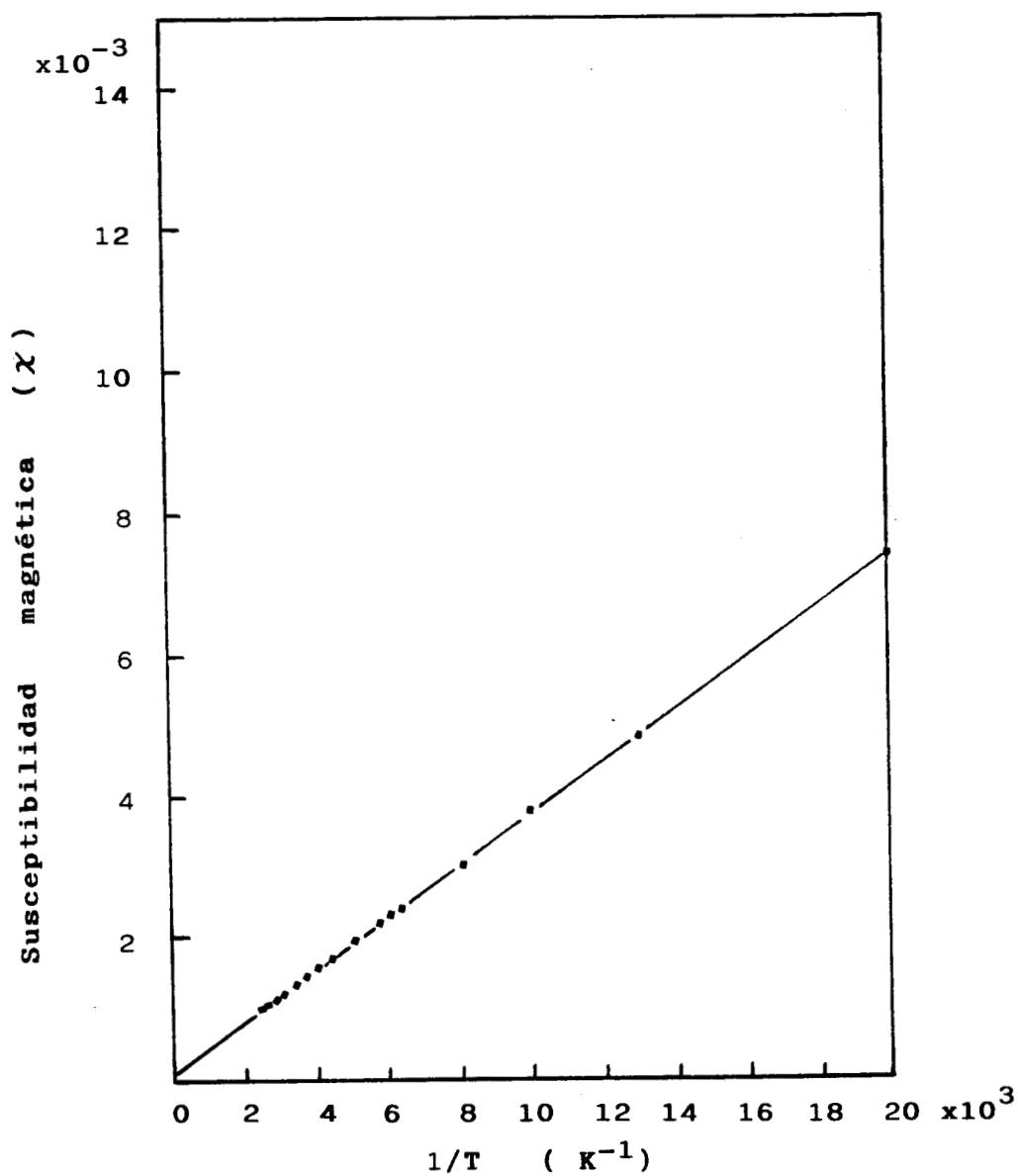


Fig. 5.7a'. Gráfica χ vs $1/T$ (K) para la muestra líquida 1M sin hidrolizar (coeficiente de correlación $r = 1.0$).

Tabla 5.7b. Variables magnéticas obtenidas para las muestras líquidas 1M*, 2M* y 3M*.

Muestra	nH ₂ O/nMo	Expresión para $\chi_{\text{calc.}}$	μ_{eff} (MB) 298 K
1M*	0	$\frac{0.365}{T} + 115 \times 10^{-6}$	1.71
2M*	25	$\frac{0.365}{T} + 118 \times 10^{-6}$	1.71
3M*	50	$\frac{0.353}{T} + 31 \times 10^{-6}$	1.68

6. RESULTADOS DE LAS REACCIONES CON ETANOL

6.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

6.1 a) espectroscopía IR de líquidos

Como puede observarse en la Tabla 6.1a, en todos los casos en que se utilizó agua para hidrolizar las muestras, la cantidad de agua empleada fue mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para producir la hidrólisis total del alcóxido. Aelion et al. (135) han mostrado que el empleo de una cantidad excesiva de agua en medio alcohólico y HCl como catalizador hidrolítico, la sustitución del alcóxido por grupos OH^- es relativamente rápida.

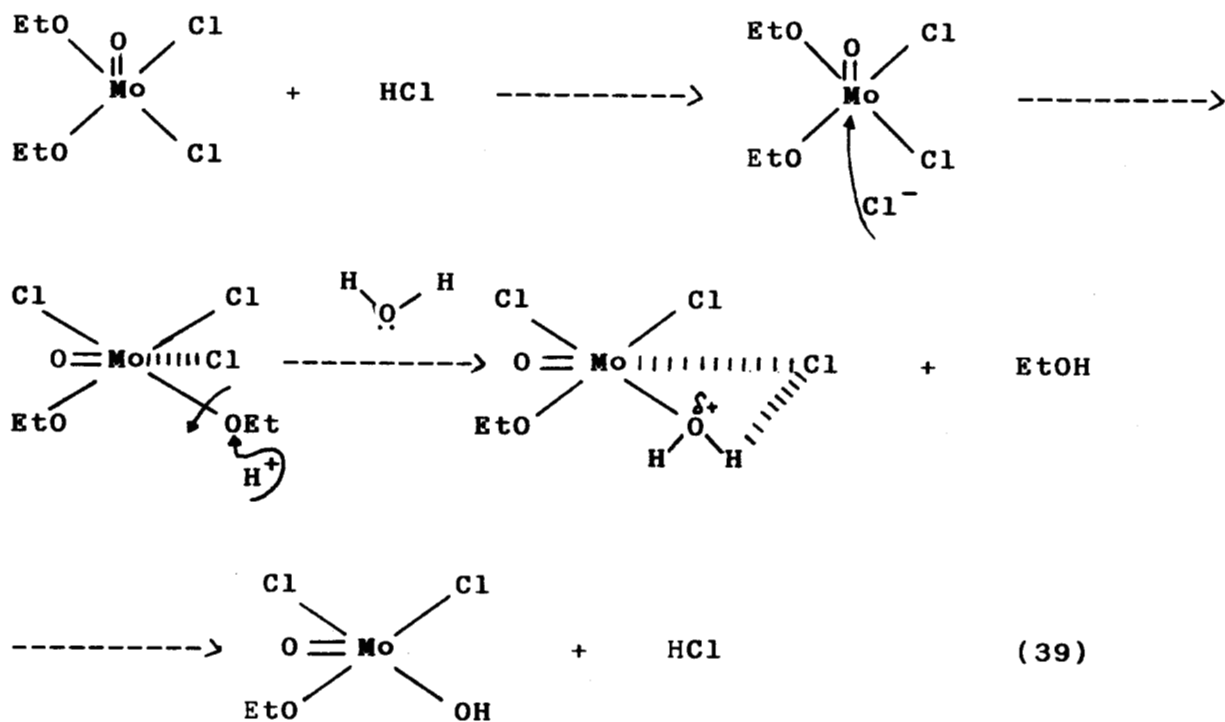
Es muy importante señalar que la transición sol-gel no es clara en la mayoría de los casos. Los tiempos que aparecen en la Tabla 6.1a indican el tiempo transcurrido para obtener un sólido en forma de polvo a partir de una solución.

En la Tabla 6.1a se observa también el tratamiento que se le dió a cada muestra. Conforme aumenta el pH, se favorece la cinética de gelificación, reduciendo el tiempo de gelificación a 24 horas en el caso del gel 6E.

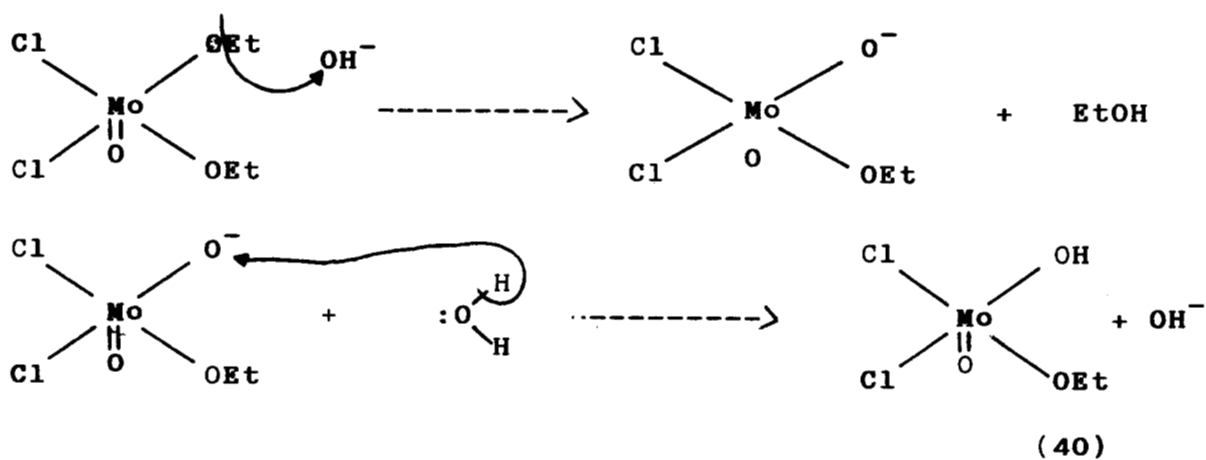
Proponemos que en medio ácido ocurre un mecanismo de sustitución electrofílica, como se muestra a continuación

Tabla 6.1a. Resultados de la gelificación de alcóxidos de molibdeno empleando etanol.

Muestra	$nH_2O(mol)$	nH_2O/nMo	pH	Cat.	tiempo de gelif. (h)
1E	2.95×10^{-2}	5	7	-	60
2E	5.9×10^{-2}	10	7	-	35
3E	8.88×10^{-2}	15	7	-	648
4E	0.118	20	7	-	153
6E	0.176	30	9	NH_4OH	24
7E	0.176	30	12	NaOH	26
8E	0.176	30	3	HCl	50
9E	0.176	30	6	CH_3COOH	30



en cambio, en medio básico ocurre una sustitución nucleofílica tipo S_N^2



Los espectros obtenidos de las muestras líquidas son similares a los obtenidos en el caso de las muestras M, y no se presentan.

6.1 b) espectroscopía IR de los productos sólidos

Efecto del H_2O en las muestras hidrolizadas. La Fig. 6.1b muestra los espectros de las muestras 1E, 2E, 3E y 4E. En todos ellos se observa una banda ancha a 3393 cm^{-1} con un pequeño hombro a 3169 cm^{-1} . Estas bandas son causadas por el alargamiento y la flexión de los enlaces O-H de agua de humedad contenida en los geles (68,69). Aparece una banda a 1600 cm^{-1} que se debe a flexiones O-H (69-71).

A 1398 y 1380 cm^{-1} hay una banda que se debe al enlace Mo-O. Esta banda no había sido asignada anteriormente, aunque nosotros la hemos observado en MoO_3 reactivo analítico.

La intensidad de la banda a 969 cm^{-1} es mayor comparada con la intensidad de la banda correspondiente en las muestras M. Esta banda se asigna al enlace $Mo=O_t$ (82-85).

Las bandas observadas en el gel 1E a 856 cm^{-1} y 712 cm^{-1} (que desaparecen cuando se emplean cantidades mayores de agua de hidrólisis), se pueden atribuir a enlaces $\delta(Mo-O-Mo)$ (86-89).

En la región de 700 cm^{-1} aparecen dos bandas, correspondientes también a los enlaces (O_b-Mo-O_t) y a $340-320\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas de alargamiento de enlaces Mo-Cl terminales (91,92).

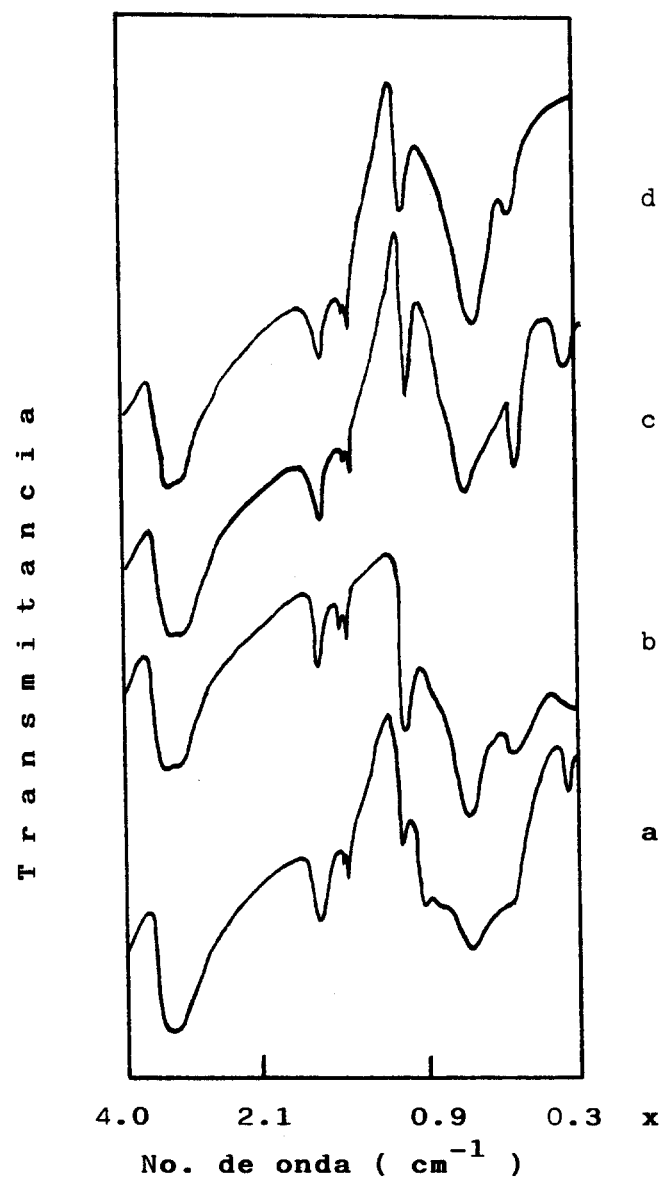


Fig. 6.1b. Espectros IR de muestras sólidas con variación de la cantidad de H_2O empleada en la hidrólisis.
 a) muestra 1E ($n\text{H}_2\text{O}/n\text{Mo} = 50$),
 b) 2E (100), c) 3E (150), d) 4E (200).

Efecto del pH. Un pH muy ácido favorece la formación de especies oligoméricas . En estos compuestos los oxígenos se encuentran uno junto a otro enlazados a los molibdenos mediante enlaces $\text{Mo}=\text{O}$. Además existen puentes oxo no lineales $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. La banda a 980 cm^{-1} se asigna a un doble enlace molibdeno-oxígeno, y aparece como una banda más intensa que en los espectros de los geles no catalizados. A 726 cm^{-1} se presenta una banda debida a $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ (86-89). Las bandas debidas a los enlaces $(\text{O}_b-\text{Mo}-\text{O}_t)$ (33,34) y $\text{Mo}-\text{Cl}$ terminales aparecen a 625 cm^{-1} y 351 cm^{-1} respectivamente (Fig. 6.1b(i)).

A pH básicos (xerogeles 6E y 7E), los productos son polímeros lineales (138). El gel 6E es de apariencia porosa y presenta bandas muy intensas a 1398 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} , que hemos observado en MoO_3 reactivo analítico, aunque no han sido asignadas a una vibración específica anteriormente.

A 792 cm^{-1} la banda que aparecía en otros espectros se presenta muy poco definida como un hombro entre 900 cm^{-1} y 550 cm^{-1} . Esta banda se asigna a la deformación $(\text{O}_b-\text{Mo}-\text{O}_t)$ (33,34).



Fig. 6.1b(i). Espectros IR de muestras con variación de pH: a) muestra 1E (pH=7), b) 6E (pH=9), c) 7E (pH=12).

Efecto de la temperatura. A temperatura ambiente, todos los xerogeles son de color azul oscuro. Cuando se calientan a 300°C durante 72 horas, cambian de color a un azul pálido y a 600°C el sólido es de color amarillo. Esto indica la existencia de MoO_3 . A 900°C el MoO_3 se ha fundido ya (lo cual ocurre a 795°C) y se obtiene un sólido blanco cristalino en forma de agujas. La Fig. 6.1b(2i) muestra el espectro IR del xerogel 4E, representativo de los demás.

~~Desde temperatura ambiente y hasta 300°C se observan las bandas~~ que pueden atribuirse al dímero $(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)_2$, como entidad básica de los oligómeros formados. A 600°C el sólido amarillo presenta todas las bandas características de MoO_3 . Valores encontrados experimentalmente : 1397, 1380, 993, 878, 820, 675, 625, 574 y 487 cm^{-1} . Valores reportados (83): 990, 880, 815, 600, 485 cm^{-1} . Las bandas causadas por los grupos hidroxil y orgánicos desaparecen y la banda a 993 cm^{-1} (Mo=O) comparada con la correspondiente del dímero se desplaza a regiones de mayor energía.

Lo anterior se debe a que los enlaces entre molibdeno y oxígeno son más estables en MoO_3 debido a que cada átomo de molibdeno está rodeado por oxígenos formando una estructura octaédrica distorsionada. El sólido funde a 795°C y forma un nuevo compuesto, lo cual se debe a que el MoO_3 tiende a cristalizar formando $\text{MoO}_8\text{O}_{23}$.

El nuevo espectro de infrarrojo presenta las bandas que se mencionan a continuación. A 1094 cm^{-1} aparece una banda

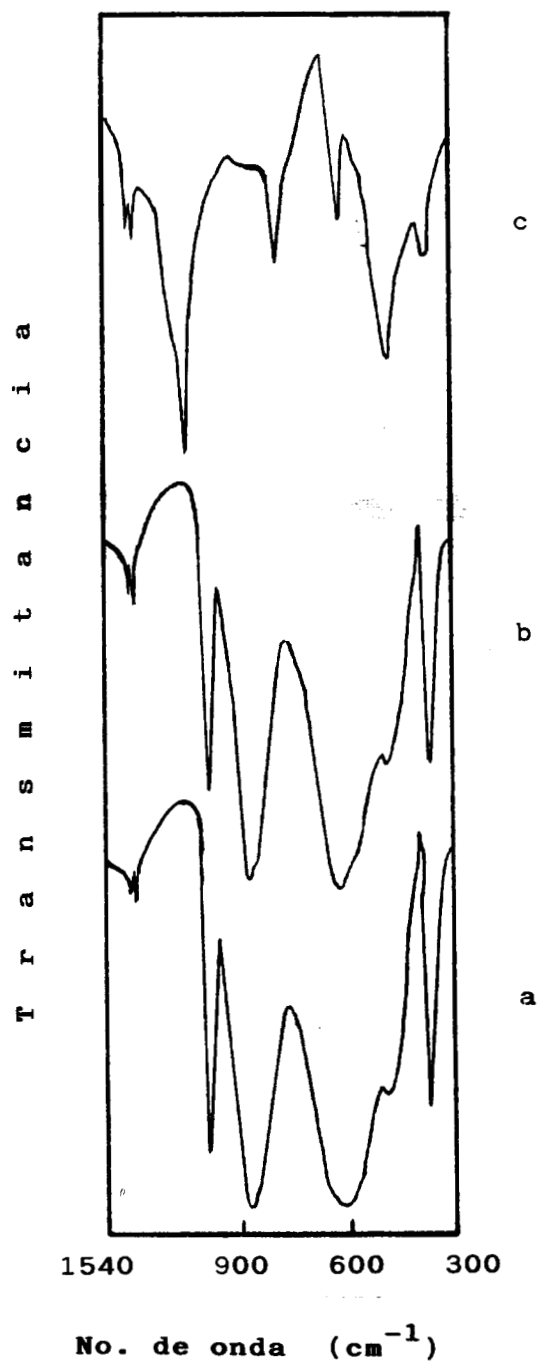


Fig. 6.1b(2i). Espectros IR de la muestra 4E
($\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo} = 200$) a) 300°C , b) 600°C , c) 900°C .

perfectamente definida, acompañada de otras bandas de menor intensidad a 885 cm^{-1} , 791 cm^{-1} , 617 cm^{-1} y 480 cm^{-1} ; todas ellas causadas por vibraciones Mo-O en este tipo de compuestos.

6.2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

Los resultados del gel 2E se muestra en en la Fig. 6.2a. Se trata de un gel preparado a pH 7 con una relación $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo} = 10$. En el termograma se observan tres escalones de pérdida de peso. La primera pérdida aparece entre 20°C y 350°C y se debe a la desorción de agua y disolvente atrapado en el gel. Esta pérdida de peso está acompañada de un pico endotérmico a 115°C . Entre 350°C y 390°C la pérdida de peso es de 10.21% y está acompañada de un pico exotérmico a 390°C , correspondiente a la descomposición del dímero, o de una serie de oligómeros según el caso, formando MoO_3 (Fig. 6.2a).

Entre 600°C y 800°C ocurre una gran pérdida de peso, y se observan tres picos endotérmicos a 628°C , 700°C y 770°C . Esta pérdida de peso es producida por la sublimación del compuesto y la formación de pequeños cristales blancos en forma de agujas, fuera del platillo portamuestras del equipo. Estos cristales se estudiaron por espectroscopía IR y se obtuvo además un difractograma de rayos X en un equipo PHILIPS PW-1140-00-62 (Fig. 6.2b), correspondiente a Mo_8O_{23} . Ver la Tabla 6.2b.

La variación en el cociente $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo}$ no tiene efectos adicionales en los sólidos finales; por esta razón, no hay

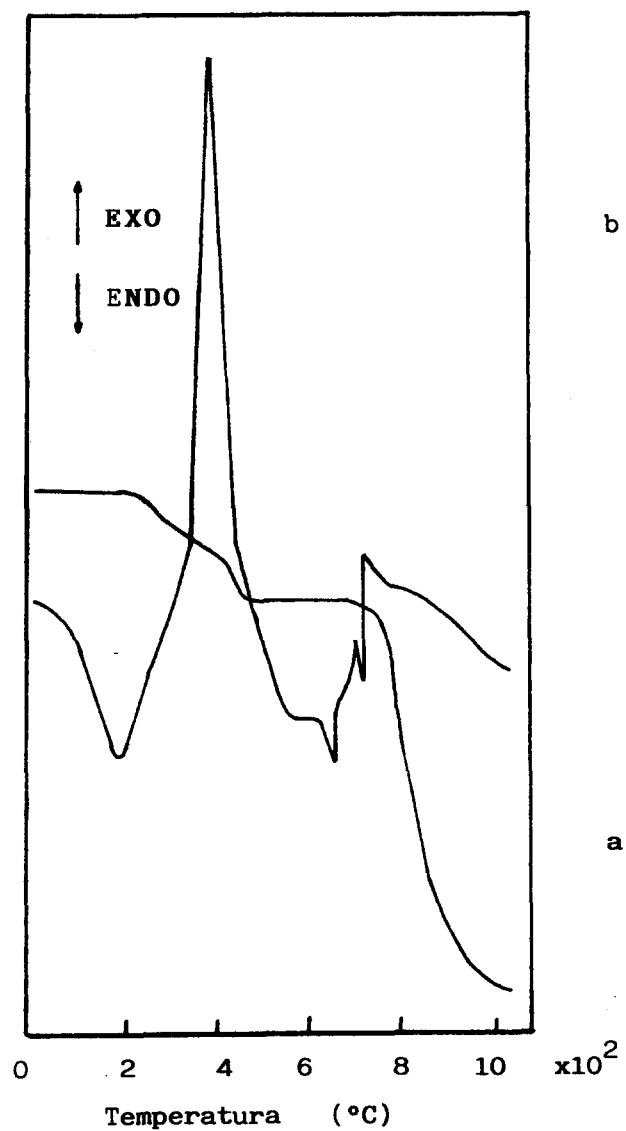


Fig. 6.2a. a) Análisis Termogravimétrico (TGA) y b) Análisis Térmico Diferencial (DTA) del xerogel 2E ($nH_2O/nMo = 10$ sin catalizador).

cambios notables en el termograma de las muestras 1E, 3E y 4E.

Muestra 8E. Se preparó a pH 3 con una relación $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 30$. Se observa una pérdida de peso inicial equivalente a 16.67% entre 20°C y 390°C acompañada de un gran pico endotérmico a 120°C.

El pico exotérmico que aparece a 330°C indica que el dímero se descompone fácilmente produciendo MoO_3 . Esto se confirmó por comparación de las bandas IR de la muestra tratada a 300°C con una muestra de MoO_3 tratado a la misma temperatura. Los picos endotérmicos a 715°C, 775°C, y 860°C se deben a la fusión de MoO_3 y a la formación de cristales Mo_8O_{23} . Ver la Fig. 6.2c.

Muestra 9E. Se preparó a pH 6, con una relación $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 30$. En este caso aparecen solamente dos escalones en el termograma (Fig. 6.2d). La primera pérdida se observa entre 25°C y 390°C, y se debe a una pérdida de peso de 68.78% en peso. Hay tres picos endotérmicos a 140°C, 240°C y 290°C causados por la desorción de H_2O y EtOH. A 320°C y 380°C se observan dos picos exotérmicos, debidos a $(\text{MoO}_2\text{Cl}_2)_2$ y a la descomposición de grupos orgánicos. Esto constituye una diferencia con respecto a las muestras 2E y 8E, en las cuales aparece solamente un pico. Entre 380°C y 820°C se observa una pérdida de peso debida a la sublimación de MoO_3 .

Cuando se emplea NH_4OH en la síntesis, la descomposición del dímero es más rápida, observándose todas las pérdidas de peso a temperaturas inferiores con respecto a otras muestras.

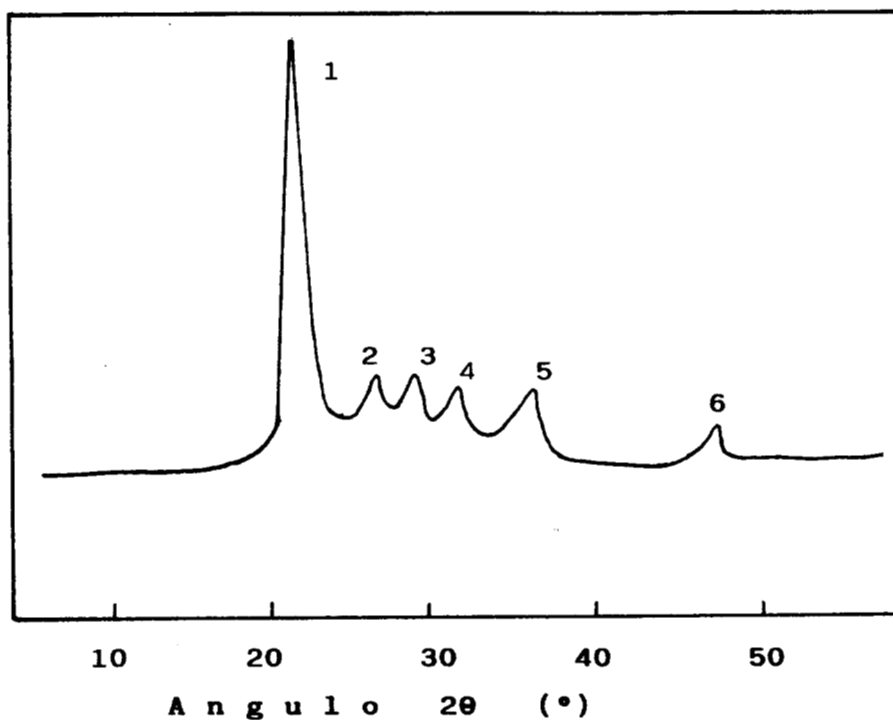


Fig. 6.2b. Difractograma de rayos X del residuo obtenido después de realizar los análisis DTA y TGA del gel 2E.

Tabla 6.2b. Picos observados por difracción de rayos X en el producto de la sublimación del gel 2E.

Pico No.	Angulo 2θ	distancia (Å)	distancia (Å) para MoO_3
1	21.9	4.05	4.05
2	26.2	3.40	3.42
3	28.2	3.16	3.47
4	31.3	2.86	
5	36.0	2.49	
6	47.0	1.93	

* Fuente: tarjeta no. 5-0339 del archivo JCPDS

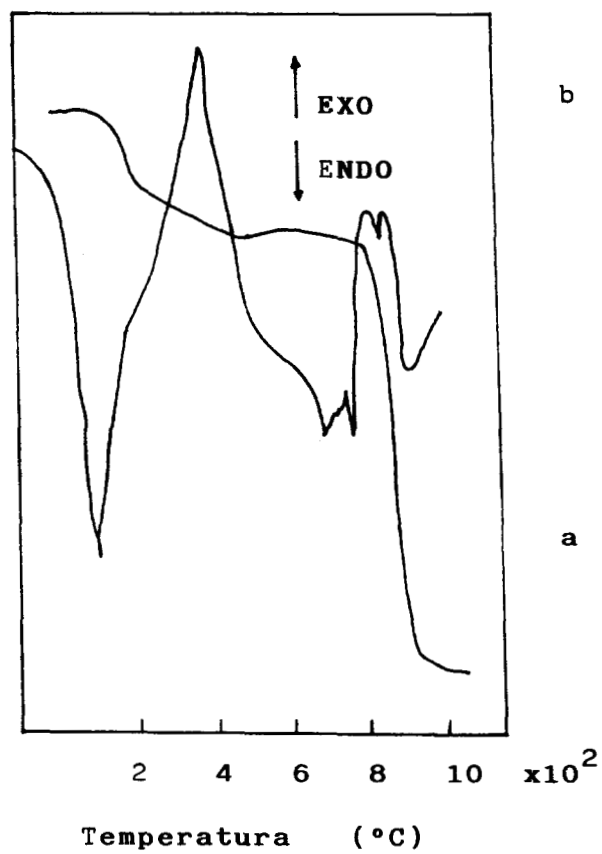


Fig. 6.2c. a) TGA, b) DTA del xerogel 8E
 $(nH_2O/nMo = 300, \text{ catalizado con } HCl)$.

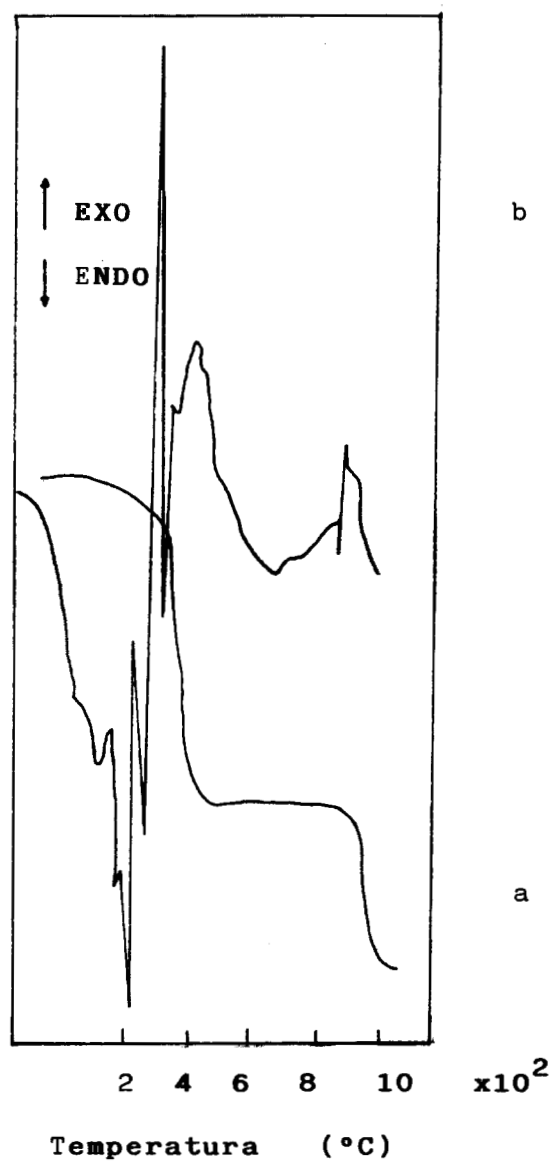


Fig. 6.2d. a) TGA, b) DTA del xerogel 9E
($nH_2O/nMo = 300$, catalizado
con CH_3COOH).

6.3 ESPECTROSCOPIA UV-Vis EN SOLUCION

6.3 a) muestra sin hidrolizar

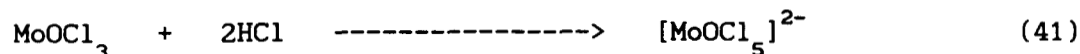
La Tabla 6.3a muestra los resultados obtenidos para una solución OE' (ver Tabla 4.2) analizada a diferentes tiempos de reflujo. En todos los casos solamente se observó una banda. Para la solución recién preparada, la banda se encontró a 13405 cm^{-1} . Esta banda es muy aguda y simétrica, y se atribuye a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ (96). Después de reflujar durante una hora la banda se obtuvo a 13812 cm^{-1} , es decir ligeramente desplazada del rojo hacia el anaranjado en el espectro electromagnético, aunque consideramos que se trata de la misma banda del caso anterior pero ensanchada, ya que de acuerdo con Horner y Tyree (96) una banda en la región $13000\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$ indica una transición electrónica que involucra los orbitales π del oxígeno. Existe bibliografía adicional (138) que muestra que la transición entre los orbitales $xy \rightarrow xz, yz$ ocurre en el intervalo de número de onda de 12800 cm^{-1} hasta 15500 cm^{-1} . También se argumenta que la transición $xy \rightarrow z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ se presenta en el intervalo de 18800 cm^{-1} a 23000 cm^{-1} para diferentes iones con Mo(V).

Para la muestra analizada a las dos horas de reflujo se observa una banda ancha y asimétrica a 14388 cm^{-1} que puede asignarse a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (51). El número de onda siguió aumentando para la transición anterior conforme transcurrió el tiempo; así, para las 4 horas la banda se encontraba a 14450 cm^{-1} y a las 18 horas se encontró a 14620 cm^{-1} , siendo en ambos casos bandas anchas.

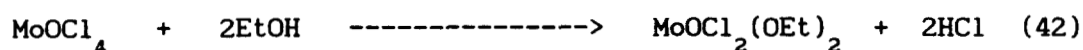
Tabla 6.3a. Resultados del estudio de espectroscopía UV-Vis en fase líquida para la solución OE' antes de ser hidrolizada.

Tiempo (h)	0	1	2	4	18
ν (cm^{-1})	13 405	13 812	14 388	14 450	14 620
Absorbancia	0.052	0.223	0.388	0.405	0.454
ϵ ($\frac{\text{l}}{\text{cm mol}}$)	20.8	89.2	155.2	162.0	181.6

Una de las especies detectables en esta solución es el ion $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$, el cual se obtiene a partir de la reacción:



propuesta por Edwards (98), donde el MoOCl_3 aparece como impureza acompañando al reactivo inicial MoOCl_4 . El HCl se obtiene de la reacción considerada principal



En lo que respecta a las características del $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$, este ion presenta una fuerte distorsión tetragonal, y sus características más importantes se deben al ion MoO^{3+} , ya que los demás ligantes disminuyen de manera casi insignificante la simetría del campo (18,139).

Suponiendo que para el MoO^{3+} ocurre una distorsión tetragonal similar a la del ion VO^{2+} , no se puede obtener una descripción adecuada de su estructura electrónica considerando solamente un modelo de campo cristalino puro. En una descripción apropiada de la estructura electrónica del ion molibdenilo y sus complejos (i.e. $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$) se debe incluir la consideración de la existencia de enlaces π , junto con el método de orbitales moleculares.

A partir de las consideraciones anteriores es posible obtener los valores de las energías predichas para las transiciones electrónicas (51).

En lo que respecta al coeficiente de absortividad molar se observa en la Tabla 6.3a que su valor aumenta continuamente. Esto puede atribuirse a un aumento en la concentración de la especie predominante conforme transcurre el tiempo.

Cuando se analizó la muestra sin hidrolizar 24 horas después de haber iniciado el reflujo se observó un espectro con dos bandas, ambas casi de la misma intensidad. Los datos no se muestran en la Tabla 6.3a; sin embargo se observó que la primera (13793 cm^{-1}) es ancha y bien definida y la segunda es un hombro prominente (14815 cm^{-1}).

b) muestra hidrolizada

Los resultados aparecen en la Tabla 6.3b. La primera muestra se tomó inmediatamente después de la hidrólisis. Solamente se observó una banda ancha a 12953 cm^{-1} asignada a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$. El desplazamiento a un número de onda menor puede atribuirse a la interacción de las especies de molibdeno con el disolvente. Para $t = 26$ horas de reflujo se observa una banda a 13514 cm^{-1} cuya asignación es igual a la de la banda anterior. Sin embargo se tiene una banda menos ancha y mejor definida, debida a la estabilización de las especies formadas. Los desplazamientos de la banda se deben a la formación de especies del tipo $\text{MoOCl}_x(\text{OH})_y$ en las cuales las moléculas de agua tienden a sustituir a los iones Cl^- ya que de acuerdo con la serie espectroquímica el agua es un ligante más fuerte que el Cl^- .

Tabla 6.3b. Resultados de la espectroscopía UV-Vis en fase líquida para la muestra
OE' después de hidrolizada con $\text{NH}_2\text{O}/\text{nMo} = 300$.

Tiempo (h)	24	26	28	48
$\nu (\text{cm}^{-1})$	12 953	13 514	13 700	13 700
Absorbancia	0.291	0.894	0.402	0.548
$\epsilon \left(\frac{\text{L}}{\text{cm mol}} \right)$	116.4	357.6	160.8	219.2

Nota. La muestra se hidrolizó a $t = 24\text{h}$ e inmediatamente se obtuvo el primer espectro.

A las 24 horas de haber hidrolizado, la concentración de las especies formadas permanece constante y la banda permanece a 13700 cm^{-1} para tiempos mayores.

c) muestras hidrolizadas con diferentes cocientes $\text{nH}_2\text{O/nMo}$

En la Tabla 6.3c se observan los resultados obtenidos. En todos los casos se encontró solamente una banda. Para la muestra con $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 25$ la banda aparece a 14085 cm^{-1} . Se asigna a la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(I)}$ (105). En las muestras hidrolizadas con cocientes molares mayores la banda se desplaza a un número de onda menor, estabilizándose a 13700 cm^{-1} para la muestra con relación molar 75. La absorptividad molar tiene una tendencia a aumentar primero y después disminuye. Estos resultados indican que para las especies activas (i.e. $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$) existe un equilibrio químico tal que su concentración es máxima en $50 < \text{nH}_2\text{O/nMo} < 100$.

Tabla 6.3c. Resultados del estudio de espectroscopía UV-Vis en fase líquida para muestras con diferentes valores de $\text{NH}_2\text{O/nMo}$.

$\text{NH}_2\text{O/nMo}$	25	50	75	100	300
$\nu (\text{cm}^{-1})$	14 085	13 158	13 700	13 700	13 700
Absorbancia	0.433	1.39	1.59	0.893	0.548
$\epsilon \left(\frac{\text{l}}{\text{cm mol}} \right)$	173.2	556	636	357.2	219.2

Nota. Todas las muestras se analizaron después de 24 horas de haber sido hidrolizadas. La hidrólisis se hizo en condiciones de reflujo. Después de hidrolizar la muestra se continuó el reflujo.

6.4 REFLECTANCIA DIFUSA

6.4 a) resultados de la variación de la cantidad de agua de hidrólisis.

En la Fig. 6.4a aparecen los espectros de reflectancia difusa de las muestras 0E, 1E, 2E, 3E, 4E y 5E que corresponden a los cocientes nH_2O/nMo : 0, 5, 10, 15, 20 y 30 respectivamente. A continuación se presentan los aspectos más interesantes de estos resultados.

Muestra 0E. Se trata del compuesto $MoO_2Cl_2(OEt)_2$, (como especie principal) el cual fue obtenido después de reflujo, por evaporación a presión reducida. Si en el sólido se tuviera únicamente Mo(VI) el cual es un ion d^0 , no se debería observar un espectro en la región visible, sino solamente bandas de transferencia de carga. Sin embargo, aparecen dos bandas, la primera a 22220 cm^{-1} que es un hombro. Esta banda se asigna a la transición $d-d\ 2B_2 \rightarrow 2B_1$. Se trata de una banda que puede atribuirse a $MoOCl_3$ que se encuentra presente como impureza en el reactivo inicial (140). La segunda banda aparece bien definida a 17860 cm^{-1} y se trata de un desdoblamiento de la transición $2B_2 \rightarrow 2B_1$.

Muestras 1E, 2E, 3E, 4E y 5E. Debido a la semejanza de los espectros de estas muestras, la discusión se presenta en esta sección. No es sorprendente el hecho de que los espectros sean tan parecidos ya que se trata esencialmente del mismo compuesto.

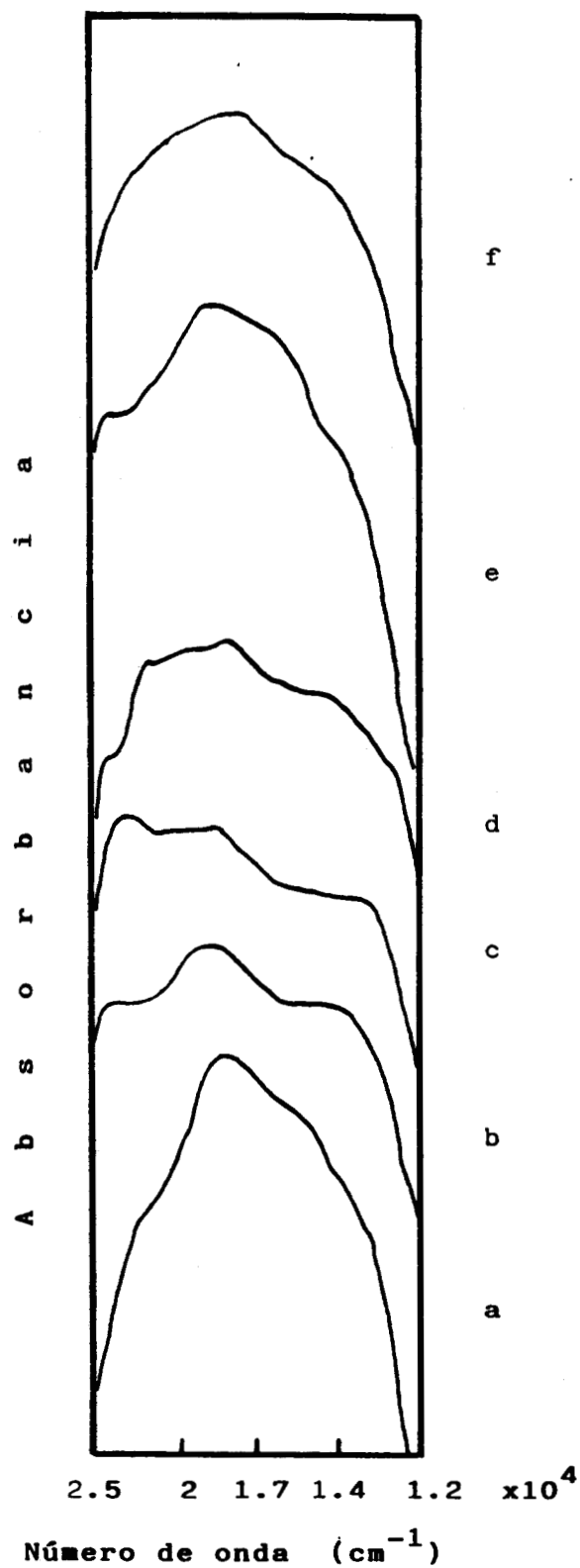


Fig. 6.4a. Reflectancia difusa de las muestras
 a) 0E, b) 1E, c) 2E, d) 3E, e) 4E
 y f) 5E.

La diferencia entre los compuestos analizados en esta sección consiste en la cantidad de agua empleada en la hidrólisis. En todos los espectros se observan tres bandas, una a $21740-23810\text{ cm}^{-1}$ que aparece en la mayoría de los casos como un hombro (excepto en la muestra 2E en que es la banda más intensa) y que se asigna a la transición d-d ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$. Esta asignación y las siguientes están basadas en el modelo orbital molecular de Ballhausen y Gray para el ion vanadilo (51). Teniendo en cuenta que solamente debería observarse una transición en un ion d^1 , que es la transición de un orbital t_{2g} no enlazante al orbital e_g antienlazante, se puede asignar a esta transición la banda que aparece en la región de $21740-23810\text{ cm}^{-1}$. Además considerando que puede haber más de una especie en lo que denominamos "la muestra", es posible la existencia de MoCl_6^- , la cual da lugar a una gran asimetría en la forma de la banda. De ser así, esto puede considerarse una evidencia de la distorsión Jahn-Teller sobre MoCl_6^- . La segunda banda observada en los espectros se encuentra en el intervalo $17700-19050\text{ cm}^{-1}$. Se trata de la banda más intensa en todos los casos (excepto en la muestra 2E). Se asigna a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (96) del ion molibdenilo.

La última banda aparece a $13700-14815\text{ cm}^{-1}$. Se asigna a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ e involucra orbitales moleculares que resultan del átomo de oxígeno en compuestos molibdenilo, de acuerdo con el modelo de Ballhausen y Gray (51).

La presencia de la banda anterior es esperada, ya que en el reactivo inicial (MoOCl_4) se tiene un enlace $\text{Mo}=\text{O}$ que es muy estable. Es interesante entonces, notar que a pesar de estar presente en todos los casos, no siempre es observable (es un hombro muy ligero en el espectro 5E). Aquí el efecto del agua de hidrólisis es muy importante, ya que se encuentra presente en los compuestos no solamente como humedad sino como moléculas coordinadas que atenúan la transición del molibdenilo. La eliminación de H_2O mediante tratamiento térmico conduce a modificaciones en las características del espectro, que justifican el argumento anterior, como se verá más adelante.

6.4 b) resultados obtenidos empleando catalizadores básicos

La Fig. 6.4b muestra los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras 6E (catalizada con NH_4OH) y 7E (catalizada con NaOH). En lo que respecta a la muestra 6E, se trata de un espectro con tres bandas bien definidas. La primera a 23530 cm^{-1} se asigna a la banda de transferencia de carga ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E(II)}$. La segunda banda que es la más intensa se adscribe a la transición d-d ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ y se encuentra a 17860 cm^{-1} . La gran intensidad que presenta se puede atribuir a la presencia de dos centros Mo(V) cercanos entrelazados por un puente. Se ha observado un aumento de intensidad de esta banda en compuestos diméricos de Mo(V) . Esto constituye una prueba de la existencia del dímero.

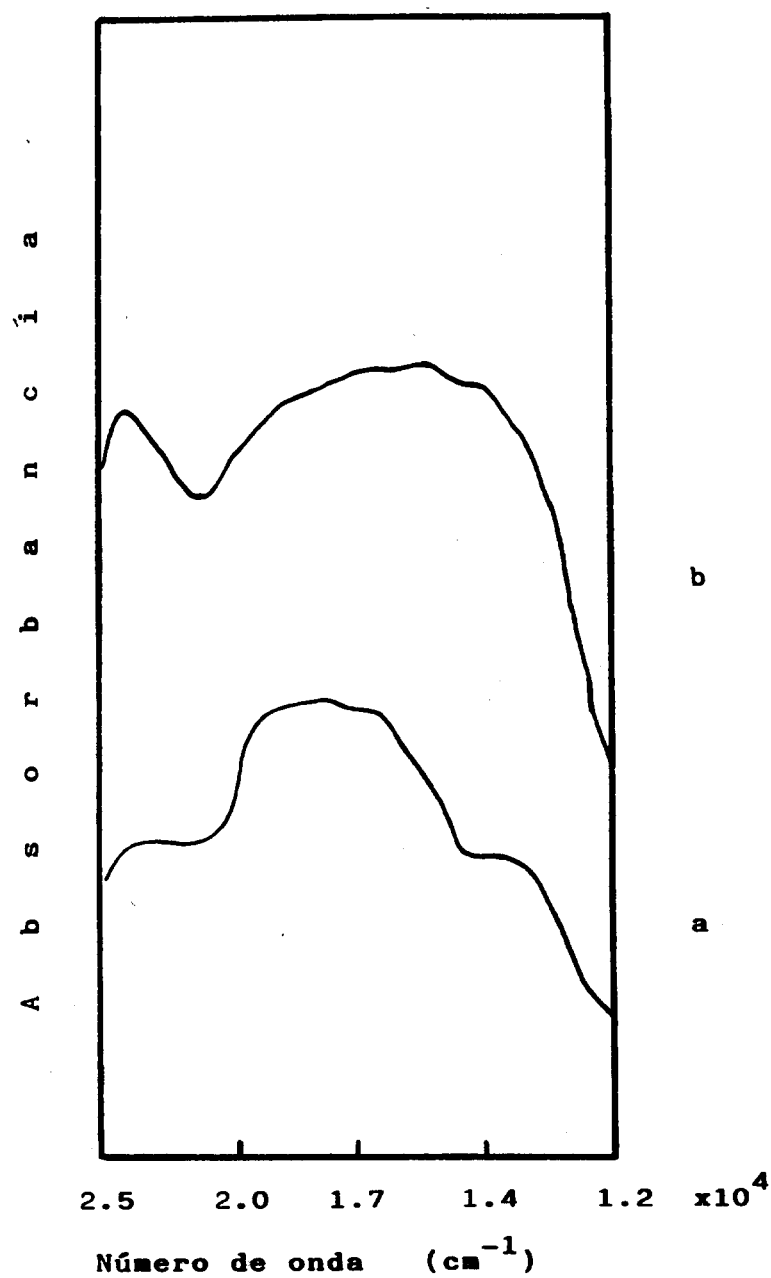


Fig. 6.4b. Reflectancia difusa de las muestras
a) 6E (catalizada con NH_4OH) y b) 7E
(catalizada con NaOH).

La tercera banda aparece a 14290 cm^{-1} . Es un hombro prominente (que no se define totalmente como banda debido a la gran intensidad de la banda a ca. 18000 cm^{-1} que la opaca). En esa región de energía solamente existe la posibilidad de una transferencia intragrupo Mo --- Mo . Esta banda podría ser también la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ de Mo(V) que aparece en forma asimétrica.

Con respecto a la muestra 7E, su espectro presenta tres bandas: una bien definida a 23810 cm^{-1} , un hombro a 18180 cm^{-1} y una banda semidefinida a 15380 cm^{-1} que pueden asignarse a las bandas correspondientes a la discusión del párrafo anterior. La gran diferencia en las intensidades relativas de las bandas de ambos espectros se debe al tipo de catalizador. El espectro 6E está mucho mejor definido que el 7E. Esto puede deberse a que en el primer caso el NH_4OH se elimina con facilidad al secar la muestra a 100°C . Para la muestra 7E no ocurre lo mismo, pues el ion Na^+ se distribuye en la matriz del compuesto. Su carga eléctrica puede crear polarización de enlaces y en general interferencias que impiden una adecuada diferenciación de bandas.

6.4 c) resultados obtenidos empleando catalizadores ácidos

En la notación empleada para la asignación de bandas se emplea Δ para representar la brecha de energía de la transición $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, y δ para la transición $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$, d_{yz} respectivamente.

En este caso se trata de dos espectros diferentes. El espectro correspondiente a la muestra 8E (catalizada con HCl) presenta cuatro bandas. La primera se encuentra a 23810 cm^{-1} . Aparece como un hombro, y se asigna a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$. La segunda banda se encuentra en 20830 cm^{-1} y puede considerarse un desdoblamiento de la banda anterior debida a la presencia del dímero $Mo_2O_4Cl_4$. La banda a 17860 cm^{-1} que es la más intensa en este espectro se puede asignar a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ de Mo(V), y es una banda asimétrica como se puede observar en la Fig. 6.4c. La última banda se presenta a 14390 cm^{-1} y se asigna a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ (18). La forma de este espectro está influenciada por la presencia de una gran cantidad de iones Cl^- que provienen del HCl empleado como catalizador. Especies iónicas tales como $[MoOCl_5]^{2-}$ pueden estar presentes (ver Fig. 6.4c). En el caso de la muestra 9E catalizada con ác. acético se observan tres bandas. La primera a 14290 cm^{-1} es una banda muy asimétrica (probablemente porque está enmascarando la banda a ca. 18000 cm^{-1} que sí se observa en el espectro 8E). Dicha banda se puede asignar a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$. El estado excitado tiene uno o dos electrones en diferentes orbitales y por lo tanto las energías de repulsión de estos estados es mucho menor. Esta observación es consistente con las posiciones de las primeras bandas de transferencia de carga en las especies $VO(H_2O)_5^{2+}$ y $MoOCl_5^{2-}$ (18). La segunda banda se localiza en 10420 cm^{-1} . Esta banda normalmente aparece a ca. 13000 cm^{-1} . Se trata de una transición d-d (δ) ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$.

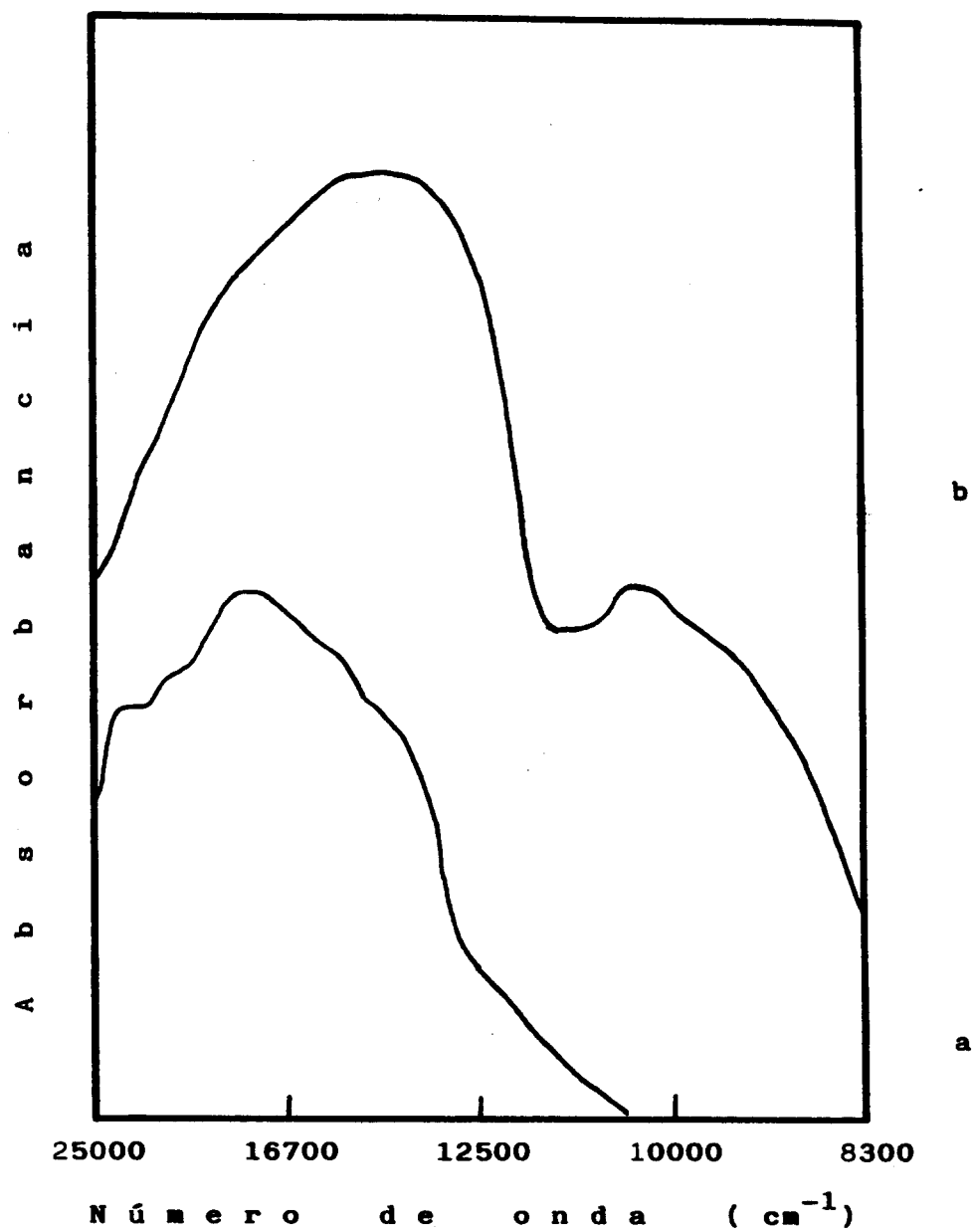


Fig. 6.4c. Reflectancia difusa de las muestras: a) 8E (catalizada con HCl) y b) 9E (catalizada con CH_3COOH).

El desplazamiento de la banda mencionada en el párrafo anterior se puede atribuir a la presencia de los iones acetato que pueden estar parcialmente enlazados a los iones Mo(V) cambiando la energía del campo cristalino. La tercera banda no aparece bien definida. Se trata de un hombro a 9346 cm^{-1} que puede considerarse como un desdoblamiento de la banda anterior.

d) reflectancia difusa de las muestras con tratamiento térmico

La Tabla 6.4c presenta los resultados de la reflectancia difusa en la región visible ($12500\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$) para las muestras después de darles tratamiento térmico a 300°C y 600°C . Se observan las bandas siguientes para las muestras tratadas a 300°C .

- $11360\text{--}11500\text{ cm}^{-1}$ hombro. Se asigna a una banda extragrupo IVCT
- $12270\text{--}12820$ " banda aguda y fuerte. Se asigna a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$
- $13700\text{--}14290$ " van de bandas agudas a hombros. Se asignan a desdoblamientos de la banda anterior.
- 16670 " intensidad variable, desde aguda pasando por
- $17090\text{--}17540$ " banda ancha o débil. Se asigna a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$.

Para las muestras tratadas a 600°C se encontraron bandas a:

- 12820 cm^{-1} de intensidad variable en las muestras 2E, 3E y 4E solamente. Se atribuyen a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$.

Tabla 6.4c. Bandas (en cm^{-1}) observadas en los espectros de reflectancia difusa de las muestras 1E-6E en la región visible (12 500-25 000 cm^{-1}).

	M	U	E	S	T	R	A
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1E	2E	3E	4E	5E	6E	
3 0 0		11 360h			11 360h	11360h	
	11 430h			11 430h			
			11 500h				
	12 500A,F	12 500A,F	12 500A,F	12 500a,m	12 270a,MF		12 820MF,a
	13 800h,h		13 700A,h		13 890		
			14 290h				
6 0 0	17 090a,h	16 670a,h					16 670a,h
			17 840A,md		17 540d,en		
		12 820a,en	12 820F	12 820A,m			
	13 300a,A	13 245a,en	13 700h	13 245A,F	13 330h	13 330h	
		13 890 h		13 700h			
	13 920F						
Nomenclatura: A: aguda, F: fuerte, MF: muy fuerte, d: débil, md: muy md: muy débil, a: ancha, m: mediana, en: ensanchada, h: hombro.							

- 13245-13920 cm^{-1} coinciden para las muestras catalizadas con ácidos y con bases.

El análisis de los espectros de las muestras reveló que la evolución de los espectros es similar para todos. Se seleccionó la muestra 3E arbitrariamente para una discusión detallada.

En la Fig. 6.4d se observa el espectro de la muestra 3E a 300°C (ver Tabla 4.2). Solamente hay dos bandas bien definidas, la primera a 12350 cm^{-1} debida a la transición d-d (δ) $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$, la cual involucra los orbitales del oxígeno del molibdenilo (96,98). La segunda banda se encuentra a 10990 cm^{-1} ; esta banda está acompañada de otras dos débiles bandas que se encuentran a 10640 cm^{-1} y 10310 cm^{-1} y que pueden considerarse como bandas extragrupo IVCT. Este espectro es idéntico al espectro de MoO_3 con tratamiento térmico a la misma temperatura (la comparación se hizo experimentalmente). La Fig. 6.4d(c) presenta el espectro de la muestra con tratamiento térmico a 600°C. En él se observan cuatro bandas, una a 20000 cm^{-1} , asignada a $^2B_2 \rightarrow ^2B_1$. La segunda banda aparece a 14600 cm^{-1} y se asigna a $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$ del ion molibdenilo. Las bandas a 12990 cm^{-1} y 11110 cm^{-1} pueden considerarse desdoblamientos de la anterior. Finalmente, en la Fig. 6.4d(d) se observa el espectro de la muestra tratada a 900°C.

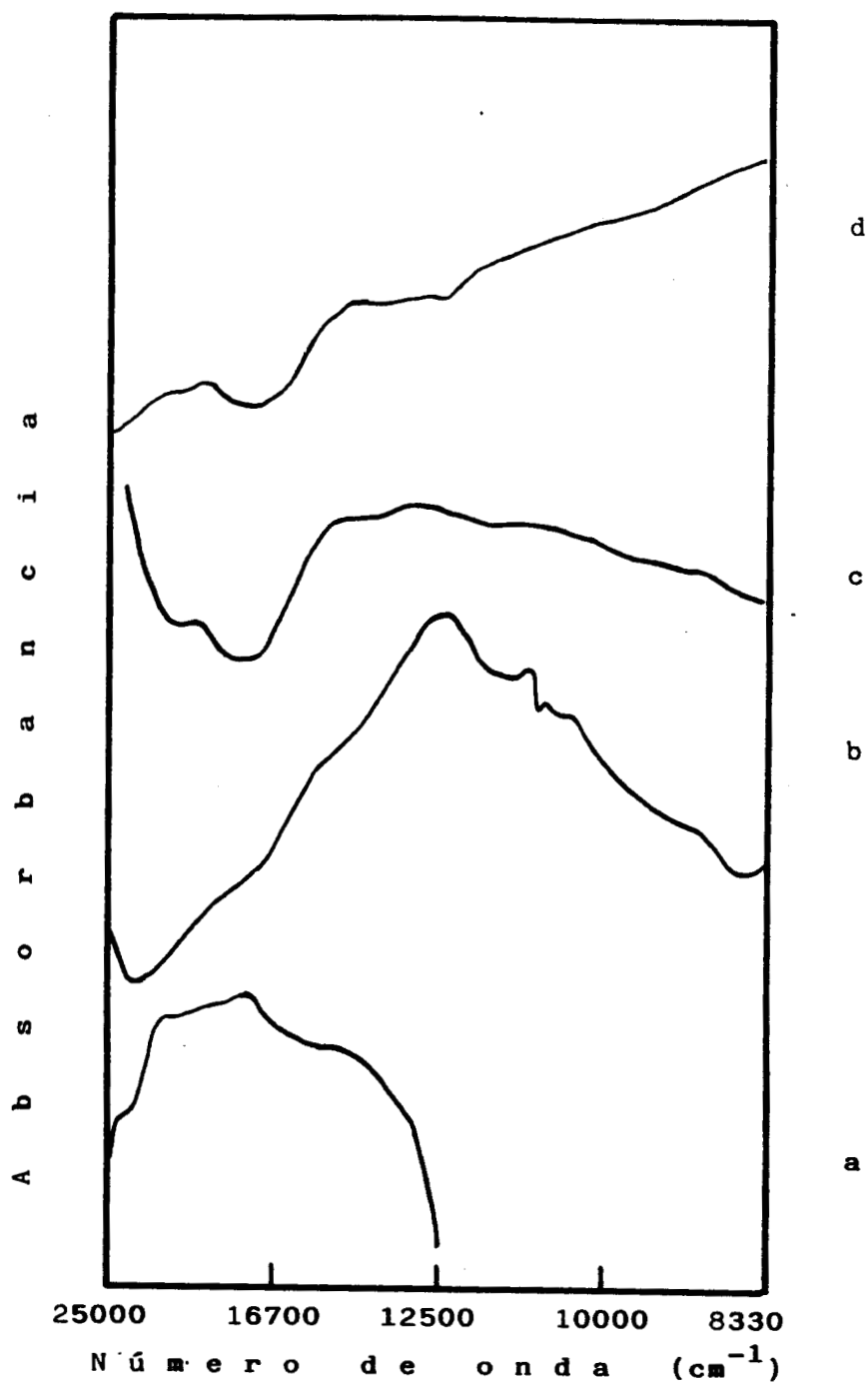


Fig. 6.4d. Reflectancia difusa de la muestra 3E con tratamiento térmico: a) 25°C, b) 300°C, c) 600°C, d) 900°C.

7. RESULTADOS DE LAS REACCIONES CON nPROPANOL

7.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

a) espectroscopía infrarroja de líquidos

Los espectros se obtuvieron a partir de muestras líquidas de soluciones reflujaadas, analizadas por dilución con Nujol en placas de NaCl en un espectrofotómetro Nicolet MX-1 en el intervalo de 4000-300 cm^{-1} .

Estudio infrarrojo del alcóxido. Las bandas que aparecen son las siguientes: una banda a 3500 cm^{-1} asignado a la tensión O-H (68,69); dos bandas a 1456 cm^{-1} y 1232 cm^{-1} correspondientes a bandas de flexión C-H (70). Las bandas a 1100, 1058 y 1015 cm^{-1} corresponden a tensión de C-O (71,73). La banda correspondiente a la vibración $\text{Mo}=\text{O}_t$ aparece bien definida a 972 cm^{-1} (34,76,77). Es importante notar la presencia de bandas a 885 cm^{-1} , 856 cm^{-1} , 755 cm^{-1} y 661 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones Mo-O-Mo (84-87), las cuales nos llevan a proponer que el producto existe en forma de oligómeros. Conforme el número de estas especies aumenta, se produce una reducción en la intensidad de las bandas, probablemente debido a la no homogeneidad de las muestras analizadas. El producto final es de color verde muy intenso.

Estudio IR del alcóxido hidrolizado. En el momento de agregar el agua, la solución cambia inmediatamente de color de verde a azul muy intenso. Esto indica la presencia de Mo(VI) y Mo(V).

El cambio de color se debe a la sustitución de radicales NOPr por iones OH, lo cual causa la formación de nuevos enlaces con Mo. La reducibilidad de molibdatos a azules de valencia mezclada ha sido estudiada por Pope(21) y por Nomiya y Makoto (22). Considerando que las estructuras polimolibdato se pueden clasificar en términos del número de oxígenos terminales enlazados a cada átomo de molibdeno, es probable que en las soluciones haya polianiones con estructuras que tienen dos átomos de oxígeno enlazados en una configuración cis. De esta manera, es probable la existencia de un complejo cis-dioxo análogo a los iones $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}_4]^{2-}$. Los molibdatos cis-dioxo no son reducidos. Se sabe que los iones $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y $[\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{6-}$ se reducen cuando son irradiados con luz ultravioleta o rayos γ .

Para la muestra hidrolizada, se observan las mismas bandas que en la primera muestra; sin embargo es importante el desplazamiento de una banda inicialmente encontrada a 3364 cm^{-1} y que ahora se encuentra en una región de energía mayor, a 3378 cm^{-1} , lo cual se debe a la formación de nuevos enlaces O-H más estables y unidos al átomo de molibdeno.

b) Estudio infrarrojo de los productos sólidos

a 25°C todas las muestras obtenidas son polvos de color azul oscuro. La cantidad de agua empleada en la hidrólisis fue mayor en todos los casos a la cantidad de agua estequiométrica necesaria para hidrolizar completamente los alcóxidos.

En la Fig. 7.1b se observan los espectros de las muestras 2P (hidrolizada), 3P (catalizada con NH_4OH), 4P (catalizada con HCl) y 5P (catalizada con ác. acético) a 25°C. En todos ellos se observan bandas a 3400 y 3205 cm^{-1} debidos a los alargamientos y flexiones de los grupos hidroxilo provenientes de moléculas de agua y etanol existentes en los geles (68,69). En las muestras 2P y 4P la banda a 3205 cm^{-1} aparece como un hombro. También se observa otro par de bandas, a 1398 y 1384 cm^{-1} muy agudas e intensas correspondientes a enlaces Mo-O. Se observa una banda aguda e intensa a 979 cm^{-1} que indica la presencia de enlaces Mo=O (34,76,77). A 719 cm^{-1} existe una banda ancha pero bien definida que se asigna a enlaces $\delta(\text{Mo-O-Mo})$; y a números de onda inferiores (639 cm^{-1} y 567 cm^{-1}) hay dos bandas anchas de pequeña intensidad que corresponden a enlaces ($\text{O}_b\text{-Mo-O}_t$) (33,34). En la región de energía inferior aparecen bandas muy agudas a 300 cm^{-1} aproximadamente. Estas bandas no se muestran en los espectros debido a que su proximidad entre ellas hace difícil mostrarlas con claridad; sin embargo, se asignan a enlaces Mo-Cl terminales (91,92). El cambio de pH no tiene un efecto considerable en la formación de las especies finales.

Estudio IR de las muestras tratadas térmicamente. Las muestras calentadas a 300°C presentan un color amarillo verdoso pálido. La Fig. 7.1b(i) muestra los espectros IR de la muestra 2P.

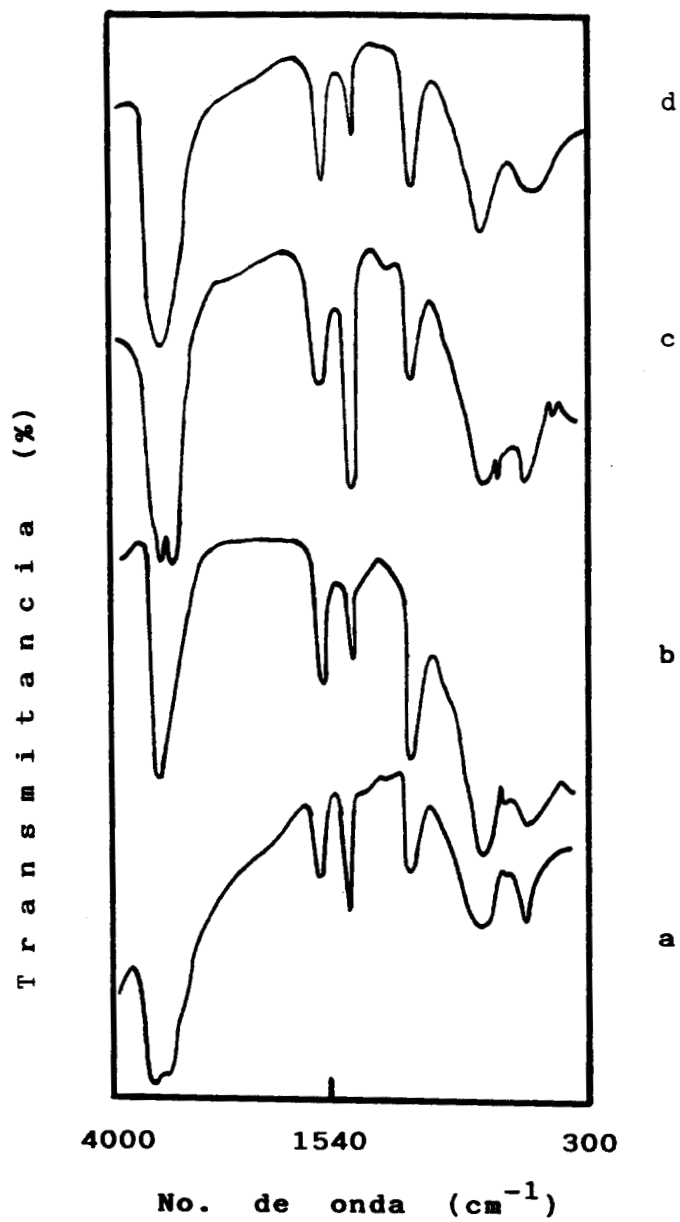


Fig. 7.1b. Espectros IR de muestras sólidas a 25°C
a) 2P (hidrolizada), b) 3P (NH₄OH),
c) 4P (HCl) y d) 5P (CH₃COOH).

A 300°C se observa una apreciable reducción en la intensidad de las bandas localizadas en la región de 3500 a 1620 cm^{-1} , las cuales han sido asignadas a alargamientos y flexiones de enlaces O-H de H_2O de nPrOH respectivamente. Esto indica que las moléculas de agua y del disolvente están siendo eliminadas de la red del compuesto. La banda a 979 cm^{-1} disminuye ligeramente en intensidad y se desplaza hacia 986 cm^{-1} , lo cual indica el carácter π del enlace Mo=O.

El par de bandas a 740 cm^{-1} y 719 cm^{-1} también se desplazan hacia 841 cm^{-1} y 813 cm^{-1} respectivamente. De la misma manera, las bandas a 639 y 567 cm^{-1} se intensifican y aparecen a 675 y 632 cm^{-1} respectivamente, lo que significa que la fuerza de los enlaces Mo-O-Mo aumenta.

A 600°C las bandas O-H de H_2O desaparecen completamente al igual que las bandas C-H. La banda Mo=O se desplaza a 1000 cm^{-1} aunque ahora aparece muy pequeña debido a la gran intensidad de la banda Mo-O, la cual ahora se encuentra a 820 cm^{-1} . Todas estas bandas coinciden exactamente con las de MoO_3 tratado a la misma temperatura. El espectro de la muestra calentada a 900°C muestra la presencia de un nuevo compuesto, ya que el MoO_3 funde a 795°C.

Con el fin de determinar si la formación del nuevo óxido de molibdeno ocurre en un periodo de tiempo corto y a una temperatura inferior, se calentaron las muestras a 800°C durante una hora. Los espectros obtenidos presentan diferencias. Estas se deben a la presencia de los catalizadores empleados, los que ocasionan que las estructuras de los compuestos evolucionen de diferente forma.

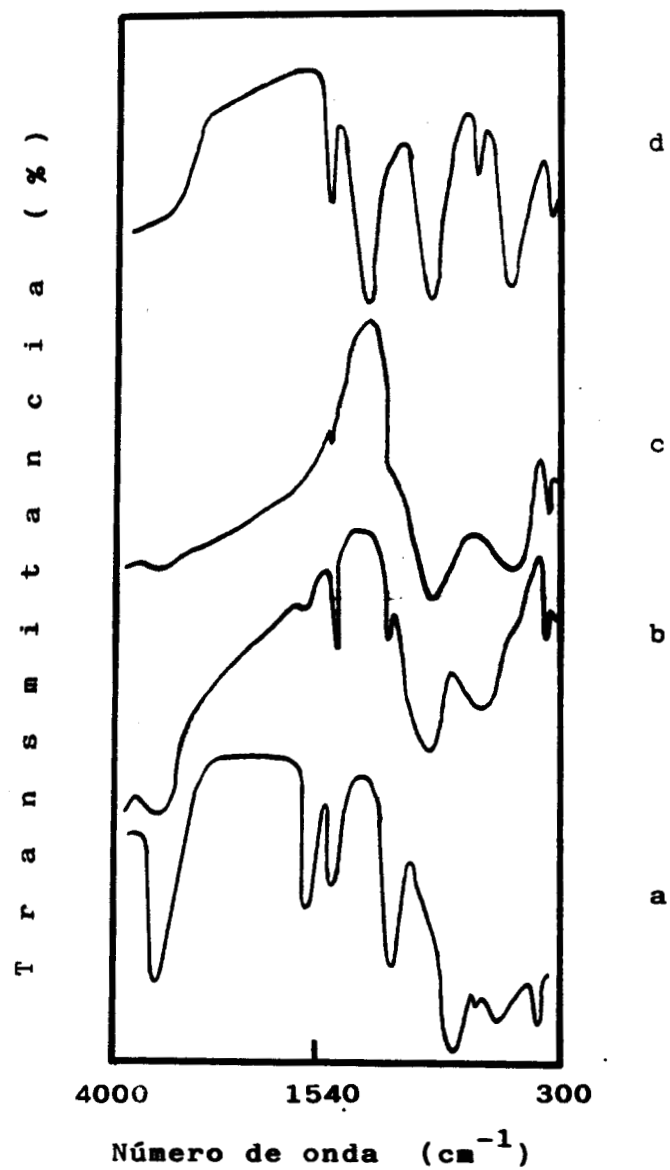


Fig. 7.1b(i). Espectros IR de la muestra
hidrolizada 2P ($n\text{H}_2\text{O}/n\text{Mo} = 300$)
con tratamiento térmico
a) 25°C, b) 300°C, c) 600°C
d) 900°C

Ninguno de los espectros coincide con el de la muestra calentada a 900°C durante 72 horas, lo que significa que para formar la nueva estructura es necesario calentar por un período más largo.

7.2 TGA Y DTA

Los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) se presentan en la Tabla 7.2a. De acuerdo con los resultados se observan en general tres pérdidas de peso. La primera pérdida ocurre en intervalos variables desde 40°C hasta 155°C. Se atribuye a la desorción de nPrOH acompañado de HCl adsorbido al sólido y que fué producido durante la formación del alcóxido; en el caso de las muestras 2P-5P también se debe al agua de hidrólisis. Es importante notar que en el caso de la muestra 4P, catalizada con HCl el intervalo es solamente de 20-90°C. Esto puede atribuirse a la presencia de un exceso de moléculas de HCl que arrastran a las moléculas de H₂O. La segunda pérdida de peso se observa a 155-350°C aproximadamente, en las muestras 1P, 2P, 3P y 5P. Se debe a grupos orgánicos propoxi y grupos que contienen cloro. Para la muestra 4P, la magnitud del intervalo es aproximadamente la misma (140°C) pero ocurre a temperaturas menores (90-230°C). La última pérdida de peso ocurre a aproximadamente 320-550°C para todas las muestras. Se debe a la descomposición del dímero Mo₂O₄Cl₄ para formar MoO₃.

Tabla 7.2a. Resultados de los TGA de las muestras 1P-5P.

Muestra	T (°C)	Pérdida de peso (%)
1P	20-155	14.43
	155-350	7.22
	350-550	5.15
2P	20-140	15.38
	140-330	5.5
	330-550	3.29
3P	20-140	15.90
	140-320	3.41
	320-550	4.54
4P	20-90	14.77
	90-230	3.41
	230-550	2.27
5P	20-130	14.74
	130-320	4.21
	320-550	4.21

Para las muestras que se discuten en esta sección la temperatura máxima de calentamiento fue de 600°C. Con base en los resultados obtenidos para las muestras "E" se sabe que a 795°C ocurre la fusión de MoO_3 y la formación de Mo_8O_{23} , lo cual ocasiona problemas en la limpieza del platillo portamuestras de equipo de análisis.

Los resultados de los DTA se muestran en la Tabla 7.2b, y se analizan a continuación.

Existe un pico endotérmico que en algunas muestras se encuentra a 90°C (3P, 4P) y en otras a 115°C. En todos los casos se debe a la eliminación del disolvente físicamente adsorbido. La muestra 1P presenta un pequeño pico endotérmico adicional a 150°C que indica que en este caso el disolvente es eliminado en dos etapas, probablemente debido a la estructura del sólido. Se observa un pico endotérmico más débil a 240°C en la muestra 2P, y a 280°C en la muestra 3P, que no están definidos para las otras muestras. Se puede atribuir también a la desorción de disolvente. Para la muestra 3P aparece un pico endotérmico a 330°C que se debe a la emisión de NH_3 , y un pico exotérmico a 390°C que se puede atribuir al inicio de la formación de MoO_3 .

Para todas las muestras existe un pico que en 2P se encuentra a 410°C, y en 3P aparece desplazada hasta 460°C. Se debe a la descomposición del dímero mencionado anteriormente y formación de MoO_3 microcristalino. Es importante notar que la presencia del catalizador y algunas especies derivadas de ellos influyen en la temperatura a la que aparece el pico.

Tabla 7.2b. Resultados de los DTA para las muestras 1P-5P.

Muestra	T (°C)	Pico
1P	115	endo,md
	150	endo,md
	420	exo,f
2P	95	endo,d
	240	endo,md
	410	exo,f
3P	90	endo,d
	280	endo,md
	330	endo,d
	390	exo,f
	460	exo,f
4P	90	endo,f
	430	exo,f
5P	100	endo,f
	450	exo,f
claves: md: muy débil, d: débil, f: fuerte, mf: muy fuerte		

Así, la formación del MoO_3 ocurre a 410°C en la muestra hidrolizada (2P), y a 420°C en la muestra evaporada a presión reducida (1P). En cambio, para la muestra catalizada con HCl (4P) el pico se presenta a 430°C , y para la muestra catalizada con ác. acético (5P) a 450°C .

7.3 ESPECTROSCOPIA UV-Vis EN LIQUIDO

Los espectros se obtuvieron en la región de $12500\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$. Se tomaron cinco espectros como se menciona a continuación: a) antes de reflujo, b) después de reflujo durante una hora, c) cuando la muestra se ha reflujo durante dos horas, d) después de reflujo durante 4 horas y e) cuando se había reflujo durante 18 horas. Se considera que la especie predominante en las soluciones diluidas empleadas en los estudios de UV-Vis es el $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ (cuyas soluciones son de color café) a partir de la observación de la posición y el número de bandas que aparecen en los espectros. De acuerdo con las referencias 46 y 48 de este trabajo el anión $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ presenta bandas a 20400 cm^{-1} , 11600 cm^{-1} y 9000 cm^{-1} ; que pueden asignarse a las transiciones ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ y ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ para Mo(V) y para la transición IVCT, respectivamente.

En los espectros electrónicos de los hexamolibdatos se observan bandas de transferencia de carga intervalencia (IVCT) y bandas d-d de Mo(V) . Los dos tipos de enlace -de arista y de vértice- entre octaedros MoO_6 producen dos tipos diferentes de transiciones IVCT. Las bandas de absorción en el infrarrojo cercano se han atribuido a transiciones IVCT intragrupo (entre octaedros que comparten

aristas) y extragrupo (entre octaedros que comparten vértices) por Fruchart et al (45). Ellos denominaron transiciones extragrupo a las que aparecen entre 10000 cm^{-1} y 13000 cm^{-1} , y ubicaron la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ a 18000 cm^{-1} .

a) Muestra sin hidrolizar

Las asignaciones hechas en la Tabla 7.3a se derivan del análisis del diagrama de niveles de energía en un campo cristalino de simetría C_{4v} para un ion d^1 , como se observa en la Fig. 7.3a.

En todos los espectros se distinguen dos bandas, una que se asigna a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ (51), y otra asignada a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (138). La primera banda se presenta desdoblada durante el intervalo de la primera hora de reflujo, en dos bandas, una muy ancha a ca. 14000 cm^{-1} y otra a ca. 14900 cm^{-1} . El desdoblamiento mencionado puede ser en realidad la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$ para especies diferentes, y por eso aparecen en regiones de energía ligeramente diferentes. Conforme se continúa el reflujo desaparece una de las bandas y permanece otra cuya posición a las 18 horas es 14860 cm^{-1} . Esto hace suponer que en estas condiciones existe una especie predominante.

La segunda banda se desplaza alrededor de su posición inicial (22320 cm^{-1}) en donde aparece como una banda simétrica bien definida, desvaneciéndose gradualmente hasta quedar en una zona de ligeramente menor energía (22220 cm^{-1}) a las 18 horas.

Tabla 7.3a. Resultados de la espectroscopia UV-Vis en fase líquida para la muestra 1P' antes de ser hidrolizada.

	T		I		E		M		P		O		(h)
	0				1		2				4		18
Banda No.	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	1	2	
ν (cm^{-1})	14286	14925	22320	13800	14908	22676	14860	22700	14770		22727	14860	22220
Absor- bancia	0.024	0.021	0.213	0.08	0.01	0.3	0.012	0.35	0.017		0.4	0.026	0.45
ϵ ($\frac{\text{l}}{\text{cm} \cdot \text{mol}}$)	9.6	8.4	85.2	32	4	120	4.8	140	6.8		160	10.4	180

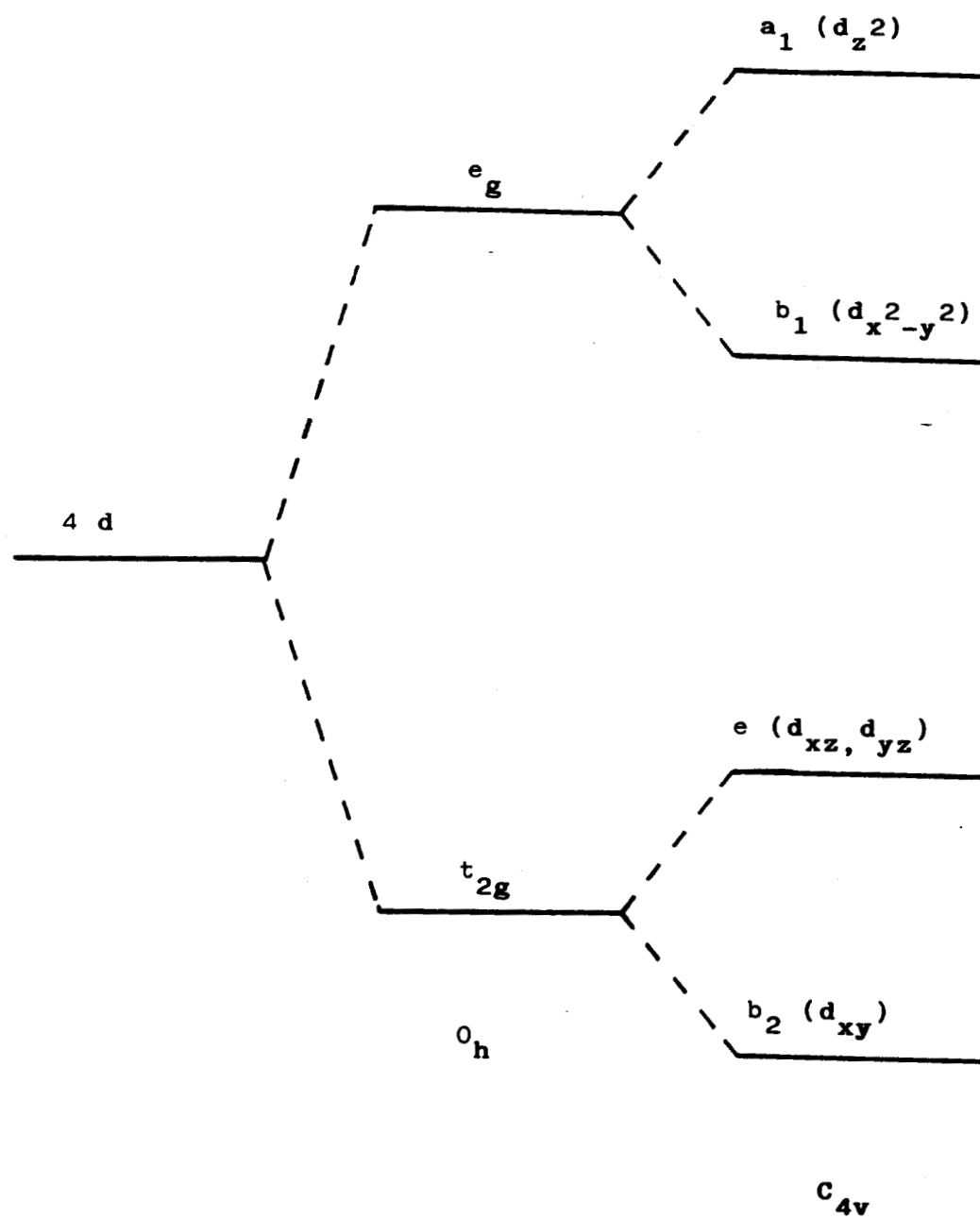


Fig. 7.3a. Niveles de energía para un ion d^1 en un campo cristalino C_{4v} .

En esta posición es un hombro apenas perceptible. La modificación en la intensidad y en la definición de esta banda se puede atribuir a un aumento de transferencia de carga ente las especies existentes en solución.

b) Muestra hidrolizada

A las 24 horas de reflujo se obtuvo un espectro de la muestra inmediatamente después de hidrolizar con $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 300$. No se observó un cambio importante ni en la posición de la banda (14860 cm^{-1}) ni en la intensidad de la misma (absorbancia = 0.015) con respecto a la muestra instantes antes de hidrolizar.

La Tabla 7.3b muestra los resultados de la hidrólisis. En ella se observa que solamente aparece una banda, la cual se estabiliza en 14860 cm^{-1} . Se trata de la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$.

c) Muestras hidrolizadas con diferentes cantidades de H_2O

La Tabla 7.3c muestra los resultados obtenidos para las muestras hidrolizadas. La muestra tratada con $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 25$ tiene un color verde oscuro, casi azul y presenta una banda a 13986 cm^{-1} que se asigna a la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$ (96). Podemos suponer que en este caso una de las especies predominantes en la solución es el ion $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ (18).

La muestra hidrolizada con $\text{nH}_2\text{O/nMo} = 50$ es de color café y su espectro muestra tres bandas pobremente definidas debido en parte, a ruido, y a que las bandas son casi de la misma intensidad.

Tabla 7.3b. Espectroscopía UV-Vis en fase líquida para la muestra 1P' después de hidrolizada ($\text{nH}_2\text{O}/\text{nMO} = 300$)

	T	I	E	M	P	O	(h)
	24		26		28	48	
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	14 860		14 793		14 860	14 860	
Absorbancia	0.012		0.046		0.012	0.017	
$\epsilon \left(\frac{\text{l}}{\text{cm mol}} \right)$	4.8		18.4		4.8	6.8	

Tabla 7.3c. Espectroscopía UV-Vis en fase líquida de la muestra IP' hidrolizada con diferentes cantidades de H₂O

cocientes molares nH ₂ O/nMo	25	50	75	100	300
Bandas	1	2	3		
V (cm ⁻¹)	13 986	12 048	12 987	14 925 14 925	14 925
Absorbancia	0.595	0.059	0.06	0.059 0.043	0.02
E ($\frac{1}{\text{cm mol}}$)	238	236	240	236 17.2	8

Las bandas se encuentran a 12048 cm^{-1} y 12987 cm^{-1} ; se consideran desdoblamientos de una banda que se asigna a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$. La tercera banda de esta muestra aparece a 14925 cm^{-1} y se asigna a ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (138). Es probable que ahora se tenga en solución como especie predominante al ion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$, cuyas soluciones son de color café. Las soluciones restantes, que también son de color café presentan solamente una banda, localizada a 14925 cm^{-1} .

Es importante notar que el coeficiente de absortividad molar disminuye continua y progresivamente al aumentar la cantidad de agua empleada en la hidrólisis. Este efecto puede atribuirse a la desaparición de la especie activa en la región de trabajo del espectro electrónico y a la formación de agregados de gran tamaño, lo cual es un efecto perceptible a nivel macroscópico, ya que se forman minúsculas placas planas flexibles de forma irregular cuyo tamaño aumenta al aumentar la cantidad de agua de hidrólisis.

7.4 REFLECTANCIA DIFUSA

7.4 a) Muestra sin hidrolizar

En la Fig. 7.4a se observa el espectro de reflectancia difusa de la muestra 1P, obtenida por evaporación a presión reducida. La banda débil que se observa a 11364 cm^{-1} corresponde a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (96,98). El segundo pico, localizado a 14815 cm^{-1} se debe a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, (aunque también es probable que se deba a especies Mo(V) formado por disociación solvolítica). La banda que aparece a un número de onda mayor, 20833 cm^{-1} corresponde a la presencia de MoOCl_3 el cual se encuentra como impureza. Esta banda se ha asignado a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (140).

Las bandas que aparecen en el espectro después de la hidrólisis del dímero se observan a 9217 , 10204 y 11364 cm^{-1} .

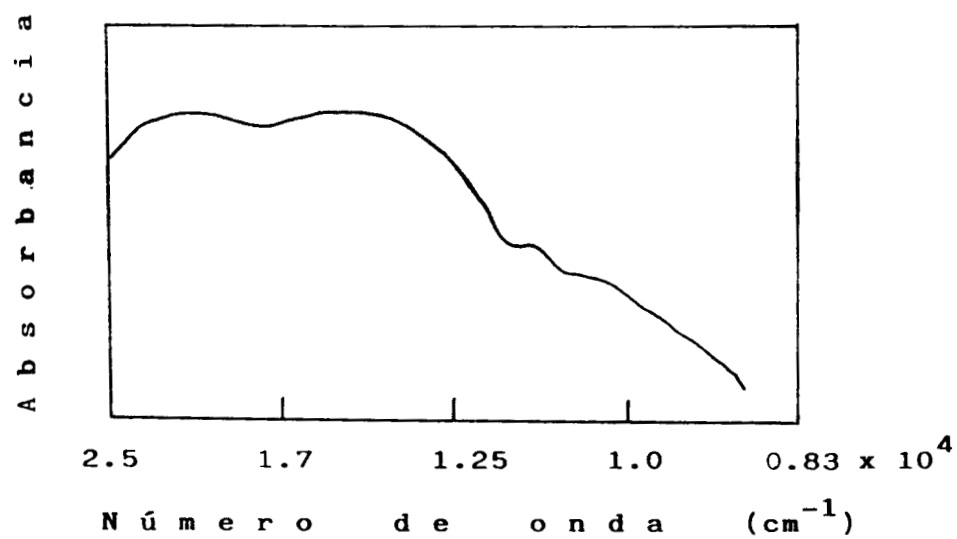


Fig. 7.4a. Reflectancia difusa de la muestra 1P.

Las bandas mencionadas en el párrafo anterior corresponden a la transferencia de electrones interligando, debido a que los iones OH^- atraen algo de densidad electrónica una vez que el efecto inductivo de los radicales nPrO^- han desaparecido. También aparece una banda a 14815 cm^{-1} como en el caso del alcóxido. La última banda aparece a 20000 cm^{-1} ; esto es, desplazada a energía ligeramente menor con respecto al alcóxido (20833 cm^{-1}).

b) Muestras hidrolizadas y catalizadas

En la Fig. 7.4b se observan los espectros de reflectancia difusa correspondientes a muestras representativas. Se observan similitudes entre los espectros en la región de mayor energía en que se observan tres bandas, a 11240 , 14815 y 20000 cm^{-1} que se asignaron anteriormente; sin embargo hay muchas diferencias en la región de menor energía.

Los espectros electrónicos característicos de los polimolibdatos reducidos exhiben bandas en la región del visible y del infrarrojo cercano. Están son de dos tipos: bandas d-d para un centro Mo(V) con una simetría aproximadamente C_{4v} y bandas IVCT ente Mo(V) y Mo(VI) a través de un puente oxo. Las intensidades y la posición de O-Mo no se afectan significativamente por la reducción.

Los hexamolibdatos poseen solamente octaedros MoO_6 compartiendo aristas. En consecuencia, se espera solamente una transición de tipo IVCT.

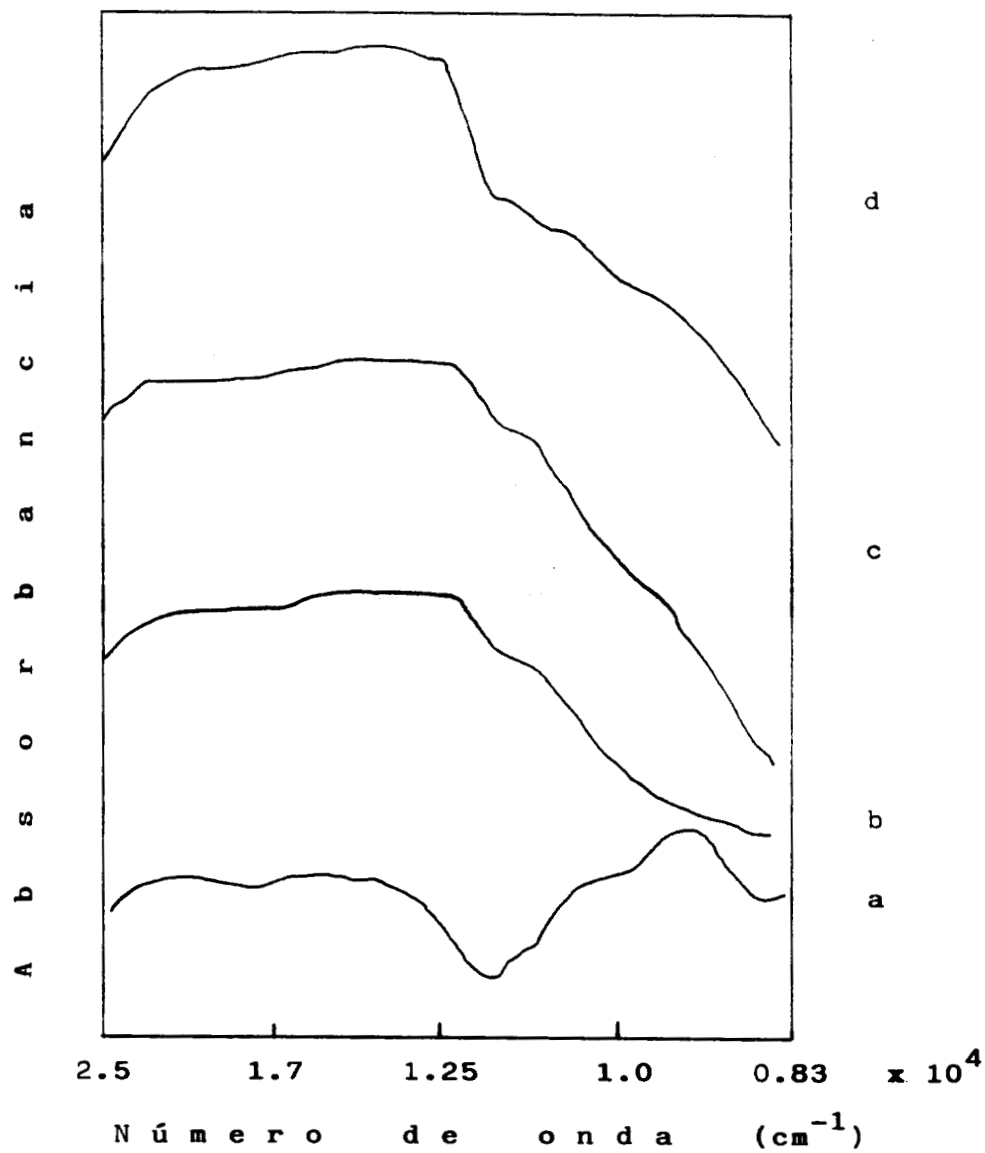


Fig. 7.4b. Reflectancia difusa de las muestras:
 a) 2P ($\text{nH}_2\text{O/nMo} = 300$), b) 3P (NH_4OH)
 c) 4P (HCl) y d) 5P (CH_3COOH).

En el espectro del alcóxido hidrolizado (ver Fig. 7.4b(a)) se observa una banda muy débil, la cual aparece como un hombro a 11360 cm^{-1} ; dicha banda también aparece débilmente en las muestras catalizadas con NH_4OH (3P) y también con HCl (4P), en ambos casos en una región de menor energía (11235 cm^{-1}) y corresponde a la transición ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$ de Mo(V) (47,48). Esta banda es casi imperceptible en el espectro catalizado con ác. acético (5P). Una banda a 10205 cm^{-1} aparece solamente en el alcóxido hidrolizado (2P); por lo que se puede atribuir a una transición electrónica metal-ligante entre Mo y O-nPr debido a que no se sustituyen todos los grupos propoxi en ausencia del catalizador. Una última banda se encuentra a 9215 cm^{-1} bien definida en la Fig. 7.4b(a) aunque es imperceptible en las demás. Esta banda que es la más intensa se puede atribuir a una fuerte deslocalización del estado base del electrón de valencia. De acuerdo a los valores obtenidos experimentalmente para algunas transiciones IVCT, se observa que muchas veces sus valores son inferiores a los predichos por la teoría (143).

7.4 c) Muestras con tratamiento térmico

Se obtuvieron espectros de los óxidos obtenidos por calentamiento de las muestras a 300°C , 600°C y 900°C durante 72 horas. En la Fig. 7.4c se muestran los espectros de reflectancia difusa para el óxido de molibdeno preparado empleando HCl como catalizador (muestra 4P). Los espectros son similares para las demás muestras.

La Fig. 7.4c(b) presenta el espectro de la muestra calentada a 300°C. Se observa un hombro a 15625 cm^{-1} que está mejor definido que a temperatura ambiente. Corresponde a una transición $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$ IVCT. Esta banda ha sido encontrada también en los heteropolimolibdatos sustituidos isoelectrónicos con azules reducidos de bandas asignadas a $\text{V(IV)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$ (46). La banda bien definida a 12345 cm^{-1} puede asignarse a ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ (18). Una banda de baja intensidad se encuentra a 11495 cm^{-1} no es evidente, debido a **que se encuentra entre dos bandas de mayor intensidad. Es una banda** extragrupo IVCT (32) que aparece ligeramente desplazada hacia una región de mayor energía con respecto a la Fig. 7.4c(a). (También se observa una nueva banda a 10365 cm^{-1} y se atribuye a la transición IVCT intragrupo.

En el espectro de la muestra tratada a 600°C se observan cuatro bandas: una a 20408 cm^{-1} asignada a ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$; otra a 13514 cm^{-1} , observada en la muestra sin calentar. La tercera banda aparece a 12500 cm^{-1} y la última a 10363 cm^{-1} . El espectro de este compuesto corresponde a MoO_3 .

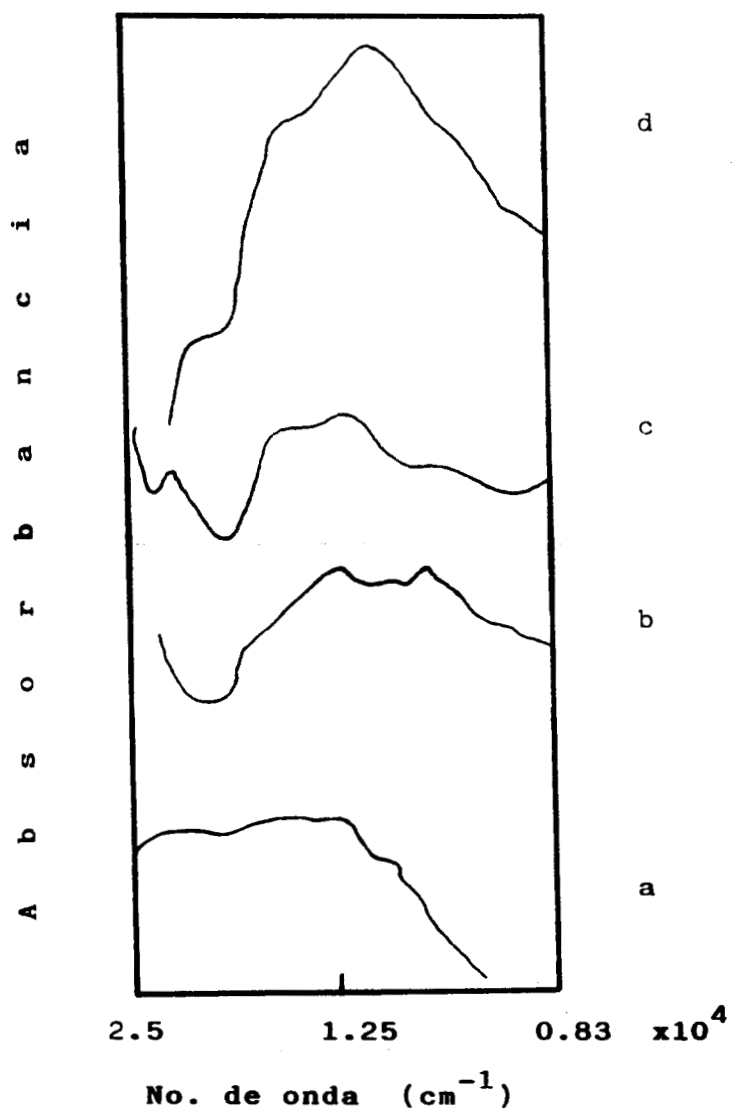


Fig.7.4c. Reflectancia difusa de los óxidos de Mo obtenidos empleando HCl como catalizador (muestra 4P) a: a) 25°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 900°C; todos durante un período de 72 h.

En la muestra tratada a 900°C se observan tres bandas: a 19050 cm^{-1} (${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$), a 14285 cm^{-1} (${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$) y 11765 cm^{-1} (IVCT).

7.5 ESTUDIO DE ESR

a) Espectro esr de MoOCl_4 en nPrOH

La Fig. 7.5a muestra el espectro esr de MoOCl_4 en nPrOH a 298 K. Se observa una fuerte línea central que está relacionada con la abundancia de 75% del isótopo ${}^{96}\text{Mo}$, mientras que las líneas hiperfinas se deben a los otros dos isótopos ${}^{95}\text{Mo}$ y ${}^{97}\text{Mo}$ que tienen un spin nuclear $I = 5/2$. Estos dos isótopos tienen casi el mismo momento magnético nuclear y por lo tanto no pueden diferenciarse en el espectro. El espectro esr puede ser descrito mediante el Hamiltoniano isotrópico clásico

$$H_{\text{iso}} = g_{\text{iso}} \beta \text{HS} + A_{\text{iso}} (\text{SI}) \quad (43)$$

La condición de resonancia se satisface cuando la aplicación de un campo magnético oscilante perpendicular al campo H induce transiciones electrónicas a la frecuencia α :

$$h\alpha = g\beta H \quad (44)$$

donde h: constante de Planck

α : frecuencia a la cual ocurre la resonancia (frecuencia del campo oscilante, frecuencia del klystron)

g: tensor g del electrón

β : magnetón de Bohr

H: campo magnético fijo.

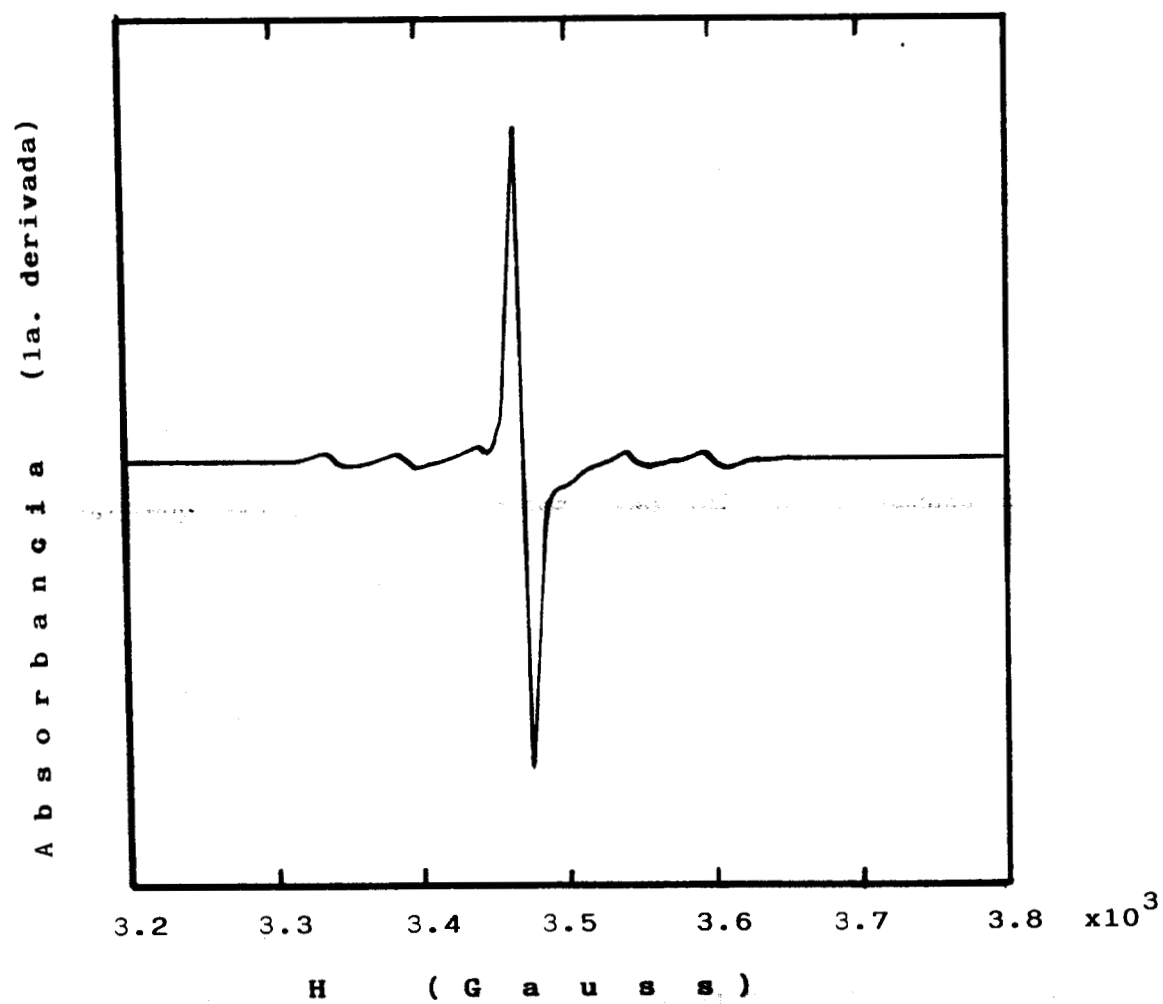


Fig. 7.5a. Espectro esr de MoOCl_4 disuelto en nPrOH
a $T = 298 \text{ K}$.

Este espectro y los siguientes se obtuvieron en un espectrómetro de banda X que opera a una longitud de onda de aproximadamente 3cm con $\nu = 9500$ Mc/s, lo que da lugar a un valor del campo magnético para la resonancia de aproximadamente 3400 G para un electrón libre.

Para g isotrópico

$$H = H_m + \langle a \rangle m_1 + [\langle a \rangle^2 / 2H_m] [I(I+1) - m_1^2] + \langle a \rangle^3 / 4H_m^2 \quad (45)$$

para $g_{\parallel}$

$$H = H_m + A_{mI} + [B^2 / 2H_m] [I(I+1) - m_I^2] \quad (46)$$

para $g_{\perp}$

$$H = H_m + B_{mI} + [(A^2 + B^2) / 4H_m] [I(I+1) - m_I^2] \quad (47)$$

donde H_m : valor del campo magnético para la línea de esr

m_I : componente del spin nuclear I

a, A, B: constantes del desdoblamiento hiperfino nuclear.

en este caso no hay estructura hiperfina, y $g = 1.884$.

b) Espectros esr de muestras líquidas

La Fig. 7.5b muestra los espectros esr de las muestras preparadas en la siguiente forma: se obtuvo una solución 1P' que se dividió en seis partes iguales. Una se mantuvo sin hidrolizar (muestra 1P*). A las soluciones restantes se les agregó agua en las cantidades molares nH_2O/nMo : 25, 50, 75, 100 y 300 que se

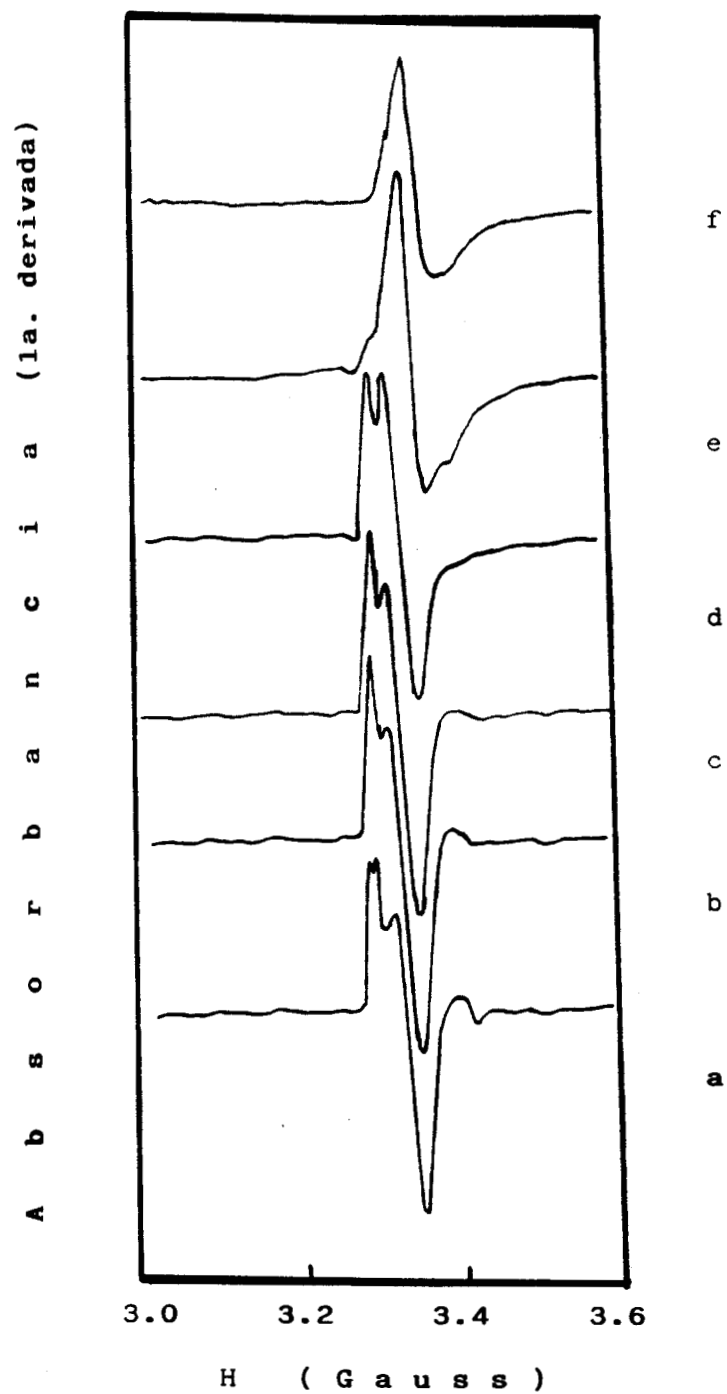


Fig. 7.5b. Espectros esr a 77 K de muestras hidrolizadas.
 Los cocientes nH_2O/nMo son: a) 0, b) 25,
 c) 50, d) 75, e) 100, f) 300.

identifican como $2P^*$, $3P^*$, $4P^*$, $5P^*$ y $6P^*$ respectivamente. Las muestras fueron analizadas a 77 K en el intervalo 3000-3600 G.

La Tabla 7.5b muestra los parámetros de esr de las muestras. Se observa que en todos los casos $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Los espectros obtenidos corresponden a la línea de resonancia del ion $Mo(V)$. Los valores de los componentes paralelo y perpendicular de g y A son característicos de simetría axial (119).

Tabla 7.5b. Parámetros anisotrópicos de ESR de las muestras 1P-4P a 77 K.

Muestra	g_{iso}	$g_{ }(g_z)$	$g_{\perp}(g_x, g_y)$	$g_{ } - g_{\perp}$	$A_{ }(\text{cm}^{-1} \times 10^{-4})$	$A_{\perp}(\text{cm}^{-1} \times 10^{-4})$
1P *	1.974	1.984	1.969	0.015	78.8	31.0
2P *	1.965	1.983	1.956	0.027	76.4	38.2
3P *	1.969	1.983	1.962	0.021	78.7	33.4
4P *	1.970	1.984	1.964	0.020	80.6	33.2

La interacción hiperfina isotrópica del núcleo metálico observada en el espectro resulta de la polarización del core por los electrones d.

Las especies predominantes en ausencia de H_2O son $[MoOCl_x(OnPr)_y]^{2-}$ junto con $[MoOCl_5]^{2-}$ cuya presencia es posible gracias a un exceso de iones Cl^- existente en la solución 1P^o, de acuerdo con los valores de las g's. Para valores de nH_2O/nMo grandes es probable el dominio de $[MoOCl_4(OH_2)]^{2-}$. ~~Diferentes investigadores han encontrado~~ que la adición de agua a soluciones de Mo(V) produce una intensificación de color (100-102) y una disminución del paramagnetismo (148). Tal comportamiento es característico de la formación de puentes de oxígeno entre iones paramagnéticos (101, 103, 126). Consideramos que la dimerización ocurre también en nuestros sistemas, ya que se comportan en forma similar. G. P. Haight encontró que aparte del ion $[MoOCl_5]^{2-}$ existen otras especies paramagnéticas (152). Es evidente que la hidrólisis de $[MoOCl_5]^{2-}$ involucra la producción de una serie complicada de oligómeros.

La conclusión más importante de este estudio es que el radical metil, etil o n-propil es un factor importante en el predominio de la especie iónica que se encuentra en solución. Así pues, en el caso de una solución preparada con metanol no fue posible obtener espectros esr empleando cocientes molares nH_2O/nMo mayores que 50, en cambio para soluciones preparadas con nPrOH se obtuvo un espectro hasta con un cociente molar de 300. Esto implica que el efecto inductivo del grupo n-propil es muy fuerte.

También es notable la definición de los espectros obtenidos con nPrOH a pesar de la gran cantidad de agua empleada como disolvente. Se puede decir que un aumento en la cadena del alcohol empleado como disolvente proporciona estabilidad al complejo que existe como especie predominante en solución.

El comportamiento observado para las especies detectadas mediante esr se explica mediante la teoría del campo cristalino. Si el desdoblamiento de los orbitales d se debe simplemente al efecto de cargas puntuales, ya sea a partir de iones o dipolos, se esperaría que los ligantes aniónicos ejercieran un efecto mayor (como es el caso). Esto se contrapone con el orden establecido por la serie espectroquímica (150-152) en la cual la mayoría de los ligantes aniónicos se encuentran en el extremo inferior (inicial) de la serie. Así, por ejemplo, en dicha serie el Cl^- produce un campo mucho más débil que el H_2O .

7.6 CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Siguiendo el procedimiento empleado en el caso de las muestras preparadas con MeOH (secc. 5.7) se tiene lo siguiente:

a) Muestras líquidas

para el alcóxido sin hidrolizar

$$g_{\parallel} = 1.984$$

$$g_{\perp} = 1.969$$

$$\Delta E (^2B_2 \rightarrow ^2E(I)) = 13700 \text{ cm}^{-1} \quad (48)$$

$$\Delta E (^2B_2 \rightarrow ^2B_1) = 22472 \text{ cm}^{-1} \quad (49)$$

$$C_{1e}^* = 1.113$$

$$C_{1b_1}^* = 0.946$$

$$\chi = (0.366/T) + 87 \times 10^{-6} \quad (50)$$

A partir de la ec. (50) se obtiene la ec. (51):

$$\mu_{eff} = 2.839(C_M)^{1/2} \quad (51)$$

donde C_M : constante de Curie para un mol de sustancia.

En este caso $C_M = 0.366$ (calculada para $\text{MoOCl}_2(\text{OnPr})_2$).

por lo que $\mu_{eff} = 1.72 \text{ MB}$

El resultado anterior indica que se tienen en solución especies paramagnéticas, es decir, iones Mo(V) . Como el valor del momento magnético es casi igual al valor de spin calculado a partir de la ec. (52) (1.73 MB), la contribución orbital es despreciable.

$$\mu_{eff} = [4s(s+1)]^{1/2} \quad (52)$$

Lo anterior significa que el Mo existe en un campo de baja simetría. Los valores obtenidos por nosotros concuerdan con otros resultados experimentales para complejos oxomolibdeno a temperatura ambiente (68).

La Tabla 7.6a resume las expresiones obtenidas para la susceptibilidad magnética calculada, así como el momento magnético.

Una manera adicional de establecer la diferencia entre las muestras presentadas en la Tabla 7.6a es comparando los valores de

susceptibilidad magnética a la misma temperatura. A 298°K se observa que la susceptibilidad disminuye al aumentar la cantidad de agua de hidrólisis (excepto entre las muestras 3P* y 4P*). Esto se interpreta diciendo que las moléculas de agua diluyen el efecto paramagnético de las especies de Mo(V) reduciendo su valor. Es importante mencionar que investigaciones previas han mostrado que la adición de agua a soluciones de Mo(V) conducen a una disminución del paramagnetismo (148). Tal comportamiento es característico de la formación de puentes de oxígeno entre iones paramagnéticos (101,103,126).

Tabla 7.6a. Variables magnéticas calculadas para las muestras
líquidas hidrolizadas con diferentes cocientes
 nH_2O/nMo .

Muestra	nH_2O/nMo	Ec. para $\chi_{calc.}$	$\chi_{calc.} \times 10^{-6}$ (298 K)
1P *	0	$\frac{0.366}{T} + 87 \times 10^{-6}$	1315
2P *	25	$\frac{0.362}{T} + 89 \times 10^{-6}$	1304
3P *	50	$\frac{0.363}{T} + 31 \times 10^{-6}$	1249
4P *	75	$\frac{0.364}{T} + 31 \times 10^{-6}$	1252

DISCUSION GLOBAL DE RESULTADOS

Espectroscopia IR de líquidos

Los espectros IR de las muestras se modificaron ligeramente conforme aumenta el tiempo de reflujo, como se muestra a continuación

Asignación	posición inicial	posición final	cambio
tensión O-H	2944	2959	la banda se desvanece
flexión O-H	1666	1651	la banda se intensifica
tensión	957	957	las bandas se
asimétrica Mo-O _t	921	921	intensifican y se agudizan

Estos cambios se atribuyen a la desaparición de grupos O-H del alcohol empleado debido a la formación del alcóxido $\text{MoOCl}_x(\text{OR})_y$ y a la formación de especies oligoméricas. Uno de los isopolimolibdatos presentes en las soluciones es el $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ (76) cuya presencia se confirmó con el estudio de espectroscopia UV-Vis de líquidos, como se discutirá más adelante.

Mediante la técnica de IR no es posible determinar el grado de sustitución de los Cl por los grupos OH en la síntesis de los alcóxidos. Esto se debe a que las frecuencias de alargamiento metal-cloro son aproximadamente iguales en los compuestos monocloroalcoxo que en los hexacloroalcoxo (79).

Las bandas de enlaces Mo-O-Mo (84-87) no se distinguen en las soluciones de muestras M (preparadas con metanol). En cambio

aparecen en las muestras E (con etanol) (878 cm^{-1} , 806 cm^{-1} y 650 cm^{-1}) bien definidas. Estas bandas también se observan claramente en las muestras líquidas P (con n-PrOH) en 885 cm^{-1} , 856 cm^{-1} , 755 cm^{-1} y 661 cm^{-1} . Lo anterior indica un aumento en el grado de polimerización conforme es mayor el grupo alquilo del alcohol. Esto nos permite establecer la importancia de la longitud de la cadena unida al grupo O-H en el efecto inductivo +I para la formación de oligómeros de molibdeno.

En la hidrólisis de las muestras se aseguró la total sustitución de los grupos OR por los grupos OH, ya que el cociente molar $\text{nH}_2\text{O/nMo}$ fue de 300 en todos los casos. Este argumento es apoyado por Aelion et al (135) quienes demostraron que el empleo de una cantidad excesiva de agua en medio alcohólico produce la sustitución rápida del alcóxido por grupos OH^- , particularmente en los casos en que se emplea HCl como catalizador. Esta reacción está acompañada de un cambio brusco en la coloración de la solución, de verde transparente a azul oscuro. En las soluciones hidrolizadas se observó una banda OH a 3378 cm^{-1} que se asigna a la formación de enlaces Mo-OH.

Para las muestras E en que se manejó como variable el tiempo de gelificación se encontró que los catalizadores básicos aceleran el proceso de condensación, reduciendo el tiempo a 24 horas en el caso de la muestra 6E (catalizada con NH_4OH). Esto nos condujo a proponer dos mecanismos diferentes para la catálisis ácido-base. En medio ácido ocurre una sustitución electrofílica y en medio básico

se tiene una sustitución nucleofílica.

Espectroscopía IR de sólidos

El cambio más importante en los espectros consistió en que se detectaron pequeñas bandas agudas en la región de $300\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ en todas las muestras M, E y P. Estas bandas se asignan a vibraciones de enlaces Mo-Cl (91,92) y no se observaron en las muestras en solución, probablemente debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del disolvente y los cloros de las moléculas.

El efecto de los catalizadores no puede evaluarse mediante esta técnica ya que los espectros no presentan diferencias importantes entre sí.

Efecto del tratamiento térmico

Proponemos la existencia del dímero $(\text{MoO}_2\text{Cl})_2$ como entidad base de los oligómeros que constituyen los xerogeles (muestras secadas) obtenidos mediante hidrólisis, con base en las bandas observadas en los espectros IR. Las especies existentes a temperatura ambiente se transforman en MoO_3 a 300°C junto con otras especies carbonizadas que todavía se encuentran en el sólido. Para las muestras tratadas a 600°C se tiene en todos los casos MoO_3 cristalino. Las bandas obtenidas experimentalmente son: 1397 , 1380, 993, 878, 820, 675, 625, 574 y 487 cm^{-1} . Los valores reportados (83) para MoO_3 son 980, 880, 815, 600 y 485 cm^{-1} . Los espectros IR de las muestras tratadas

a 900°C revelaron la existencia de una nueva especie de molibdeno. Esto se comprobó mediante difracción de rayos X de una muestra calcinada. El nuevo compuesto es Mo_8O_{23} .

TGA y DTA

En los análisis termogravimétricos (TGA) se observan en general tres pérdidas de peso para las muestras en el intervalo 20-600°C. La primera es debida principalmente a los alcoholes correspondientes adsorbidos físicamente en el sólido y a la eliminación de H_2O de hidratación en aquellos casos en que se llevó a cabo la hidrólisis. La segunda pérdida representa la emisión de grupos alcoxi, moléculas de H_2O de coordinación y entidades con cloro. La tercera pérdida se debe a la formación de MoO_3 cristalino, como se comprobó por difracción de rayos X. Los intervalos de temperatura en que se presentan las pérdidas de peso son variables dependiendo de varios factores. Uno de ellos es el alcohol empleado. Así, las muestras M presentan las mismas pérdidas que las muestras E y P, pero a temperaturas inferiores. Otro aspecto importante en la forma de los TGA es el tratamiento térmico previo al análisis ya que en algunos casos las muestras se trataron a 70°C mientras que otras se obtuvieron por evaporación a presión reducida. Esto originó cambios en el tipo de compuestos formados durante el calentamiento.

En lo que respecta a los DTA, podemos decir que existen picos endotérmicos a temperaturas bajas (, 350°C) debidos a la emisión de

especies mencionadas en el párrafo anterior. En cambio a temperaturas altas (400°C o más) se observan picos exotérmicos debidos a la formación de MoO_3 , que es una especie estable hasta 795°C, temperatura a la que se funde.

Espectroscopía UV-Vis en solución

En todas las soluciones se detectó la presencia de iones Mo(V) , ya que en los espectros se observaron bandas en la región visible. Esto no debería ocurrir si existieran en solución únicamente iones Mo(VI) cuya configuración electrónica externa es d^0 .

Para las muestras sin hidrolizar, se observó un comportamiento similar entre las soluciones 1M' y 1P'. Para ambas se observaron tres bandas. En el caso de 1M' las bandas aparecen a 13900 cm^{-1} , 14706 cm^{-1} y 22222 cm^{-1} . Para la muestra 1P' las bandas se encontraron en 14286 cm^{-1} , 14925 cm^{-1} y 22320 cm^{-1} . Esto puede interpretarse diciendo que existen especies similares en ambos sistemas. Aunque no podemos identificar todas las especies en solución podemos sugerir que se tienen entre ellas al MoOCl_3 y al $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$, basándonos en las asignaciones realizadas por Edwards (98) para estas especies (13700 cm^{-1} y 22200 cm^{-1} para MoOCl_3 y 14100 cm^{-1} y 22400 cm^{-1} para $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$). En el caso de la muestra 1P' es posible además la presencia de $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ cuyas soluciones son de color café. Debido a que las energías de las bandas son muy cercanas entre sí, no es posible hacer una afirmación definitiva de cuáles especies existen realmente.

En el caso de la solución OE' solamente se observa una banda desde el inicio de la reacción. Esta banda se encuentra a 13405 cm^{-1} y se desplaza gradualmente a 14620 cm^{-1} al aumentar el tiempo de reflujo. Esto podría indicar el predominio de una de las especies mencionadas anteriormente, o de alguna otra.

En el caso de las muestras hidrolizadas, el resultado en todos los casos es el mismo. Los espectros se modifican, observándose en todos ellos solamente una banda. Esta se estabiliza en la muestra 2M a 13514 cm^{-1} , en 5E a 13700 cm^{-1} y en 2P a 14860 cm^{-1} asignada en todos los casos a la transición ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$. Consideramos que se trata de la misma banda, que puede atribuirse a especies $\text{MoOCl}_x(\text{OH})_y$. Al parecer el grupo orgánico del alcohol empleado juega un papel importante en esta etapa, ya que siendo la única diferencia entre las muestras produce desplazamientos en la energía de las bandas. Estudios previos (99-101) han establecido que la intensificación del color de las soluciones por hidrólisis se debe a la formación de puentes de oxígeno entre iones paramagnéticos (ver la ec. 26). Esto daría lugar a la formación de especies díméricas (ver Fig. 5.4b) y en general oligómeros.

La variación en la cantidad de H_2O empleada en la hidrólisis permitió detectar un desplazamiento (en la única banda observable en todos los casos) hacia la región de mayor energía. Esto se puede atribuir a un aumento en la formación de puentes oxígeno entre especies paramagnéticas.

Reflectancia difusa

La discusión de esta sección se basó en las asignaciones que hicieron Ballhausen y Gray (51) en un estudio teórico del ion vanadilo. Las bandas que aparecen en los espectros se pueden asignar en general a:

- Bandas IVCT	9000-11000 cm^{-1}
- ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	13000 cm^{-1}
- ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	16000 cm^{-1}
- ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(II)$	25000 cm^{-1}

no se observaron bandas en la región UV del espectro.

En los espectros de las muestras con tratamiento térmico las bandas tienden a desaparecer.

Estudio de ESR

El espectro de una muestra de MoOCl_4 mostró una señal paramagnética. Esto vino a confirmar la fácil reducción del MoOCl_4 . Así, es posible suponer que existe MoOCl_3 como impureza en el reactivo inicial, como lo postula la ec. (27). Consecuentemente, una solución de MoOCl_4 en n-PrOH también produjo un espectro bien definido de esr.

Los espectros presentan simetría axial, ya que en los casos en que existe estructura hiperfina, $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Esto a su vez concuerda con los valores encontrados en otras especies de molibdeno que contienen cloro (47). Por lo tanto no ocurre una sustitución completa de los Cl^- de la molécula MoOCl_4 , aún en la etapa de

hidrólisis.

El efecto global de la hidrólisis de las muestras fue la desaparición de la estructura hiperfina, debido a la constante dieléctrica del agua. Sin embargo el efecto es menos marcado en las muestras P con respecto a las muestras M. Esto significa que el grupo alquilo del n-PrOH neutraliza ligeramente el efecto del H_2O .

Cálculo de la susceptibilidad magnética

Esta parte constituye solamente una aproximación al comportamiento magnético de las muestras. Su validez depende de la determinación experimental de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura.

CONCLUSIONES

1. Los productos obtenidos en la síntesis de alcóxidos de molibdeno a partir de MoOCl_4 son compuestos de valencia mezclada, ya que se identificaron polianiones en las muestras líquidas, mediante espectroscopía UV-Vis.
2. El punto de gelificación de los alcóxidos de molibdeno a partir de MoOCl_4 y MeOH, EtOH y nPrOH no puede determinarse fácilmente, como ocurre con los alcóxidos de otros elementos, porque en este caso la transición sol-gel no es evidente.
3. El carácter covalente del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ en las moléculas de los productos se refuerza ligeramente al aumentar el peso molecular del alcohol empleado. Esto se asignó al efecto inductivo del grupo alquilo unido al átomo de Mo.
4. La espectroscopía IR permitió confirmar la existencia de las bandas que han sido asignadas por otros investigadores a enlaces $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. Esto indica la presencia de puentes de oxígeno entre entidades que contienen molibdeno.
5. Las bandas que aparecen a 1397 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} en los espectros IR de muestras líquidas y sólidas se asignaron a enlaces $\text{Mo}-\text{O}$ que no aparecen en la literatura anterior a este trabajo.
6. Las técnicas de IR, reflectancia difusa y difracción de rayos X permitieron determinar que el tratamiento térmico de los sólidos condujo en todos los casos a la total transformación en MoO_3 .
7. A partir de los TGA de los sólidos se determinó que la

temperatura de transformación de las especies a MoO_3 depende del grupo orgánico del alcohol correspondiente, y es mayor cuando se emplean alcoholes con grupos más grandes.

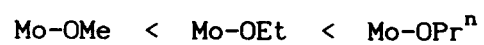
8. Los resultados de la espectroscopía UV-Vis permitieron detectar la presencia de $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ antes de la hidrólisis. Después de hidrolizar las muestras el cambio de color en ellos se debió a un cambio en el número de coordinación del molibdeno por la formación de puentes de oxígeno. Este argumento es apoyado por varios autores en trabajos previos.

9. El efecto de la variación de la cantidad de H_2O empleada en la hidrólisis se detectó también mediante espectroscopía UV-Vis y en general consistió en un desplazamiento de la única banda final. Considero que se trata de la banda del enlace $\text{Mo}=\text{O}$, la única distinguible en una solución con un fuerte efecto solvatante. Este efecto es constante a partir de la relación $\text{nH}_2\text{O}/\text{nMo} = 75$ en todos los casos.

10. Los catalizadores ácidos y básicos no modificaron sustancialmente los espectros de reflectancia difusa.

11. El espectro ESR de una muestra de MoOCl_4 empleado como reactivo en las síntesis confirmó la existencia de iones Mo paramagnéticos.

12. El efecto solvatante del agua es menos fuerte en el caso de muestras preparadas con nPrOH comparado con lo que ocurre con muestras preparadas con MeOH. Se puede hacer una extensión diciendo que la estabilidad de las especies en fase líquida con respecto al efecto hidrolizante sigue el orden



13. Los valores obtenidos en los cálculos de la susceptibilidad magnética son cercanos al valor de spin calculado a través de la ec. (52) para un ion d^1 .

BIBLIOGRAFIA

1. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. *Metal Alkoxides*; Academic Press, London, U.K. 1978, p.2.
2. Huheey, J. E. *Química Inorgánica, Principios de estructura y Reactividad* 2a. ed.; Ed. Harla, México 1981; p.128,178.
3. Busey, R. H.; Keller Jr., O. L. *J. Chem. Phys.* 1964, 215, 41.
4. Freedman, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 3834.
5. Johnson, J. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963, 25, 575.
6. Marzluff, W. F. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 395.
7. Cotton, F. A.; Elder, R. C. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 397.
8. Aveston, J.; Anacker, E. W.; Johnson, J. S. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 735.
9. Spivack, B.; Dori, Z. *Coord. Chem. Rev.* 1975, 17, 99.
10. Edwards, A. J.; Steventon, B. J. *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2503.
11. Gatehouse, B. M.; Leverett, P. J. *J. Chem. Soc. A*, 1969, 849.
12. Seip, H. M.; Seip, R. *Acta Chem. Scand.* 1966, 20, 2698.
13. Cotton, F. A. presented at the First International Molybdenum Conference, Reading, 1973.
14. Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G. *J. Struct. Chem. (USRR)* 1971, 12, 668.
15. Atovmyan, L. O.; Krasochka, O. N.; Rahlin, M. Ya. *Chem. Comm.* 1971, 610.
16. Von Mattes, R.; Muller, G.; Becher, H. J.; Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1972, 389, 177.
17. Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.* 1970, 5, 459.
18. Gray, H. B.; Hare, C. *Inorg. Chem.* 1962, 1, 363.
19. Cotton, F. A.; Morehouse, S. M.; Wood, J. S. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 1603.
20. Pope, M. T. *Heteropoly blues in Mixed-valence Compounds*. D. B. Brown (Ed.), Proc. NATO Adv. Study Inst., Oxford, 1979.
21. Pope, M. T. *Inorg. Chem.* 1972, 8, 1973.
22. Nomiya, K.; Makoto, M. *Polyhedron*. 1984, 3, 341.
23. Souchay, P.; Faucherre, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, 18, 355.
24. Biquard, M.; Lamache, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 32.
25. Pope, M. T. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2008.
26. Yamase, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1987.
27. a) Keggin, J. F. *Nature*. 1933, 131, 908.
b) Keggin, J. F. *Proc. R. Soc. London, Secc. A*, 1934, 144, 75.
28. a) Lindquist, I. *Ark. Kemi.* 1953, 5, 217.
b) Lindquist, I.; Aaronson, B. *Ark. Kemi.* 1955, 7, 49.
29. Dawson, B. *Acta Crystallogr.* 1953, 6, 113.
30. Evans, H. T. *Perspect. Struct. Chem.* 1971, 4, 1.
31. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 207.
32. Sánchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3194.
33. Von Mattes, R.; Bierhusse, H.; Fuchs, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1971, 385, 230.
34. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Fouassier, M. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 30.
35. Farrell, F. J.; Maroni, V. A.; Spiro, T. G. *Inorg. Chem.* 1969,

- 8,2638.
36. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R. *Spectrochim. Acta*, **A**, **1976**, *32*, 143, 587.
37. Thouvenot, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Souchay, P. C. R. *Acad. Sci., Ser. c*. **1974**, *278*, 455.
38. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R. *Colloq. Spectrosc. Int. (Proc.)*, **18th**. **1975**, *2*, 500.
39. Lyhamn, L.; Cyvin, S. J.; Cyvin, B. N.; Brunvoll, J. *Spectrosc. Lett.* **1976**, *9*, 859.
40. Lyhamn, L. Cyvin, S. J.; Cyvin, B. N.; Brunvoll, J. Z. *Naturforsh. Teil A*. **1976**, *31*, 1589.
41. Lyham, L. Cyvin, S. J. *Spectroscop. Lett.* **1977**, *10*, 907.
42. Lyhamn, L. ; Cyvin, S. J.; Brunvoll, J. *Spectroscop. Lett.* **1979**, *12*, 101.
43. Cyvin, S. J.; Lyhamn, L.; Cyvin, B. N. *Monatsh. Chem.* **1979**, *110*, 311.
44. Yatsimirskii, K. B.; Alekseeva, I. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1963**, *8*, 1317.
45. Fruchart, J. M.; Herve, G.; Launay, J. P.; Massart, R.; J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1627.
46. Altenau, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A.; So, H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 417.
47. Ché, M.; Fournier, M.; Launay, J. P.; *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1954.
48. Jeannin, Y.; Launay, J. P.; Sánchez, C.; Livage, J.; Fournier, M. *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 587.
49. Massart, R. *Ann. Chim.* **1969**, *4*, 367.
50. Papaconstantinov, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 667.
51. Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 111.
52. Launay, J. P.; Fournier, M.; C. Sánchez, Livage, J.; Pope, M. T. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 257.
53. Anand, S. K.; Multani, R. K.; Jain, B. D. *J. Indian Chem. Soc.* **1968**, *45*, *12*, 1130-1132.
54. Bradley, D. C.; Multani, R. K.; Wardlaw, W. J. *Chem. Soc.* **1958**, 4647-4651.
55. Jacob, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1982**, *2*, 21.
56. Walker, D. W.; Winfield, J. M. *J. Fluorine Chem.* (**1971/72**), *1*, 376
57. Nagano, M. Greenblatt, M. J. *Non-Cryst. Solids.* **1988**, *101*, 255-262.
58. Méndez-Vivar, J.; Campero, A.; Livage, J.; Sánchez, C. J. *Non-Cryst. Solids.* **1990**, *121*, *1-3*, 26-30.
59. Méndez-Vivar, J.; López, T.; Campero, A.; Sánchez, C. *Langmuir*. En prensa.
60. Tytko, K. H.; Trobisch, U. in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Eds. H. Katscher and F. Schroder. Mo Suppl. Vol. B3A (Springer, Berlin, **1987**) p. 1.
61. Sánchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babbonneau, F. J. *Non-Cryst. Solids.* **1988**, *100*, 65.
62. Vogel, A. Editor in *Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd. Ed. Longmann Group Ltd. Great Britain, **1961**, p. 903, 904.

63. Charlot, G. en *Dosages Absorptiométriques des éléments Minéraux*. Ed. Masson Paris 1978, p.291-293.
64. Furman, N. H. Editor in *Standard Methods of Chemical Analysis* 6th. Ed. R. E. Krieger Pub. Co. N. Y. USA 1975, p. 671-695.
65. Vogel, A. I. en *Química Analítica Cuantitativa* Vol. I. Ed. Kapelusz, Buenos Aires, Argentina. 1960, p.436, 437, 446, 447, 612-615.
66. Alexéiev, V. N. en *Análisis Cuantitativo*. Ed. Mir-Moscú USRR. 1976, p.501, 502.
67. Orozco, F. en *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Porrúa, México D. F. 1978, p.66, 67, 124, 125, 266, 267.
68. Purohit, S.; Koley, P.; Prasad, L. S.; Manoharan, P. T.; Ghosh, S. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3735-3742.
69. Bridge, B.; Patel, M. D. J. *Non-Cryst. Solids*. 1987, 91, 27-42.
70. Nakamoto, K. in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound* 3rd. ed. John Wiley & Sons. USA 1978.
71. Larson, M. L.; Moore, F. W. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 5.
72. Lawson, K. E. *Spectrochim. Acta*. 1961, 17, 248.
73. Susy, B.; Tyree, Jr. S. Y. *Inorg. Chem.* 1963, 2, 568.
74. Adams, R. W.; Martin, R. L.; Winter, G. *Aust. J. Chem.* 1967, 20, 773.
75. Rillema, D. P.; Brubaker, Jr. C. H. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 867.
76. Cotton, F. A.; Wing, R. M. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 867.
77. Griffith, W. P.; Wickins, T. D. J. *Chem. Soc.* 1968, A, 400.
78. Rillema, D. P.; Brubaker, Jr., C. H. *Inorg. Chem.* 1969, 9, 1645.
79. Bagnall, K. W.; Brown, D.; Du Preeze, J. G. H. *J. Chem. Soc.* 1964, 2603.
80. Sabatini, A.; Bertini, I. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 204.
81. Allcock, H. R.; Bissell, E. C.; Shame, E. T. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2963.
82. Chandhury, M. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3011.
83. Selvaraj, U.; Rao, J. J. *Non-Cryst. Solids*. 1988, 104, 300-315.
84. Moore, F. W.; Rice, R. E. *Inorg. Chem.* 1968, 7, 2510.
85. Barraclough, C. G.; Lewis, J.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* 1959, 3552.
86. Akimoto, M.; Echigoya, E. *Chem. Lett.* 1978, 645, 1183.
87. Tsai, T.; Maruya, K.; Ai, M.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, 55, 949.
88. Tsuneki, H.; Niyama, H.; Echigoya, E. *Chem. Lett.* 1978, 645, 1183.
89. Mizuno, N.; Katamura, K.; Yoneda, Y.; Misono, M. *J. Cat.* 1983, 83, 384.
90. Stranford, G. T.; Condrate Sr. R. A. *Sol. St. Chem.* 1984, 52, 248.
91. Dilworth, J. R.; Neaves, B. D.; Pickett, C. J.; Chatt, J.; Zubieta, J. A. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 3524.
92. Taylor, R. D.; Todd, P. G.; Chasteen, N. D.; Spence, J. T. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 44.
93. Glemser, O.; Lutz, G. Z. *Anorg. Allgem. Chem.* 1951, 264, 17.
94. Palma-Vittorelli, M. B.; Palma, M. U.; Palumbo, D.; Sgarlatr, F. *Nuovo Cimento*. 1956, 3, 718.
95. Miller, F. A.; White, W. B. *Spectrochim. Acta*. 1957, 9, 98.

96. Horner, S. M.; Tyree Jr., S. Y. *J. Inorg. Chem.* 1963, 2, 568.
97. Dabbabi, M.; Boyer, M.; Launay, J. P.; Jeannin, Y. J. *Electroanal. Chem.* 1977, 76, 153.
98. Edwards, D. A. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1963, 25, 1198.
99. Hiskey, C. F.; Meloche, V. W. J. *Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 1819.
100. El-Shamy, H. K.; El-Aggan, A. M. J. *Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 1187.
101. Klíxbull-Jørgensen, C. *Acta Chem. Scan.* 1957, 11, 73.
102. Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. *J. Chem. Soc.* 1953, 2594.
103. Wilmoth, W. K.; Groff, H.; Gustin, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2683.
104. Mulay, L. N.; Selwood, P. W. J. *Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2683.
105. Buckley, R. I.; Clark, R. J. H. *Coord. Chem. Rev.* 1985, 65, 167.
106. Duffy, J. A.; Xu, Z. J. *Non-Cryst. Solids* 1989, 110, 223-228.
107. Studer, F.; Rih, N.; Raveau, B. J. *Non-Cryst. Solids* 1988, 107, 101-117.
108. a) Clark, R. J. H. *J. Chem. Soc.* 1964, 417.
b) Clark, R. J. H. *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 488.
109. Allen, E. A.; Brisdon, B. J.; Edwards, D. A.; Fowles, G. W. A.; Williams, R. G. J. *Chem. Soc.* 1963, 4649.
110. Prados, R. A.; Meiklejohn, P. T.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1261.
111. Prados, R. A.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2547.
112. Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 8, 391.
113. Otake, M.; Komiyama, Y.; Otaki, T. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 2896.
114. Mc Millan, J. A. in *Paramagnetismo electrónico*. Organización de los Estados Americanos, Washington, D. C. 1975, p. 73.
115. Ché, M.; Mc Ateer, J. C.; Tench, A. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978, 174, 2378.
116. Manoharan, P. T.; Rogers, M. T. *J. Chem. Phys.* 1968, 49, 5510.
117. Garner, C. D.; Hill, L. H.; Mabbs, F. E.; Mc Fadden, D. L.; Mc Phail, A. T. *J. Chem. Soc. Dalton* 1977, 853.
118. Sperlich, G.; Urban, P.; Franck, G. Z. *Phys.* 1973, 263, 315.
119. Sperlich, G. *Solid State Commun.* 1973, 13, 1513.
120. Heitner-Wirguin, C.; Hall, D. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1974, 36, 3870.
121. Garner, D. C.; Hill, L. Howlader, N. C.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E.; Rontledge, V. I. *J. Less Com. Met.* 1977, 54, 27.
122. Kon, H.; Sharpless, N. E. *J. Phys. Chem.* 1966, 70, 105.
123. Mc Clure, D. S. *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 905.
124. Van Reijen, L. L.; Cosse, P.; Van Haren, H. J. *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 572.
125. Abragam, A.; Pryce, M. L. H. *Proc. Roy. Soc. (London)* 1951, A 205, 135.
126. Mulay, N. L.; Selwood, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 2693.
127. Garif'yanov, N. S.; Kozyrev, B. M.; Fedotor, V. N. *Dokl. Akad. Nank SSSR* 1967, 176, 590.
128. Stiefel, E. *Prog. Inorg. Chem.* 1977, 22, 102.
129. Jowitt, R. N.; Mitchell, P. C. H. *J. Chem. Soc. A* 1969, 2631.
130. Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E.; Lockyer, T. M. *Aust. J.*

Chem. 1965, 18, 1549.

131. Midollini, S.; Bacci, M. J. *Chem. Soc. A* 1970, 2694.
132. Van Vleck, J. H. in *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.
133. Watson, R. E. *Quart. Prog. Rept.*, M. I. T. April, 1960.
134. Hartree, D. R. in *The calculation of Atomic Structure*, John Wiley, 1957, p. 169-171.
135. Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F.; *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 5705.
136. Rajan, O. A.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 660.
137. Syamal, A.; Kale, K. S. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 867.
138. Lever, A. B. P. in *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd ed.) No. 33 Studies in physical and theoretical chemistry, Elsevier, N. Y. 1986.
139. Jorgensen, C. K. *Acta Chem. Scan.* 1957, 11, 73.
140. Larson, M. L.; Moore, F. W. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 801.
141. a) Simon, J. P.; Souchay, P. *Bull. Soc. Chim. France* 1956, 1402. b) Haight, G. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 663. c) Mitchell, P. C. H. *Quart. Rev.* 1966, 20, 103. d) Hare, C. R.; Bernal, I.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 1962, 1, 831.
142. a) Wentworth, R. A. D.; Piper, T. S. *J. Chem. Phys.* 1964, 41, 3884. b) Kon, H.; Shpless, N. E. *J. Phys. Chem.* 1966, 70, 105. c) Brisdon, B. J.; Machin, D. J.; Edwards, D. A.; Murray, K. S.; Walton, R. A. *J. Chem. Soc.* 1967, A, 1825. d) Sabat, M.; Rudolf, M. F. Jesowska-Trzebiatowska. *Inorg. Chim. Acta* 1973, 7, 365.
143. Sánchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6817.
144. Wong, K. Y.; Schatz, P. N.; Piepho, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 2793.
145. Cannon, R. in *Electron Transfer Reactions*. Ed. Butterworths London. 1980 p. 186.
146. Papaconstantinov, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 667.
147. Goodman, B.; Raynor, J. J. *Inorg. Chem. and Radiochem.* 1970, 13, 136.
148. Sacconi, L.; Cini, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 4239.
149. Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1938, 13, 388.
150. Shimura, Y.; Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1956, 29, 311.
151. Jorgensen, C. K. in *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon Elmsford, N. Y. 1962.
152. Haight, G. P. Jr. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 663.
153. Shchukarev, S. A.; Suvorov, A. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1961, 6, 763.
154. Windholz, M. Editor en *The Merck Index*. 10th ed. Merck & Co. Inc. N. Y. USA. 1983, p. 34, 35, 853, 854, 1129.
155. Schefflan, L.; Jacobs, M. B. en *The Handbook of Solvents*. R. E. Krieger Pub. Co. N. Y. 1973, p. 343, 344, 493, 494, 608, 609.
156. Weast, R. C. Editor in *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, USA. 1980.
157. Aldrich, Chemical Co. in *Aldrich Catalog Handbook of fine Chemicals*. 1984-1985, Milwaukee, Wis. USA. 1984, p. 509, 718, 928.

158. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. F. R. S. *Química Inorgánica Avanzada* 2a. ed. Ed. Limusa, México 1981.

APENDICE I

Detalles de los reactivos empleados

Reactivo	Fuente	Pureza (%)
MoOCl_4	Pfaltz & Bauer	99.0
CH_3OH	Merck	99.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	99.8
$n\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	99.8
HCl	Baker	36.5-38.0
CH_3COOH	Baker	99.8
NaOH	Baker	97.0
NH_4OH	Baker	99
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Baker	99

APENDICE II

a) PROPIEDADES DEL OXITETRACLORURO DE MOLIBDENO(VI).

El MoOCl_4 triplemente sublimado es un compuesto formado por cristales verdes con punto de fusión 101-103°C. Presenta ligero paramagnetismo: $\chi_m^{\text{corr}} = 47.6 \times 10^{-6}$ ues (cgs) con un momento magnético efectivo μ_{eff} de spin solamente de 0.339 MB a 25°C que corresponden a 0.05 de electrón desapareado. La titulación cerimétrica realizada en el laboratorio, de una solución diluida de MoOCl_4 en HCl indica un estado de oxidación de +5.95 lo cual concuerda con los datos de momento magnético. Es atacado fácilmente por la humedad atmosférica y reacciona con el agua para dar un sólido "azul de molibdeno", el indistinto hidrato óxido de molibdeno con un estado de oxidación entre molibdeno(V) y molibdeno(VI). Adicionalmente, el MoOCl_4 se descompone fotolíticamente por radiación ultravioleta para formar MoOCl_3 y Cl_2 . El MoOCl_4 verde se disuelve en CCl_4 o CHCl_3 para producir soluciones de color café rojizo semejantes a las soluciones formadas por el MoCl_5 (140).

Los valores encontrados para la determinación ebulloscópica del peso molecular de MoOCl_4 en CCl_4 son de 261 y 279, en comparación con el valor calculado de 253.78. Esto indica la carencia de disociación de MoOCl_4 en solución de CCl_4 . La evaporación al vacío de una solución de CCl_4 permitió recuperar el MoOCl_4 inicial. Una película cristalina de MoOCl_4 depositada por evaporación a partir de una solución de CCl_4 presenta una fuerte señal de absorción en

el infrarrojo debida al enlace Mo=O a 997 cm^{-1} .

En una solución de CCl_4 el MoOCl_4 presenta una banda fuerte a 1009 cm^{-1} . No se puede obtener un espectro de MoOCl_4 en nujol porque el MoOCl_4 reacciona con nujol. Análogamente, las pastillas de KBr y KCl presentan espectros con múltiples picos similares a los espectros de las sales MoOCl_4^- , lo cual implica interacción (108).

El oxitetracloruro de molibdeno(VI) es un compuesto fácilmente reducible, y los estudios termodinámicos indican que la descomposición térmica de MoOCl_4 en MoOCl_3 y Cl_2 ocurre aún a temperatura ambiente. Por esta razón el ligero paramagnetismo encontrado puede deberse a la presencia de MoOCl_3 como impureza. Los intentos para preparar complejos puros que contengan MoOCl_4 o núcleos $[\text{MoOCl}_3]^+$ no han tenido éxito y solamente se han podido aislar complejos que contienen el grupo de Molibdeno(V) MoOCl_3 .

El MoOCl_4 presenta una estructura piramidal de base cuadrada C_{4v} en fase gas que se mantiene aparentemente en CCl_4 y soluciones de hexano. Reacciona con piridina, acetona o acetilacetona para dar los productos Mo(V). Recientemente se descubrió que el MoOCl_4 produce la dimerización de acacH a una molécula de tetraoxaadamantano. Estas reacciones ilustran la naturaleza fuertemente oxidante y reactiva de MoOCl_4 que le impide ser un material de partida importante para la preparación de complejos de Mo(VI).

APENDICE II

b) PROPIEDADES DE LOS ALCOHOLES.

Propiedades Físicas y Químicas de los alcoholes empleados en las reacciones (154-157).

	A l c o h o l		
	Metanol	Etanol	n-Propanol
Fórmula	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Características	veneno	volátil, transparente, olor agradable,	olor un tanto estupe- faciente pero pareci- do al del etanol
Peso fórmula	32.0	46.7	60.1
Punto de fusión (°C)	-97.8	-117.3 a -112	-127
Punto de ebullición (°C, 760 mm Hg)	64.65	78.4	97.2
Gravedad específica (g/cm ³ a 20°C)	0.7924	0.7905	0.808
Índice de refracción (20°C)	1.329	1.361	1.385
Tensión superficial (dina/cm a 20°C)	22.6	22.75	-----
Viscosidad absoluta (cp, 20°C)	0.593	1.200	-----
Intervalo de inflamabilidad (% vol. en aire)			
Límite inferior	6.7	3.28	2.5
Límite superior	36	19	-----
Punto de inflamación (°F)			
Flama abierta	60	65	85
Flama cerrada	54-57	57	59
Calor específico como líquido a 25°C (g cal/g°C)	0.645	0.581	
Calor de vaporización (g cal/g) (a 64.5°C)	262.8	204	
	(a 64.5°C)	(a 15°C)	
Calor de fusión (g cal/g)	16.4	24.9	
Calor de combustión como líquido (g cal/g)	5334	328	
Solubilidad			
en agua	α	α	α
en alcohol etílico	α		α

APENDICE II b (Cont.).

	Metanol	Etanol	n-Propanol
Solubilidad en éter	α	α	
Coefficiente de expansión (/°C)	0.00117	0.00103	
Presión crítica (atm)	78.7	63.1	49.9
Temperatura crítica (°C)	240	243.4	
Conductividad eléctrica a 25°C (mho)	4.4×10^{-7}	1.35×10^{-9}	
Peso del vapor puro (mg/l)	1430	2100	

APENDICE III

INSTRUMENTACION

- Equipo de absorción atómica Varian Mod. 1475.
- Espectrofotómetro Nicolet MX-1. Equipo con sistema láser FT que alcanza una precisión de 0.02 cm^{-1} . Se analizaron muestras como pastillas en KBr, y líquidas en placas de NaCl con nujol. La región de trabajo fue de $4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.
- Analizador térmico Shimadzu Mod DT-30 acoplado a un graficador R-123T. Las determinaciones se hicieron en el intervalo de temperaturas de 20 a 1000°C en atmósfera de nitrógeno.
- Espectrofotómetro Varian DMS 80 para líquidos. Se trabajó en la región de $12500\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$ empleando celdas de cuarzo de 1 cm de lado.
- Espectrofotómetro Varian Cary 17D con esfera de integración para reflectancia difusa. El intervalo de trabajo fue de $1000\text{--}200\text{ nm}$. Se empleó como referencia MgO recién preparado.
- Espectrómetro Varian E-104 en la banda X. Se analizaron muestras a 298°K y a 77°K en el intervalo de $1900\text{--}5000\text{ G}$. Se empleó como referencia DPPH (radical libre 2,2-Di (4 ter octilfenil) 1 picril hidrazil) proveniente de Aldrich.
- Difractómetro de rayos X PHILIPS PW-1140-00-62 en la región de ángulo bajo ($2^{\circ}\text{--}40^{\circ}$).
- Sistema de vacío de Vacuum/atmospheres Company. Dry train mod MO-40-2H/Dri Lab HE-43. Dri lab stand HE-03.