

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAT DE CIÈNCIES QUÍMIQUES

Nuevos Sistemas Biocatalíticos basados en Compuestos de Molibdeno Encapsulados en Matrices Inorgánicas

MEMORIA

que para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

presenta :

Antonio Luis Ribera Hermano

Directores :

D. Antonio Cervilla Ávalos
Dña. Elisa Llopis Jover

Burjassot, Noviembre de 1996

UMI Number: U607188

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

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

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



UMI U607188

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

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



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

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 10060

DATA 24-3-97

SIGNATURA QUÍMICA

Nº LIBRE: R: 18628989



Universitat de València

Departament de Química Inorgànica

Facultat de Química

Doctor Moliner, 50
46100 BURJASSOT (València)
ESPANYA (SPAIN)

Telèfons (6) 386 43 00
(6) 386 43 30

FAX (6) 386 43 22

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

ELISA LLOPIS JOVER, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia.

CERTIFICAMOS :

Que la presente Tesis Doctoral ha sido realizada bajo nuestra dirección , en los laboratorios del Departament de Química Inorgànica de esta facultad, y hemos revisado el presente ejemplar.

Fdo : Antonio Cervilla Ávalos

Fdo : Elisa Llopis Jover

Burjasot, Noviembre de 1996

Quiero agradecer en primer lugar a D. Antonio Cervilla Avalos y Dña. Elisa Llopis Jover, todo el interés y apoyo que han dedicado a la realización del presente trabajo, en cuya dirección han puesto su mayor dedicación. Especialmente debo resaltar mi gratitud hacia D. Avelino Corma Canós, director del Instituto de Tecnología Química, por el apoyo científico recibido a lo largo de estos años.

Asimismo, deseo hacer constar de forma muy especial la importante colaboración recibida de D. Antonio Doménech Carbó, D. Vicente Fornés Seguí, D. Fernando Rey García y D. Francisco Perez Pla.

Deseo expresar mi agradecimiento a La Generalitat Valenciana por el concesión de la Beca que ha hecho posible la realización de este trabajo.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Cris, Marga, Vicent Primo, Vicent Martínez, Edu, Ximo, Xema, Pere, Patricia Esteve, Patricia Concepción, y otros muchos que sería largo de enumerar.

Quiero mostrar mi gratitud a todas las personas, de una u otra forma vinculadas al Departament de Química Inorgànica y/o al Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València por la colaboración que me han prestado. También agradezco la ayuda recibida de la gente, vinculada de una u otra forma al ITQ.

A mis padres y hermanos

A Elvira

“Almost all aspects of life are engineered at the molecular level and without understanding molecules we can only have a very sketchy understanding of life itself”

Francis Crick

INDICE

I.- INTRODUCCIÓN	1
I.A.- EL COFACTOR MOLIBDENO (Mo-co)	6
I.B.- MECANISMO DE REACCIÓN DE LOS ENZIMAS NATURALES	13
I.C.- MODELOS SINTÉTICOS DE LOS MOLIBDOENZIMAS	20
I.C. 1.- Modelos con estructura <i>cis</i> -dioxo, $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}$	20
I.C. 2.- Modelos con estructura <i>cis</i> -oxo-sulfo, $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}]^{2+}$	24
II.- PARTE EXPERIMENTAL	27
II.A.- SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$	29
II.B.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	37
II.B.1.- Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XANES / EXAFS)	32
II.B.2.- Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	33
II.B.3.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	35
II.B.4.- Resonancia Paramagnética Electrónica	38
II.B.5.- Difracción de Rayos X	41
II.B.6.- Estudio ciclovoltamperométrico	43
II.B.7.- Espectroscopía Infrarroja	44
II.B.8.- Análisis Térmico	46
II.B.9.- Análisis Elemental	47
II.C.- ACTIVIDAD CATALÍTICA	48
II.C.1.- Reacciones con ZnAl- $[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$	48
II.C.2.- Reacciones de $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ en fase homogénea	49
III.- CAPACIDAD CATALÍTICA DEL COMPLEJO $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ EN FASE HOMOGÉNEA	51
III.A.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	53
III.B.- OXIDACIONES CATALÍTICAS DE TIOLES MEDIANTE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO	65

III.B.1.- Experimentos en Espectroscopía UV-Vis	65
III.B.2.- Experimentos en Resonancia Paramagnética Electrónica	68
III.C.- OXIDACIONES CATALÍTICAS DE TIOLES MEDIANTE OXÍGENO EN MEDIO NEUTRO	77
III.D.- CONCLUSIONES	83
IV.- SISTEMA $Zn^{II}Al^{III}-[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$:	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	87
IV.A.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS HIDROTALCITAS	89
IV.B.- SÍNTESIS DEL SISTEMA $Zn^{II}Al^{III}-[NO_3]$	96
IV.C.- INTERCALACIÓN DEL COMPLEJO $[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ EN EL SISTEMA $ZnAl-(NO_3)$	102
IV.D.- CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ INTERCALADO EN $ZnAl-(NO_3)$	111
IV.D.1.- Espectroscopía Infrarroja	111
IV.D.2.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	113
IV.D.3.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	114
IV.D.4.- Espectroscopía de Absorción de Rayos X (EXAFS, XANES)	116
IV.D.5.- Ciclovoltamperometría	122
IV.E.- CONCLUSIONES	126
V.- REACCIONES HETROGÉNEAS CATALIZADAS POR $Zn^{II}Al^{III}-[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$	129
V.A.- GENERALIDADES SOBRE LOS SISTEMAS HIDROTALCÍTICOS UTILIZADOS EN CATÁLISIS	131
V.B.- ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIONES CATALIZADAS POR $ZnAl-[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$	135
V.B.1.- Reacciones entre tiofenol y nitrobenzeno	136
V.B.2.- Reacciones con oxígeno	169
V.C.- CONCLUSIONES	184

VI.- SISTEMA Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂]: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	187
VI.A.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS	189
VI.B.- SÍNTESIS DEL SISTEMA Y-[MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	204
VI.B.1.- Tratamientos previos de las Zeolitas	205
VI.B.2.- Intercalación de MoO ₂ (acac) ₂ en las zeolitas	207
VI.B.3.- Impregnación con la sal sódica del dietilditiocarbamato, NaS ₂ CNEt ₂	208
VI.C.- CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Y-[MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂]	209
VI.C.1.- Análisis elemental	211
VI.C.2.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	212
VI.C.3.- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	214
VI.C.4.- Ciclovoltamperometría	220
VI.D.- CONCLUSIONES	224
VII.- BIBLIOGRAFÍA	227
VIII.- APENDICE	251

I.- INTRODUCCIÓN.

El molibdeno es un elemento con una química extremadamente rica e interesante y con aplicaciones muy versátiles en campos muy diferentes de la actividad humana. Se obtiene a partir del mineral molibdenita, en donde se encuentra en forma de disulfuro de molibdeno (fig. 1).

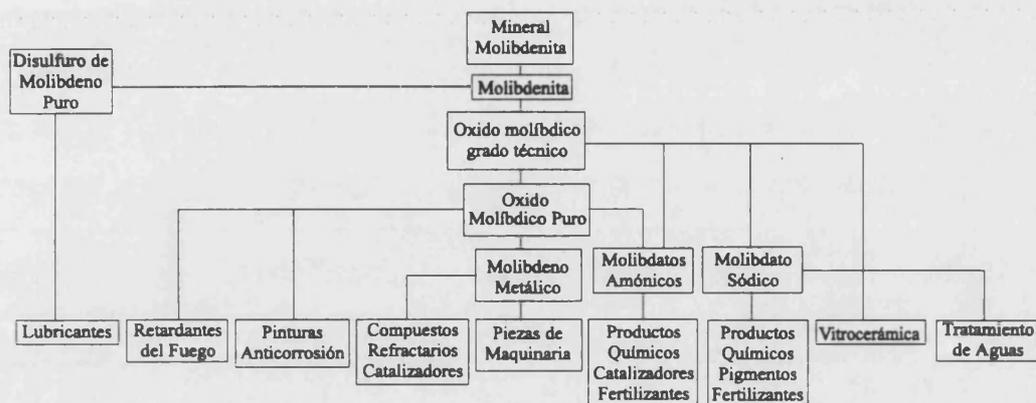


Figura 1.- Obtención y aplicaciones más importantes de compuestos básicos de Molibdeno.

Sin embargo, no son sólo las múltiples aplicaciones del molibdeno las que generan su gran interés; sino la versatilidad de sus propiedades físico-químicas, las cuales hacen que tanto en estado sólido como en disolución su química sea tan compleja e interesante; sus estados de oxidación (desde -2 hasta +6) y sus índices de coordinación (desde 4 hasta 8), que le permiten una gran variedad estereoquímica y la habilidad para formar compuestos con la mayoría de los ligandos orgánicos e inorgánicos y compuestos di- y poli-nucleares que contienen múltiples enlaces Mo-Mo y/o ligandos puente.

Otra de las razones que hacen del molibdeno un elemento tan singular, quizás la más importante desde el punto de vista de este trabajo, es su función biológica, siendo el único elemento de la 2ª serie de transición que resulta esencial para los seres vivos,⁽¹⁾ quienes lo asimilan en forma de MoO_4^{2-} . El molibdeno forma parte del centro activo de más de 30 enzimas, los cuales desarrollan sus funciones en microorganismos, plantas e incluso en animales superiores como el hombre. Estos molibdoenzimas llevan a cabo transformaciones que afectan no sólo a los organismos en los cuales están presentes, sino al

entorno que les rodea a través de ciclos biogeoquímicos, proporcionando a los organismos que los albergan un papel de enorme importancia dentro del ciclo catalítico del nitrógeno, azufre, carbono y arsénico. En cada uno de estos enzimas, el molibdeno es parte de un cofactor biosintetizado que contiene compuestos orgánicos e inorgánicos. Estos cofactores quedan englobados en dos categorías, dando lugar a dos tipos diferentes de enzimas:

- i) Un grupo en el que se engloban los enzimas de Mo tipo oxidasas, reductasas y deshidrogenasas, denominadas genéricamente como enzimas de molibdeno tipo-oxo,⁽²⁾ oxotransferasas⁽³⁾ o hidroxilasas⁽⁴⁾ (Tabla 1).

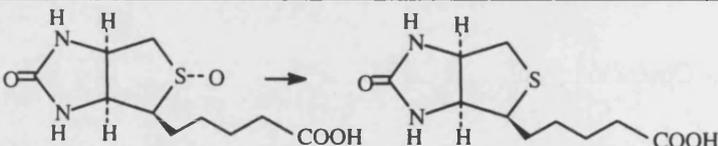
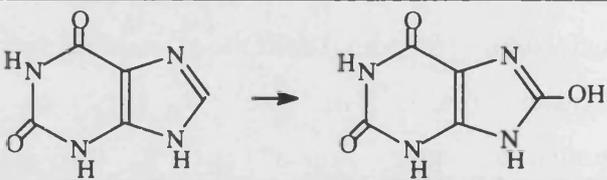
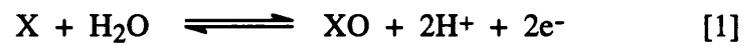
ENZIMA	SUBSTRATO → PRODUCTO	REF.
Sulfito Oxidasa	$\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	5-8
DMSO Reductasa	$\text{Me}_2\text{SO} \rightarrow \text{Me}_2\text{S}$	9-11
Biotin-S-Oxido Reductasa		12
Nitrato Reductasa	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	13
Trimetilamina-N-Oxido Reductasa	$\text{Me}_3\text{NO} \rightarrow \text{Me}_3\text{N}$	14
Xantina Oxidasa / Deshidrogenasa		15-18
Aldehido Oxidasa	$\text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$	18,19
Formiato Deshidrogenasa	$\text{HCO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	19,20
Monóxido Carbono	$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	21

Tabla 1.- Reacciones propias de enzimas de molibdeno tipo oxotransferasas o hidroxilasas.

Todos estos enzimas tienen un cofactor común, denominado cofactor molibdeno (Mo-co), y las reacciones que catalizan, aunque diferentes pueden quedar esquematizadas en una reacción general del tipo (Ec. [1]).



i) Nitrogenasa, que cataliza la reducción de dinitrógeno a amoníaco (Ec.[2]). Su centro activo esta formado por un cluster de hierro, molibdeno y azufre, denominado cofactor hierro-molibdeno (FeMo-co).^(1,22-25)



I.A.- EL COFACTOR MOLIBDENO (Mo-co).

La primera evidencia que se tiene de este cofactor data de principio de los años 60, cuando Pateman⁽²⁶⁾ y col. pusieron de manifiesto la presencia de un factor común a la Nitrato Reductasa y la Xantina Deshidrogenasa. Posteriormente, a principio de los años 70, Nason y col. mostraron que extractos mutantes de *Neurospora crassa* (*nit-1*) que no presentaban actividad catalítica, recuperaban su capacidad reductora cuando se les mezclaba con soluciones de otros enzimas de molibdeno obtenidos en condiciones de desnaturalización.⁽²⁷⁻³⁰⁾ El aislamiento y posterior caracterización del Mo-co llevada a cabo por Rajagopalan y col.,⁽³¹⁻³⁴⁾ les permitió proponer que el cofactor molibdeno contiene un derivado de una pterina (molibdopterina), unido a un átomo de molibdeno a través de los azufres tipo tioleno que posee en la cadena lateral⁽³²⁻³⁴⁾ (fig. 2).

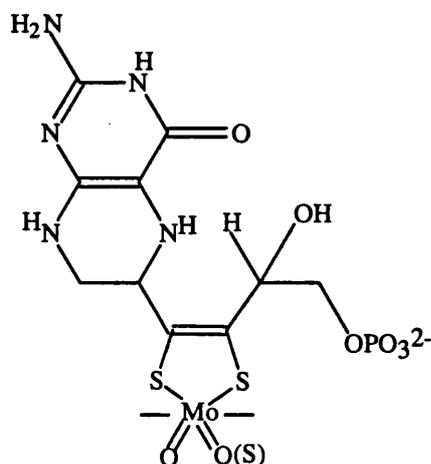


Figura 2.- Estructura probable del Mo-co en estado de oxidación Mo(VI).

Mientras la molibdopterina es común a todos los enzimas que poseen el cofactor molibdeno, existen diferentes cofactores⁽³⁵⁾ dependiendo de que unido al grupo fosfato de la molibdopterina exista algún resto orgánico. De esta forma se han observado hasta cinco cofactores diferentes: i) Molibdopterina encontrado en el centro activo de la Xantina Oxidasa, Aldehído Oxidasa, Nitrato Reductasa y Sulfito Oxidasa. ii) Molibdopterina

guanina dinucleótido^(11,36-38) presente en Dimetilsulfóxido Reductasa, Nitrato Reductasa, Formiato Deshidrogenasa y en Formilmetanofurano Deshidrogenasa. iii) Molibdopterina citosina dinucleótido^(39,40) hallado en Monóxido Carbono Deshidrogenasa. iv) Molibdopterina adenina dinucleótido.⁽⁴¹⁾ v) Molibdopterina hipoxantina dinucleótido.⁽⁴¹⁾ A excepción del primer tipo que puede encontrarse en organismos eucariontes, el resto sólo existe en bacterias por lo que son conocidos como “bactopterinas”.⁽⁴⁰⁾ En la actualidad, sigue sin estar totalmente claro el papel desarrollado por los nucleótidos unidos a la pterina, aunque se cree que puede estar actuando como puente entre el cofactor y la correspondiente proteína.⁽⁴²⁾ Dada la facilidad con que este nucleótido puede separarse de la molibdopterina, se comprende porque cualquier cofactor, teniendo un derivado diferente de la molibdopterina, puede dar positivo el ensayo (*nit-1*). Es esta la mejor evidencia de que todos los enzimas englobados bajo el nombre de hidroxilasas poseen la misma molibdopterina.

En cuanto al molibdeno, además de estar unido a un compuesto derivado de la molibdopterina, a través del grupo ditioleno, en su esfera de coordinación se sitúan generalmente dos ligandos oxo, cuando el Mo está en estado de oxidación (VI).^(13,16,18) Sin embargo en algunos enzimas como Xantina y Aldehido Oxidasa, el Mo(VI) no se encuentra unido a dos ligandos oxo, sino a un ligando oxo y otro sulfuro,^(16,18) y en otros enzimas como Formiato Deshidrogenasa son tres los ligandos oxo que rodean al Mo(VI).⁽⁴³⁾ Aunque, estos datos son sólo estrictamente ciertos en el caso del enzima Formiato Deshidrogenasa, para el cual se ha conseguido resolver la estructura⁽⁴³⁾ hasta una resolución de 2.5 Å, observándose la coordinación que posee el átomo metálico. Para el resto de molibdoenzimas, al no disponer de la estructura cristalina, se ha recurrido a la aplicación de diferentes técnicas experimentales para compararlos con compuestos modelo cuya estructura ha sido resuelta por difracción de Rayos X.

Las dos técnicas más empleadas para dilucidar el entorno de coordinación alrededor del molibdeno son Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Espectroscopía de Absorción de Rayos X, especialmente EXAFS. En el caso de la primera, es sólo aplicable a centros paramagnéticos, es decir, centros de Mo(V), sin embargo es una técnica muy utilizada por ser extremadamente sensible a los cambios de coordinación del átomo metálico.^(16,44) En 1959, Bray y col. realizaron el primer espectro EPR del enzima Xantina

oxidasa,⁽⁴⁵⁾ extendiéndose a partir de entonces dicha técnica, al estudio del resto de molibdoenzimas.^(16,44) En 1966 se observó que al mezclar molibdato con ditioles se formaban unos complejos, cuya estructura ha sido recientemente determinada, que proporcionan una señal de EPR con valores de $\langle g \rangle$ y $\langle A(^{95,97}\text{Mo}) \rangle$ similares a los obtenidos para el enzima Xantina Oxidasa.⁽⁴⁶⁾ Posteriores investigaciones han permitido poner de manifiesto algunas de las características propias de los molibdoenzimas: i) Sus altos valores de $\langle g \rangle$ indican que el molibdeno debe estar coordinado por al menos dos átomos de azufre. ii) En la mayoría de los molibdoenzimas existen diferentes especies de Mo(V) en un equilibrio pH-dependiente, con valores de pK alrededor de 8. iii) Las especies de Mo(V) observadas a pH alto poseen valores de $\langle g \rangle$ menores de las especies a pH bajo, lo cual sugiere especies del tipo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2]^+$ y $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})]^{2+}$ respectivamente.

Por su parte la espectroscopía de absorción de Rayos X se aplica principalmente a especies de Mo(VI) y Mo(IV),⁽⁴⁷⁾ aunque ha sido también utilizada para enzimas en estado de oxidación (V).⁽⁴⁸⁾ Esta técnica espectroscópica proporciona dos tipos de información; los datos EXAFS a partir de los cuales es posible conocer la distancia, el número y tipo de átomos unidos al molibdeno, siempre que sean átomos con un peso suficientemente diferente, pero que no permiten determinar los ángulos de enlace, con lo cual la estereoquímica queda indefinida; y los datos XANES que permiten obtener información acerca de la simetría y estructura electrónica del centro de molibdeno, por comparación con la información recogida de compuestos modelo.⁽⁴⁹⁾

Dadas las características de las reacciones que llevan a cabo los molibdoenzimas, una técnica importante es la electroquímica. Viendo los sustratos y productos de la tabla 1, se aprecia que todas las reacciones llevadas a cabo por los molibdoenzimas suponen procesos bielectrónicos. Sin embargo, para el centro metálico estos procesos están constituidos por etapas monoelectrónicas, dando lugar a dos pares redox Mo(VI)/Mo(V) y Mo(V)/Mo(IV),^(50,51) siendo los grupos prostéticos como FAD y Citocromo-*b* los encargados de conjugar estas dos posibilidades. El estudio de estos pares redox ha puesto de manifiesto que, a excepción del enzima Sulfito Oxidasa, en la que los dos pares redox están separados por 275 mV,⁽⁵²⁾ en el resto de molibdoenzimas las diferencias son de unos 40 mV, lo cual conlleva que sea difícil obtener muestras con un porcentaje alto de centros en estado de oxidación (V). Este es el motivo por el que se ha prodigado menos el estudio

por Espectroscopía de Absorción de Rayos X de muestras de Mo(V). Para la mayoría de los molibdoenzimas los valores de los potenciales redox Mo(VI)/Mo(V) y Mo(V)/Mo(IV) poseen valores alrededor de -350 mV,⁽⁵³⁻⁵⁷⁾ a excepción del enzima Formiato Deshidrogenasa que posee los valores de potenciales redox más bajos, aproximadamente -400 mV. La electroquímica ha sido ampliamente utilizada para caracterizar compuestos modelo y compararlos con los molibdoenzimas, e incluso para obtener especies de molibdeno *in situ*, que permitan averiguar velocidades y posible mecanismos de reacción de especies intermedias.

La aplicación de técnicas espectroscópicas más convencionales, como la Espectroscopía Electrónica o Raman, al estudio del centro activo de los molibdoenzimas ha tenido mucha menos repercusión que las técnicas antes mencionadas, debido a los problemas derivados de la presencia de otros grupos prostéticos que enmascaran los resultados. Sin embargo, el aislamiento y purificación de la DMSO Reductasa procedente de *Rhodobacter sphaeroides*,⁽⁹⁾ cuya estructura incluye solamente el cofactor molibdeno y una cadena polipeptídica simple⁽³⁷⁾, ha permitido obtener espectros Electrónicos⁽⁹⁾ y Raman⁽⁵⁸⁾ para el centro metálico. Tampoco la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{95}Mo ha podido ser ampliamente empleada para el estudio del centro activo de los enzimas,⁽⁵⁹⁾ dado que las señales observadas son demasiado anchas y poco intensas, siendo por contra una técnica de gran importancia en la caracterización de compuestos de molibdeno.

Por último, una técnica de la que se esperaba obtener muy buenos resultados es la Espectroscopía de Dicroísmo Magnético Circular (MCD), que permite identificar los centros de Mo(V) en presencia de otros cromóforos diamagnéticos, debido a que la intensidad de la señal de MCD para el núcleo paramagnético aumenta de forma muy sensible con la disminución de la temperatura, mientras la señal correspondiente a los centros diamagnéticos es independiente. Sin embargo, ha sido a raíz del aislamiento de la *Rhodobacter sphaeroides* cuando se ha podido empezar a obtener buenos resultados con esta técnica.^(60,61) No obstante, pese a los avances realizados, siguen habiendo datos en los espectros MCD de molibdoenzimas que no han podido ser interpretados, por no estar totalmente claros los resultados para complejos de Mo(V) modelo.⁽⁶²⁾

Como resultado de la aplicación de estas técnicas, sobre todo EXAFS y EPR, se ha podido llegar a proponer entornos de coordinación probables para la mayoría de los molibdoenzimas:

i) Xantina oxidasa: Los primeros estudios mediante EXAFS de la forma oxidada,^(63,64) sugieren que el centro metálico está coordinado por tres átomos de azufre, dos a una distancia de 2.38 Å y el tercero a una distancia de 2.84 Å, descritos como enlaces Mo-S tiolatos y tioeter respectivamente, y un átomo de oxígeno a 1.68 Å, asignable a un ligando oxo terminal (fig. 3). Estudios posteriores revelaron la presencia de un átomo de azufre adicional a una distancia de 2.15-2.17 Å, que se adjudicó a un ligando sulfo terminal.^(2,47,65-69) Este ligando sulfo se convierte en un Mo-S tiolato a una distancia de 2.38 Å cuando el enzima se reduce, observándose por EPR que se trata de un grupo SH.⁽⁶⁵⁻⁷⁰⁾ En las muestras de Xantina Oxidasa aparece junto a la forma oxo-sulfo (activa) la especie *cis*-dioxo⁽⁷¹⁾ (inactiva) que difiere de la primera precisamente en la sustitución del ligando sulfo terminal por un ligando oxo terminal a una distancia de 1.67 Å, que presumiblemente forma la estructura *cis*-dioxo.⁽²⁾ La reducción de esta xantina desulfurada da lugar a una especie con un Mo-O(N) a 2.00 Å,⁽²⁾ demostrándose por EPR que se trata de un ligando hidroxilo (OH).^(70,72)

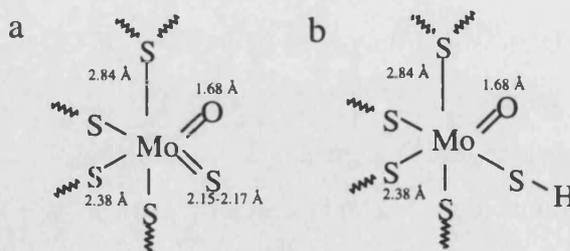


Figura 3.- Entorno de coordinación más probable para el Mo en el enzima Xantina Oxidasa, en sus formas oxidada (a) y reducida (b).

ii) Sulfito Oxidasa: Según los estudios de EXAFS realizados para la forma oxidada del enzima, se observan dos ligandos oxo a una distancia de 1.68 Å del molibdeno, tres átomos de azufre a una distancia de 2.41 Å, asignados a ligandos

tiolato,^(2,48,64) y posiblemente un átomo de nitrógeno u oxígeno a una distancia de 2.19 Å y otro átomo de azufre a una distancia de 2.86 Å (fig. 4). La reducción de la Sulfito Oxidasa conlleva la sustitución de un ligando oxo por un oxígeno o nitrógeno a una distancia de 2.04 Å,^(73,74) el cual se ha sugerido que corresponda a un grupo hidroxilo, tras el análisis de los datos aportados por los espectros de EPR.^(48,52,75-82)

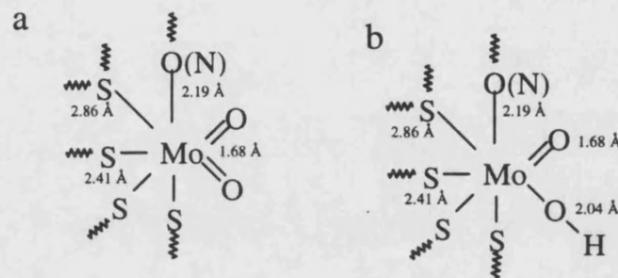


Figura 4.- Entorno de coordinación más probable para el Mo en el enzima Sulfito Oxidasa, en sus formas oxidada (a) y reducida (b).

iii) Nitrato Reductasa: Para este enzima hay que distinguir en primer lugar entre la forma asimilatoria y respiratoria, puesto que poseen entornos de coordinación para el molibdeno muy diferentes^(83,84). La Nitrato Reductasa asimilatoria se ha observado por EXAFS que posee un entorno de coordinación (fig. 5) similar al de la Sulfito Oxidasa.⁽²⁾ En su forma oxidada se distinguen dos ligandos oxo a una distancia media de 1.72 Å y dos o tres átomos de azufre del tipo tiolato a 2.44 Å. En cuanto a la forma reducida se observa, el cambio de un ligando oxo por un oxígeno o nitrógeno a 2.07 Å, corroborándose por estudios de EPR^(16,84-95) que se trata de un grupo hidroxilo, y se aprecia también un aumento en el número de azufres alrededor del átomo metálico, aunque esta afirmación es difícil de concretar por los datos de EXAFS.

Por su parte, el enzima Nitrato Reductasa respiratoria da lugar a un espectro EXAFS que se ajusta mejor a un ligando oxo a 1.66 Å que desaparece cuando se

reduce,⁽⁸³⁾ dos átomos de oxígeno o nitrógeno a una distancia media de 2.15 Å y dos azufres del tipo tiolato a una distancia de 2.36 Å. Estos últimos cuatro átomos permanecen cuando el enzima se reduce, con la única salvedad de que los oxígenos (nitrógenos) acortan su distancia hasta 2.10 Å.

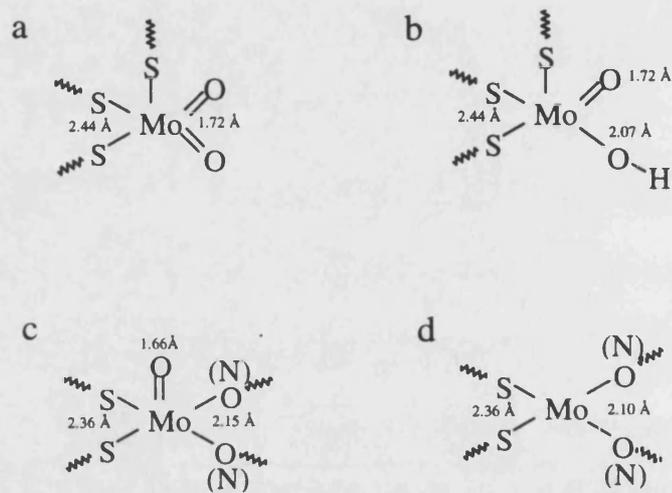


Figura 5.- Entorno de coordinación más probable para el Mo en el enzima Nitrato reductasa. Forma oxidada (a) y reducida (b) de la especie asimilatoria. Forma oxidada (c) y reducida (d) de la especie respiratoria.

I.B.- MECANISMO DE REACCIÓN DE LOS ENZIMAS NATURALES.

Estudios físicos realizados sobre las formas oxidada y reducida de enzimas naturales, confirman la presencia de un grupo oxo terminal sobre el Mo(VI) que desaparece durante la etapa de reducción a Mo(IV), siendo la especie de Mo(V) una forma intermedia del ciclo catalítico, sólo detectable por espectroscopía EPR. Además, existen evidencias que soportan la transferencia de un átomo de oxígeno desde el centro activo del enzima hasta el sustrato,⁽⁹⁶⁾ seguida por dos procesos mono-electrónicos consecutivos que regeneran el centro activo, el primero de los cuales permite la formación de una especie intermedia de Mo(V),⁽¹⁶⁾ (fig. 6). Sin embargo, el mecanismo íntimo de los molibdoenzimas todavía no ha sido totalmente resuelto.

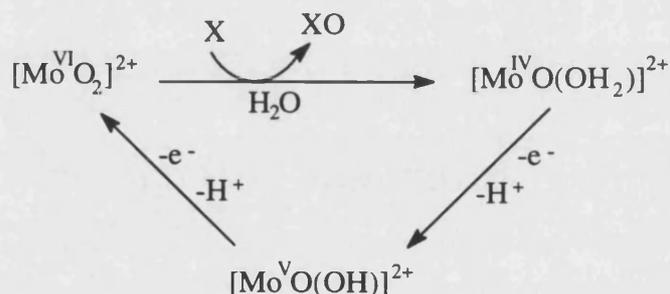


Figura 6.- Esquema simple de un ciclo de reacciones que describen la oxidación de un sustrato.

Al parecer, el mecanismo adoptado por los molibdoenzimas puede depender de las condiciones de catálisis. En condiciones fisiológicas, los sustratos son transformados por una elegante combinación entre una reacción de transferencia de un átomo de oxígeno (OAT: Oxygen Atom Transfer) y una reacción de transferencia acoplada de protón-electrón (CEPT: Coupled Electron-Proton Transfer).

i) Reacciones de transferencia de un átomo de oxígeno: El posible papel de la transferencia de un átomo de oxígeno en la catálisis enzimática del molibdeno

fue reconocido a principio de los años 70,⁽⁹⁷⁻¹⁰¹⁾ observándose a partir de esta fecha un incremento de las reacciones que interconvierten complejos de Mo(VI) y Mo(IV), (Ec. [3]).



En estas reacciones suelen actuar como reductores (X) alquil o aril compuestos de los elementos del grupo 15 (especialmente fosfinas) y como oxidantes (XO) compuestos del tipo sulfóxidos y N-óxidos. Sin embargo, en muchos casos entre los complejos de Mo(VI) y Mo(IV) tiene lugar una reacción de transferencia electrónica de esfera interna (Ec. [4]) para dar especies dimeras de Mo(V).



Estos complejos dinucleares de Mo(V) son catalíticamente inactivos y salvo en los casos en que se encuentran en equilibrio con las especies de Mo(VI) y Mo(IV),^(102,103) su formación interrumpe el ciclo catalítico. Para evitar esta reacción de comproporción se han sintetizado complejos con ligandos estéricamente impedidos, los cuales han permitido avanzar en el conocimiento de las características catalíticas de los molibdoenzimas.

ii) Reacciones de transferencia acoplada de protón-electrón: En los enzimas en que la forma oxidada posee estructura *cis*-dioxo, las reacciones de transferencia de un átomo de oxígeno explican en la mayoría de los casos el paso de Mo(VI) a Mo(IV), pero para los enzimas del tipo Xantina Oxidasa, en los que la forma

oxidada posee un grupo oxo y otro sulfo, la reducción del enzima no puede explicarse únicamente por la transferencia de un grupo oxo. En 1973 Stiefel⁽⁹⁷⁾ utilizó las reacciones CEPT para clarificar algunas de las conductas de los molibdoenzimas, que no podían explicarse como simples transferencias de átomos de oxígeno, (Ec. [5]).



Su teoría se basa en el aumento de la basicidad de los átomos de azufre y oxígeno, unidos directamente al Mo, debido a la reducción del centro metálico, es decir, se produce un aumento del pKa de estos ligandos al disminuir el estado de oxidación del molibdeno. De acuerdo con este razonamiento, es posible explicar un número importante de las facetas de los enzimas, sobre todo la generación de centros de Mo(V), el acoplamiento de protón observado en estos centros, y el papel del agua en la regeneración de los centros activos.

Desde que en 1966, Meriwether⁽⁴⁶⁾ presentara sus resultados de EPR en los que mostraba la obtención de especies de Mo(V), al hacer reaccionar molibdato con diferentes tioles, han sido muchos los complejos sintetizados con los cuales es posible desarrollar reacciones CEPT. Estos complejos, más los obtenidos para simular las reacciones OAT, permiten recoger abundantes resultados que ayudan a esclarecer con un poco más de detalle, el complicado mecanismo por el que transcurren las reacciones que realizan los molibdoenzimas.

Estos dos tipos de reacciones suponen, como se ha mencionado anteriormente, las dos posibilidades extremas, siendo la forma de reaccionar de los enzimas una combinación intermedia. Sin embargo, dicha combinación intermedia se aproxima más a un extremo u otro dependiendo del enzima en cuestión. No obstante, cualquier reacción realizada por un enzima, es aquí donde radica la complejidad de los sistemas enzimáticos, pueden ser explicada por medio de una reacción OAT o bien como una reacción CEPT.

Dos de los molibdoenzimas cuyos ciclos catalíticos han sido estudiados con mayor profundidad son Xantina Oxidasa (ejemplo de enzimas con estructura *cis*-oxo-sulfo), y Sulfito Oxidasa (englobada en el grupo de enzimas con estructura *cis*-dioxo).

El enzima **Xantina oxidasa** se incluye entre los que realizan reacciones de inserción de un átomo de oxígeno, con la consiguiente reducción del enzima y posterior reoxidación a su forma natural. Los substratos a oxidar poseen siempre un átomo de nitrógeno u oxígeno, en la posición contigua al enlace C-H que va a ser hidroxilado, cuya importancia estriba en facilitar una unión efectiva con el centro metálico, siendo éste el primer paso de la etapa oxidativa. Para el caso concreto de la oxidación de la xantina, la unión se realiza a través del N(7) o N(9), siendo el enlace C(8)-H el que se va a hidroxilar. Una vez unida la xantina al centro metálico tiene lugar la abstracción del átomo de hidrógeno de C(8) y la protonación del ligando sulfo,^(104,105) la transferencia de un electrón desde el substrato hasta el molibdeno y el ataque nucleofílico por parte de una molécula de agua, sin embargo sigue sin estar esclarecido el orden en que suceden estos cambios, por lo que existen varias hipótesis:

i) Cuando la coordinación de la xantina al Mo(VI) aumenta suficientemente la acidez del hidrógeno unido al C(8), permitiendo su abstracción y la consiguiente protonación del grupo sulfo (fig. 7). La oxidación de la xantina continúa con dos etapas monoelectrónicas consecutivas, que permiten la formación del Mo(IV), seguidas del ataque nucleofilo del agua al C(8). Por último se produce la separación del ácido úrico, quedando el enzima en su forma reducida, Mo(IV).

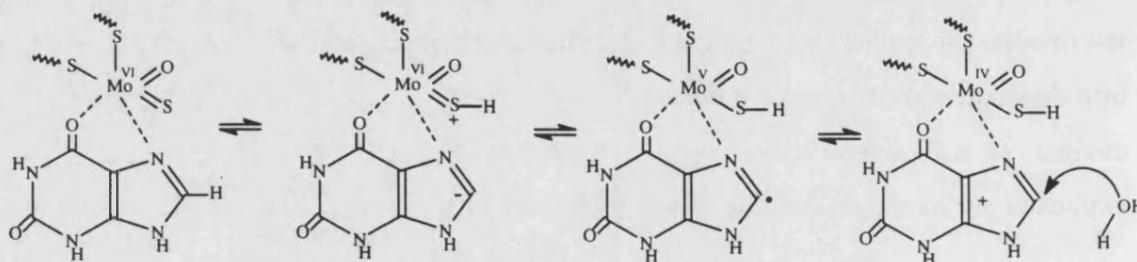


Figura 7.- Posible mecanismo de oxidación de la xantina, en el cual el primer paso consiste en una transferencia de protón.

ii) En el caso de que la coordinación de la xantina al centro metálico no aumente suficientemente la acidez del C(8), puede en principio tener lugar la transferencia de un electrón desde la xantina hasta el molibdeno (fig. 8). Con esta etapa se consigue el aumento de la acidez de la xantina y de la basicidad del grupo sulfo, lo cual provoca la cesión del hidrógeno C(8)-H, formándose el ligando sulfhidrilo unido al centro metálico. En las últimas etapas se produce la cesión de otro electrón desde el sustrato hasta el centro metálico y el ataque nucleófilo del agua al C(8), para obtener el ácido úrico y el enzima reducido, Mo(IV).

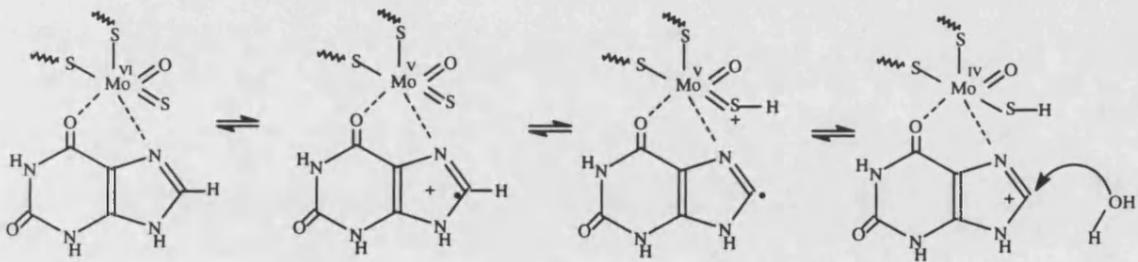


Figura 8.- Posible Mecanismo de oxidación de la xantina, cuyo primer paso consiste en una transferencia mono-electrónica.

iii) Existe una tercera hipótesis, en la cual no se contempla la coordinación previa de la xantina al centro metálico,^(106,107) sino que tiene lugar una cicloadición [2+2] entre el enlace C=N de la xantina y el enlace Mo=O del enzima (fig. 9).

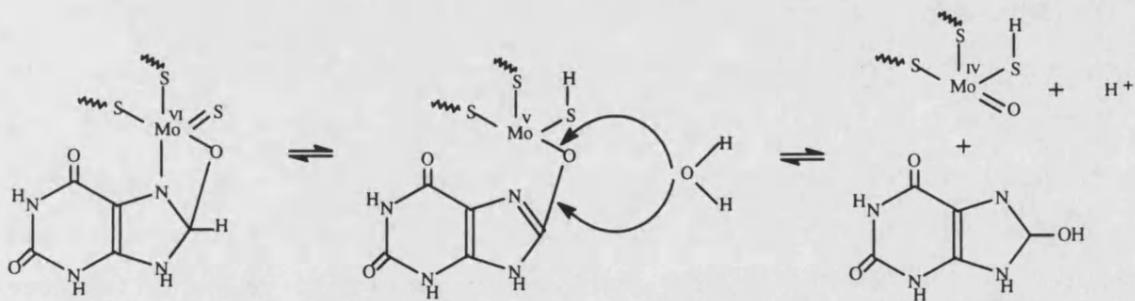


Figura 9.- Posible Mecanismo de oxidación de la xantina, cuando el primer paso consiste en una ciclo adición [2+2].

La cicloadición es seguida por una transferencia concertada de protón-electrón y la hidroxilación de C(8) para obtener ácido úrico y el enzima reducido, Mo(IV). En este caso, aunque no afecta a la reacción global es importante distinguir si el ataque nucleofílico del agua se produce sobre el Mo o sobre el C(8).

Con las opciones anteriormente expuestas se llega a obtener la oxidación de la xantina hasta ácido úrico y la reducción del Mo(VI) \rightarrow Mo(IV). El ciclo catalítico de la xantina oxidasa queda completado con la reoxidación del Mo(IV) \rightarrow Mo(VI). Este proceso transcurre por medio de reacciones monoelectrónicas, acopladas con las consiguientes transferencias protónicas, encargadas de transportar los electrones desde el centro metálico del enzima hasta su aceptor último.

El enzima **Sulfito oxidasa** es un molibdoenzima con estructura *cis*-dioxo, en el cual existe un Citocromo-*b*. El ciclo catalítico propuesto⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾ para este enzima (fig. 10) se inicia con la reducción del centro metálico, Mo(VI) \rightarrow Mo(IV) y la consiguiente oxidación del anión sulfito a sulfato. El ciclo queda completado por medio de dos reacciones de transferencia monoelectrónicas intramoleculares desde el molibdeno hasta el centro metálico del citocromo-*b*. Estas reacciones van seguidas de sendas transferencias desde el Citocromo-*b* a un citocromo-*c*, ajeno al propio molibdoenzima, que es un eslabón más en la cadena electrónica encargada de retirar los electrones del centro de molibdeno. El hecho de que el paso de electrones desde el Mo(IV) al Fe(III) del citocromo-*b* se produzca por medio de etapas monoelectrónicas, conlleva la formación de una especie intermedia de Mo(V), caracterizada por EPR.

En 1971 Cohen y Fridovich propusieron que la etapa controlante del sistema no era la oxidación del sulfito, sino el paso de electrones desde el enzima hasta el aceptor de los mismos⁽⁵⁾. Valoraciones microcoulométricas han puesto de manifiesto que esta etapa controlante se puede modular variando el pH y la concentración de aniones.⁽⁵²⁾ Cuando el enzima actúa a pH bajo y alta concentración de cloruro el centro de Mo(VI) se reduce con más facilidad que el centro de Fe(III) del citocromo-*b*, sin embargo a pH alto y baja

concentración de cloruro es el Fe(III) quien se reduce más fácilmente.^(52,111) Esta dependencia de la velocidad de las transferencias electrónicas con la concentración de iones en el medio de reacción, ha sido interpretada como que los iones pueden unirse a la proteína, aumentando la distancia Mo...Fe y dificultando la transferencia electrónica.⁽¹¹²⁾

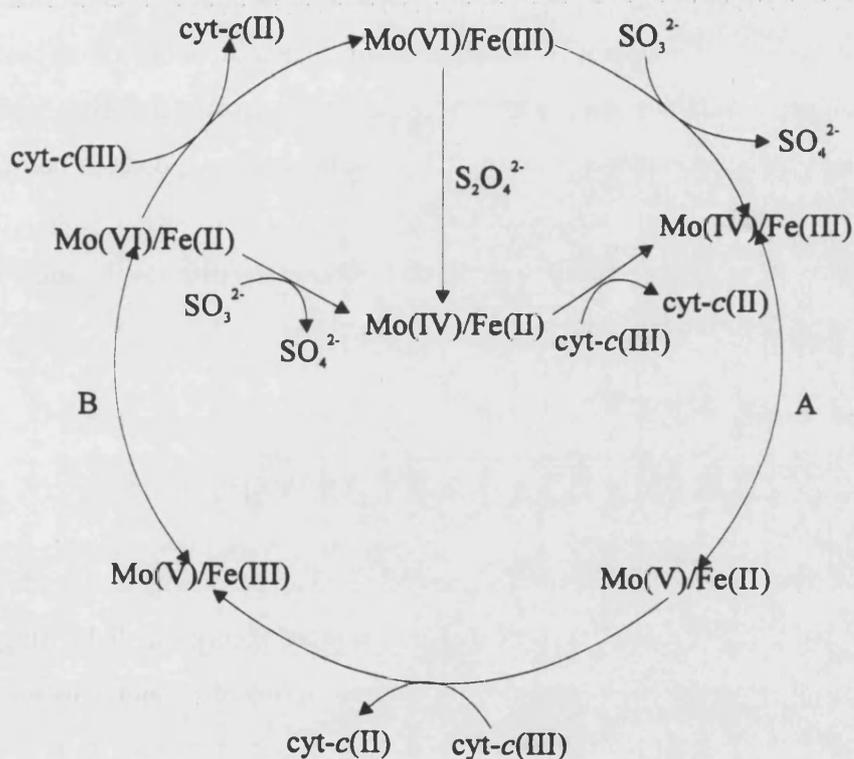


Figura 10.- Ciclo catalítico propuesto para el enzima Sulfito Oxidasa, en el cual se remarcan las dos transferencias electrónicas intramoleculares, A y B.

I.C.- MODELOS SINTÉTICOS DE LOS MOLIBDOENZIMAS.

El estudio de los molibdoenzimas ha permitido diseñar, sintetizar y estudiar la reactividad de pequeñas moléculas que mimetizan la actuación de su centro metálico. Este trabajo, a su vez, ha redundado muy positivamente en el esclarecimiento de algunos aspectos de los molibdoenzimas naturales (determinación de la esfera de coordinación del molibdeno, estudio de posibles mecanismos de reacción, entendimiento de las reacciones redox entre el molibdeno y demás centros metálicos de grupos prostéticos, etc.) que no han sido inambiguamente aclarados por el estudio directo de los enzimas, dada la complejidad de los mismos, y han sido determinados por el estudio de los modelos sintéticos. Son muchos los modelos de molibdoenzimas sintetizados durante los últimos 30 años,^(3,113-116) pudiendo dividirse en dos grandes grupos.

I.C.1.- MODELOS CON ESTRUCTURA *cis*-dioxo, $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}$.

La química de coordinación del molibdeno (VI) está ampliamente dominada por los complejos *cis*-dioxo,^(113,116,117) dada la facilidad con que se incorpora dicho fragmento, siendo mayor el problema de la síntesis de un ligando apropiado. Dicho ligando debe poseer átomos capaces de coordinarse al molibdeno, y evitar ante todo la reacción de transferencia electrónica de esfera interna, posibilitando la obtención de especies reducidas. Entre los posibles átomos que serían capaces de coordinar al molibdeno, los más utilizados han sido azufre, nitrógeno y oxígeno. Una forma de clasificar los distintos complejos es hacer referencia a la naturaleza y número de átomos que se coordinan al molibdeno.

i) Complejos con ligandos tetradentados N-, S- y O-dadores:

En 1979 Stiefel y col.⁽⁶⁴⁾ sintetizaron el complejo $\text{MoO}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})]$ cuyo espectro EXAFS está estrechamente relacionado con el obtenido para el enzima sulfito oxidasa.^(2,118) Este complejo adopta la forma de octaedro distorsionado (fig. 11) con el fragmento *cis*-dioxo

($d_{\text{Mo}=\text{O}} = 1.69 \text{ \AA}$), dos grupos tiolato en *trans* entre ellos ($d_{\text{Mo}-\text{SR}} = 2.40 \text{ \AA}$) y el ligando tioeter en *trans* a un oxígeno terminal ($d_{\text{Mo}-\text{SRR}'} = 2.80 \text{ \AA}$).

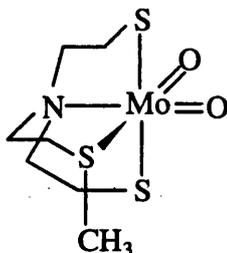


Figura 11.- Estructura del complejo $\text{MoO}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})]$.

La acertada estereoquímica de este complejo permitió proponer entornos de coordinación para el molibdeno en el enzima. Sin embargo, existe el problema de que no se han obtenido las correspondientes especies de Mo(V) y Mo(IV).

Esta misma estructura ha sido conseguida con ligandos $\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2$ y L-S_4 (fig. 12), cuyos complejos son fácilmente sintetizados⁽¹¹⁹⁻¹²⁶⁾ a partir de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ y el ligando libre correspondiente ($\text{L}^1\text{-N}_2\text{H}_2\text{S}_2$ o $\text{L-S}_4\text{H}_2$).

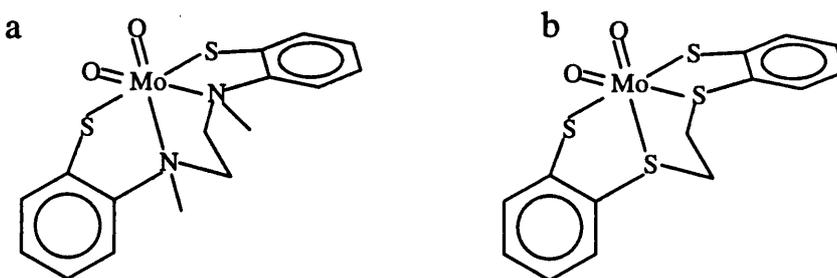


Figura 12.- Estructuras de complejos de Mo(VI) con los ligandos $\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2$ (a) y L-S_4 (b).

En el primer caso los dos N quedan en *trans* a los ligandos oxo y en *cis* entre ellos ($d_{\text{Mo}-\text{N}} > 2.30 \text{ \AA}$). La posición de los N es ocupada por los S-tioéteres ($d_{\text{Mo}-\text{SRR}'} = 2.69 \text{ \AA}$) cuando se utiliza el ligando $\text{L-S}_4\text{H}_2$. Para los miembros de estas series, cuyos ligandos poseen impedimento estérico sí se han conseguido las especies de Mo(V).⁽¹²⁶⁻¹²⁸⁾

ii) Complejos con ligandos trispirazolilborato:

Con este ligando se obtiene, por reacción con el MoO_2Cl_2 , el complejo $(\text{L-N}_3)\text{MoO}_2\text{Cl}$ que sirve de base para la síntesis de otros complejos de fórmula general $(\text{L-N}_3)\text{MoO}_2\text{X}$ (fig. 13) por sustitución del ligando Cl .⁽¹²⁹⁾

La adecuada elección de X, que permite controlar las propiedades químicas, estructurales, espectroscópicas y redox de estos complejos, junto con la posibilidad de obtener las especies reducidas,⁽¹³⁰⁾ gracias al impedimento estérico del ligando trispirazolilborato que evita la dimerización,⁽¹²⁹⁻¹³¹⁾ han motivado que estos complejos hayan sido considerados como importantes modelos para los molibdoenzimas.

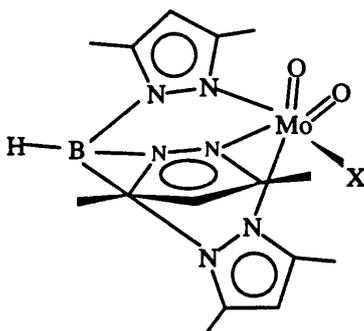


Figura 13.- Estructura de complejos de Mo(VI) con el ligando L-N₃.

iii) Complejos con ligandos tridentados NS₂-dadores:

El complejo más importante con este tipo de ligandos fue obtenido por Berg y Holm en 1985,⁽¹³²⁾ al hacer reaccionar el ligando 2,6-bis(2,2-difenil-2-mercaptoetil)piridina, (L-NS₂), con $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$. Este complejo (fig. 14) posee los dos átomos de azufre en las posiciones apicales de una bipirámide trigonal ($d_{\text{Mo-S}} = 2.416 \text{ \AA}$), ocupando las posiciones ecuatoriales los dos oxígenos terminales ($d_{\text{Mo-O}} = 1.694 \text{ \AA}$) y el N ($d_{\text{Mo-N}} = 2.244 \text{ \AA}$).

La buena correlación entre los parámetros estructurales de este complejo y los obtenidos para los molibdoenzimas, y el hecho de realizar una gran variedad de reacciones OAT,⁽¹³³⁾ le distinguirían como un buen sistema modelo, si no fuese

porque no se ha podido obtener la especie de Mo(V). Sin embargo, si se ha conseguido la oxidación reversible de la especie de Mo(IV)⁽¹³²⁾ por métodos electroquímicos.

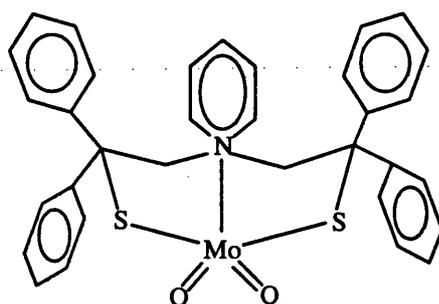


Figura 14.- Estructura del complejo de Mo(VI) con el ligando L-NS₂.

iv) Complejos con ligandos bidentados:

En 1990, Cervilla y col.⁽¹³⁴⁻¹³⁶⁾ prepararon un complejo de Mo(VI) con un ligando oxígeno-azufre dador, $(\text{NH}_4)_2\{\text{MoO}_2[\text{O}_2\text{C}(\text{S})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\}$.

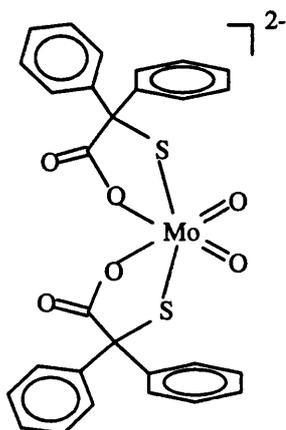


Figura 15.- Estructura del complejo de Mo(VI) con el ligando L-SO.

La síntesis de este complejo se realiza a partir de $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_4]$ y el ligando L-SO, (2,2-difenil-2-mercaptoacético), cuyo impedimento estérico evita la formación de especies dimeras. El complejo de Mo(VI) posee estructura de

octaedro distorsionado (fig. 15), con dos oxígenos de grupo carboxilato ($d_{\text{Mo-O}} = 2.17 \text{ \AA}$) en *trans* a los oxígenos terminales ($d_{\text{Mo=O}} = 1.712 \text{ \AA}$) y dos azufres tiolato en *trans* entre sí ($d_{\text{Mo-SR}} = 2.44 \text{ \AA}$).

Recientemente Holm y col.⁽¹³⁷⁾ han sintetizado un complejo con un ligando nitrógeno azufre dador, $(\text{L-NS})_2\text{MoO}_2$ (fig. 16). La forma adoptada por este complejo es la de un octaedro distorsionado, donde el impedimento estérico ejercido por los ligandos evita la formación de especies dímeras. Este complejo es capaz de realizar reacciones OAT, dando una especie de Mo(IV) que ha sido caracterizada estructuralmente por Rayos X.

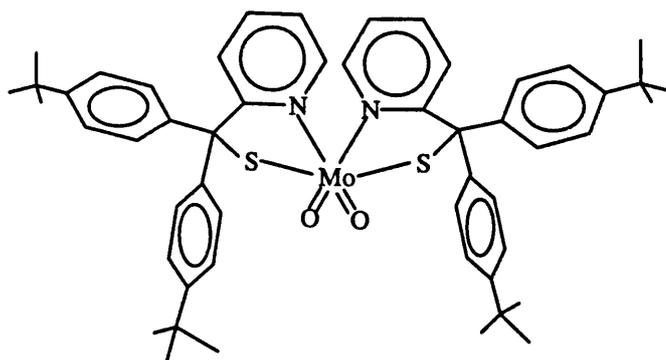


Figura 16.- Estructura del complejo de Mo(VI) con el ligando L-NS.

I.C.2.- MODELOS CON ESTRUCTURA *cis*-oxo-sulfo, $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{OS}]^{2+}$.

Los centros $[\text{MoOS}]^{2+}$ en Xantina Oxidasa y enzimas similares han sido corroborados por estudios de EXAFS (donde se observa un ligando azufre a una distancia tan corta, 2.15-2.25 \AA , que debe signarse a un $\text{Mo}=\text{S}$) e indirectamente por EPR (que aprecia señales debidas a $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OS}]^+$ y $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{SH})]^{2+}$). Sin embargo, son muy pocos los complejos modelo con centros $[\text{MoOS}]^{2+}$, debido a dos razones fundamentales: i) La facilidad del azufre para formar especies polinucleares. ii) La poca diferencia de energía entre los orbitales 3p del azufre y los 4d del molibdeno lo que permite transferencias electrónicas intramoleculares.

Esta escasez de complejos modelo contrasta con la existencia de sistemas naturales, en donde parece ser que la interacción del centro metálico con átomos de azufre de cisteína o molibdopterina, consigue rebajar la extrema reactividad de los grupos $[\text{MoOS}]^{2+}$.

Una de las estrategias más utilizadas para sintetizar complejos con centros *cis*-oxo-sulfo ha sido la sulfuración con H_2S , B_2S_3 o $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, (Ec. [6]).



Por medio de esta técnica se han obtenido: i) Oxo-tiomolibdatos de fórmula $[\text{MoO}_4\text{-}_n\text{S}_n]^{2-}$ (controlando estrictamente el pH y la temperatura).^(138,139) ii) Complejos con ligandos hidroxilamido $[\text{MoOS}(\text{R}_2\text{NO})_2]$.⁽¹⁴⁰⁻¹⁴⁵⁾ iii) Organometálicos $\text{CpMoOS}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$.⁽¹⁴⁶⁾ Sin embargo, son muchas las razones⁽³⁾ por las que no se pueden considerar a los complejos con ligandos hidroxilamido y organometálicos como verdaderos modelos enzimáticos.

Existen dos estrategias más para conseguir complejos del tipo $[\text{MoOS}]^{2+}$, que consisten en la transferencia de un átomo de S a una especie oxo de Mo(IV) (Ec. [7]) o un átomo de oxígeno a una especie de Mo(IV) con un ligando sulfo (Ec. [8]).



Estas dos técnicas no han tenido mucho éxito y tan solo existe un complejo (fig. 17), obtenido por transferencia de un átomo de S al correspondiente Mo(IV). Este complejo posee distancias de enlace ($d_{\text{Mo=O}} = 1.702 \text{ \AA}$; $d_{\text{Mo=S}} = 2.227 \text{ \AA}$) que son comparables a las observadas para los centros metálicos de los correspondientes molibdoenzimas, pero sobretodo exhibe una distancia S(1)-S(3) de 2.396, correspondiente a un enlace parcial

azufre-azufre que al parecer juega un papel decisivo en la estabilidad de estos complejos^(147,148).

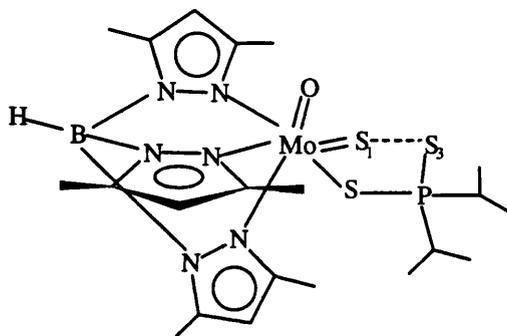


Figura 17.- Estructura del complejo $(L-N_3)MoOS(\eta^1-S_2PPr_2^i)$.

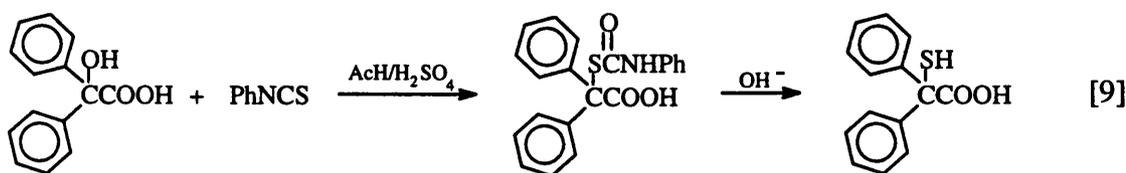
II.- PARTE EXPERIMENTAL.

II.A.- SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$.

Como paso previo a la síntesis del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, se preparó el ligando 2,2-difenil-2-mercaptoacético $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SH})\text{COOH}\}$ (Ec. [9]), puesto que se trata de un compuesto no comercial.

En un matraz provisto de baño refrigerante de hielo y agitación magnética, se introdujeron 22.8 g de ácido bencílico (0.1 moles) disueltos en 20 ml de ácido acético, y se añadieron 14.92 ml de isotiocianato de fenilo (0.125 moles) manteniéndose la temperatura de la mezcla a 0°C y con agitación. Se añadieron a continuación 10 ml de H_2SO_4 concentrado gota a gota y se mantuvo la disolución entre $0-5^\circ\text{C}$ durante 3 horas, dejándola posteriormente 20 horas a temperatura ambiente con agitación. Luego se añadieron a la mezcla de reacción 20 g de hielo picado, precipitando un sólido blanco cristalino, el S-(difenilcarboximetil)-N-feniltiocarbamato, que se filtró y recristalizó de metanol-agua dando 34.23 g (94.3 %).

En un matraz esférico provisto de refrigerante y agitación magnética se introdujeron 10 g del anterior tiocarbamato (27.5 mmoles) junto con 350 ml de hidróxido potásico acuoso al 1%. La mezcla se calentó a reflujo durante 30 min., después de los cuales la solución se filtró en caliente. Una vez frío se añadió al filtrado HCl concentrado hasta pH fuertemente ácido, precipitando un sólido amarillento que se filtró a vacío.



Después de cristalizar en diclorometano-hexano se obtuvieron 6.184 g (92 %) de un sólido blanco amarillento, que se pudo identificar⁽¹⁴⁹⁾ por medio de Espectroscopía

Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C como el ácido 2,2-difenil-2-mercaptoacético o ácido tiobencílico, $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SH})\text{COOH}\}$.

Una vez obtenido el ligando se procedió a la preparación del complejo de molibdeno (Ec. [10]). En un matraz provisto de agitación magnética y placa calefactora se introdujeron 7.35 g de ácido tiobencílico (30 mmoles), disolviéndose en 50 ml de metanol. A continuación se pesaron 2.65 g de paramolibdato amónico (2 mmoles) y se disolvieron en 10 ml de agua, calentándose ligeramente para contribuir a su disolución. Una vez disueltos, se añadieron 150 ml de metanol (enturbiándose un poco la disolución) y a ésta se le añadió lentamente el ligando disuelto en metanol. La adición se realizó con agitación y a temperatura ambiente, utilizando un cuentagotas de forma que el proceso durase unas 4 horas aproximadamente, alternando la adición del ligando con la del amoníaco (3 ml de NH_4OH concentrado en 10 ml de metanol, 17 mmoles, 2.90 g del 20 %). El pH a lo largo de la síntesis se mantuvo en torno a un valor de 6.



Una vez finalizada la adición se le añadió agua a la disolución hasta que ésta se enturbió, dejándose a continuación en un congelador a -10°C durante toda la noche. Por diferentes filtraciones se obtuvieron un total de 7.04 g (74 %) de $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$, un sólido de color amarillo-naranja.

Siguiendo el mismo método descrito para la obtención del $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$, pero adicionando hidróxido de tetrabutilamonio (NBu_4OH) al 20 % en agua en vez de NH_4OH como en el caso anterior, se obtuvo el complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$, un sólido de color amarillo.

Para sintetizar la sal sódica del complejo cis-dioxo de Mo(VI) se llevó a cabo un procedimiento ligeramente diferente (Ec. [11]). En un matraz de fondo redondo se pesaron 0.484 g de Na_2MoO_4 (2 mmoles), se añadieron 25 ml de metanol y se colocó el matraz en

una cubeta de ultrasonidos para conseguir una fina suspensión de molibdato. Manteniendo la mezcla en el ultrasonidos se añadieron poco a poco 0.978 g de ácido tiobencílico sólido (4 mmoles). La mezcla se coloreó de amarillo con cada adición y el molibdato se disolvió conforme reaccionaba.

Finalizada la adición (15 min. aproximadamente) se mantuvo la agitación durante 10 min. más y luego se evaporó a sequedad.



Se obtuvo un aceite que por adición de diclorometano se convirtió en un polvo amarillo brillante que se recristalizó de isopropanol-cloroformo por difusión gaseosa con más cloroformo en la nevera.

II.B.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

II.B.1.- Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XANES / EXAFS):

La espectroscopía EXAFS se basa en un efecto del que se tiene constancia hace cerca de 70 años,^(150,151) sin embargo, no ha sido hasta los últimos 20 años^(152,153) cuando ha empezado a tener aplicación. El motivo de este retraso se ha debido a dos razones, por un lado la falta de fuentes eficientes de Rayos X y por otra la no disponibilidad de una descripción teórica del fenómeno. En la actualidad la utilización de energía sincrotrón ha facilitado el desarrollo de la espectroscopía EXAFS, permitiendo la determinación de estructuras locales en la mayoría de las mezclas, independientemente del estado físico de la muestra y del elemento. A continuación se darán unas breves nociones teóricas sobre la espectroscopía EXAFS.

Un haz de Rayos X monocromado de energía E es atenuado por el paso a través de una muestra de espesor d ,⁽¹⁵⁴⁾ de acuerdo con la expresión:

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d}$$

donde $I_0(E)$ e $I(E)$ son las intensidades del haz incidente y transmitido respectivamente y $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción lineal.

El valor de $\mu(E)$ decrece con un aumento de la energía hasta un valor de energía que es suficiente para arrancar un electrón de las capas internas del átomo absorbente, en este momento el valor de $\mu(E)$ aumenta de forma abrupta. Para valores de energía mayores el valor de $\mu(E)$ continúa decreciendo. Sin embargo, cuando en las proximidades del átomo absorbente existen otros átomos, el coeficiente de absorción muestra pequeñas oscilaciones.

Estas oscilaciones son el resultado de interferencias constructivas y destructivas entre la onda generada por el átomo absorbente (al captar parte de la energía del haz

incidente) y la onda reflejada por los átomos vecinos. La descripción cualitativa del fenómeno indica que las oscilaciones en el coeficiente de absorción dependen de la distancia entre el átomo absorbente y sus vecinos, del número de vecinos, y de la naturaleza del átomo absorbente y de los vecinos.

De acuerdo con estas consideraciones, medidas muy precisas de la variación del coeficiente de absorción con la energía, permiten determinar el entorno alrededor del átomo absorbente. Los métodos basados en estos principios son incluidos dentro de la Espectroscopia de Absorción de Rayos X. El rango de energía cerca del borde de absorción se denomina XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), mientras que el rango entre 30-1000 eV después del borde se denomina EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). XANES da información acerca de la distribución espacial de los átomos vecinos al absorbente. Esta teoría no ha sido completamente desarrollada, por lo que en la mayoría de los casos sólo se realizan estudios cualitativos por comparación. En cambio la teoría de EXAFS sí está totalmente establecida y permite obtener resultados muy satisfactorios acerca de la estructura local de la muestra.⁽¹⁵⁵⁾

El estudio XANES / EXAFS de las muestras estudiadas se realizó en la estación 9.2 de Daresbury gracias a EPSRC. Esta estación fue equipada con monocromador de Si(220), cámara de ionización (para medir I_0 , la intensidad del haz incidente) y un detector de fluorescencia de estado sólido de 13 elementos (Camberra). El pico K del Mo fue medido a temperatura ambiente utilizando el modo de fluorescencia, debido a la baja concentración de Mo en la muestra. El análisis de los resultados se realizó utilizando los programas EXCALIB, EXBROOK y EXCURV92, todos ellos disponibles en Daresbury. Para el ajuste de los datos de EXAFS y XANES, se utilizaron los espectros de otros complejos de Mo, cuya estructura se había determinado por difracción de Rayos X de monocristal.

II.B.2.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS):

La espectroscopía XPS es una de las técnicas más frecuentemente utilizadas en catálisis. Esta técnica da información sobre la composición elemental, el estado de oxidación de los elementos y en casos favorables la dispersión de una fase en otra. Cuando

se trabaja con muestras planas se puede obtener información selectiva de la profundidad variando el ángulo entre la superficie de la muestra y el analizador.⁽¹⁵⁶⁻¹⁶¹⁾

La base de la espectroscopía XPS es el efecto fotoeléctrico: Un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$ y un electrón con energía de enlace E_b es arrancado con una energía cinética E_k , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

Generalmente se utilizan como fuentes de Rayos X radiación de Mg K_{α} (1.253.6 eV) y Al K_{α} (1486.3 eV). En XPS se mide la intensidad de fotoelectrones $N(E)$ como una función de su energía cinética. Sin embargo, en el espectro de XPS se representa $N(E)$ frente E_k , o más frecuentemente frente energía de enlace E_b .

Además de los picos de fotoelectrones, en los espectros de XPS aparecen picos debidos a desexcitaciones del ion fotón por transición Auger, aunque, estos picos no son representados en la escala de energías de enlace, al no poseer significado físico. Los picos Auger pueden ser reconocidos al realizar el espectro con dos haces de Rayos X de diferente energía, porque se desplazan al variar la energía de la radiación mientras los picos XPS no varían su posición. Este es el motivo, por el cual los aparatos de espectroscopía XPS poseen dos fuentes de Rayos X. Los picos de fotoelectrones son nombrados de acuerdo con el número cuántico del nivel del cual procede el electrón.

Los espectros XPS sobre las muestras estudiadas se obtuvieron en un espectrómetro VG-Escalab 210, equipado con un doble ánodo de magnesio y aluminio trabajando a 240 W (12 KV y 20 mA). La presión residual de la cámara de análisis se mantuvo a menos de $5 \cdot 10^{-9}$ mm Hg. Las muestras pastilladas se fijaron con cinta adhesiva de doble-cara a un portamuestras de acero inoxidable. No se encontraron problemas de carga diferencial. Con el objeto de eliminar la carga residual generada por el bombardeo de fotones se utilizó la transición 1s del carbono a 284.6 eV como corrección.

II.B.3.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN):

Esta espectroscopía se basa en el desdoblamiento de los niveles energéticos de spin nuclear al aplicar sobre un núcleo un campo magnético externo. Por tanto, para que un núcleo sea activo en RMN es necesario que posea un spin distinto de cero. La separación entre niveles energéticos contiguos viene dado por:

$$\Delta E = |g \beta H_z|$$

por tanto si la energía se expresa como función de la frecuencia según:

$$\Delta E = h \nu$$

se obtiene:

$$\nu = \left| \frac{g \beta_N H_z}{h} \right|$$

donde el signo $| \quad |$ indica que sólo deben ser consideradas diferencias positivas, g es un factor característico de cada núcleo y β_N es el magnetón nuclear cuyo valor es $5.050 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ y H_z es el campo magnético aplicado a lo largo del eje z.

De esta expresión se deduce que la frecuencia requerida para efectuar la transición energética es sólo característica del núcleo estudiado. Este valor se encuentra en la zona del espectro electromagnético correspondiente a la región de onda corta de radiofrecuencias.

En esta expresión se supone la existencia de un núcleo aislado sometido a un campo magnético externo. Tal situación, no es la que se encuentra en la realidad, donde todos los núcleos se encuentran rodeados de su nube electrónica. Los electrones sometidos a un

campo magnético externo tienden a circular en dirección tal que producen un campo (H_{inducido}) opuesto al externo, de tal forma que el campo efectivo detectado por el núcleo será:

$$H_{\text{efectivo}} = H_{\text{externo}} - H_{\text{inducido}}$$

como el campo inducido es proporcional al externo la expresión anterior se reduce a:

$$H_{\text{efectivo}} = H_{\text{externo}} - \sigma H_{\text{externo}}$$

$$H_{\text{efectivo}} = (1 - \sigma) H_{\text{externo}}$$

Con este valor del campo efectivo la frecuencia de resonancia se expresará como:

$$\nu = \left| \frac{g \beta_N H_z (1 - \sigma)}{h} \right|$$

El factor $(1 - \sigma)$ depende exclusivamente del entorno electrónico del núcleo y es responsable de los llamados desplazamientos químicos, que son variaciones en la frecuencia de resonancia producidas por las diferentes esferas de coordinación de los núcleos activos en RMN.

Los contenidos teóricos expuestos son válidos para muestras líquidas o sólidas, aunque en este último caso aparecen efectos adicionales producidos por la anisotropía del sólido (interacción dipolar entre núcleos, interacción cuadrupolar de primer y segundo orden, anisotropía del desplazamiento químico) o baja riqueza isotópica del núcleo activo que provocan un ensanchamiento de las líneas de RMN o una disminución de su intensidad, respectivamente.

En las últimas dos décadas se han desarrollado técnicas de alta resolución de RMN, tales como la rotación a ángulo mágico (M.A.S.-R.M.N.) o la polarización cruzada (C.P.-M.A.S.-R.M.N.), que solventan con mayor o menor éxito estos problemas. Estas técnicas se basan en que casi todos los factores anisotrópicos responsables de la anchura de las líneas de RMN dependen de un factor $(1-3\cos^2\theta_{ij})$ donde θ_{ij} es el ángulo formado por el vector r_{ij} y el vector H_o (campo magnético externo aplicado según el eje z). Por tanto cuando $\theta_{ij} = 54.7^\circ$ respecto al eje z este factor valdrá cero, anulando todas las interacciones anisotrópicas responsables del ensanchamiento de las bandas de RMN. En la práctica esto se consigue girando la muestra a gran velocidad con un ángulo de 54.7° respecto al campo aplicado y trabajando con altos campos magnéticos. A este ángulo se le denomina ángulo mágico y ha dado nombre a la técnica de RMN con rotación a ángulo mágico.

La Resonancia Magnética Nuclear con Polarización Cruzada (C.P.-R.M.N.) se emplea cuando el núcleo estudiado es muy poco abundante en la naturaleza, este tipo de espectroscopía es la normalmente utilizada en los estudios por RMN de ^{13}C . Esta técnica se basa en la transferencia de energía de los núcleos menos abundantes (^{13}C) hacia los núcleos más abundantes (^1H).

Esta transferencia redundará en un aumento significativo de la población de núcleos de ^{13}C en el estado de menor energía, de los posibles permitidos por el desdoblamiento de espines nucleares. Se dice que los núcleos de ^{13}C se enfrían por encontrarse en una relación $n_{\downarrow} / n_{\uparrow}$ menor de la esperada por la ecuación de Boltzman (n_{\downarrow} y n_{\uparrow} representan la cantidad de núcleos con spin $-\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$, respectivamente). Por tanto al aumentar el número de núcleos en el estado fundamental aumenta la probabilidad de transición entre niveles o lo que es lo mismo la intensidad de la señal RMN de ^{13}C .

Por otro lado el calentamiento de los núcleos ^1H no es significativo, pues el número de estos es mucho mayor que el de átomos de ^{13}C . Esta transferencia de calor de spin es posible cuando se cumple la condición de Hartman-Harn:

$$\frac{B_1(^{13}\text{C})}{B_1(^1\text{H})} = \frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^{13}\text{C})} = 4$$

Es importante resaltar que la intensidad de la señal de ^{13}C depende del número de hidrógenos de la muestra y de la distancia promedio a la que se encuentren del núcleo ^{13}C responsable de la señal de RMN.

Los espectros de RMN de ^{13}C sobre las muestras estudiadas fueron llevados a cabo en un equipo Varian UNITY 400 operando a 100.58 MHz, aplicando técnicas de alta resolución, como la rotación a ángulo mágico y la polarización cruzada. Como referencia externa se utilizó el hexametilbenceno.

II.B.4.- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR):

Al igual que el núcleo atómico, el electrón posee momento angular de spin y, debido a ello, un momento magnético de spin. Aplicando los mismos principios comentados en el apartado anterior, se puede deducir que los spines de los electrones no apareados de una muestra sometida a una radiación de frecuencia ν , tienen niveles de energía que llegan a la resonancia con la radiación, cuando el campo magnético ha sido ajustado de manera que:

$$h\nu = g_e \mu_B B$$

Cuando se satisface esta condición los niveles de energía están en resonancia con la radiación y pueden absorber esta energía. El establecimiento de esta *condición de resonancia*, se detecta al observar una absorción fuerte de la radiación incidente a medida que se estimula a que los spines salten del estado β al estado α . La técnica de resonancia del spin electrónico consiste en el estudio de las propiedades de las moléculas que contienen electrones no apareados, observando los campos magnéticos en los cuales entran en resonancia con un campo de radiación aplicado de frecuencia definida.

Las moléculas de diferentes clases entran en resonancia con diferentes campos magnéticos aplicados. Esto parece contradecir la expresión anterior, según la cual todos los

spines de los electrones resuenan al mismo campo magnético aplicado para una frecuencia de microondas dada. Para solventar estas diferencias entre especies, la condición de resonancia vuelve a escribirse de la forma:

$$h\nu = g \mu_B B$$

donde g es un parámetro experimental que depende de la molécula gajo estudio. Para un electrón libre $g = g_e = 2.0023$. Su valor para las especies en estudio puede obtenerse a partir del campo magnético correspondiente al centro del espectro de EPR. La razón para la desviación de g de g_e es que el momento magnético de spin del electrón interactúa con el campo magnético local, y este campo local tal vez difiera del campo aplicado, del cual depende.

$$h\nu = g_e \mu_B B_{\text{local}} = g_e \mu_B (B + \delta B) = g_e \mu_B (1 - \sigma) B$$

Al comparar las últimas expresiones, g es equiparable a $g_e (1 - \sigma)$. El valor de g depende de la estructura electrónica de la especie porque el campo aplicado debe ser capaz de mover el electrón a través de la molécula, por lo que el conocimiento de su valor proporciona información estructural. Lo más importante es que el valor de g sirve para identificar las especies presentes en una reacción donde aparecen radicales libres.

La gran importancia de esta técnica proviene de la aparición de estructura hiperfina en el espectro. Consiste en la división del espectro en varias líneas centradas sobre la posición de resonancia singular que se ha descrito. Esta estructura es atribuible a la presencia de momentos magnéticos nucleares. Este momento magnético dan lugar a campo magnético en su vecindad, y cuando el spin del electrón se le aproxima experimenta los campos aplicado y nuclear combinados. Si la componente z del momento angular nuclear se denota $m_I h/2\pi$, $m_I = \pm 1/2$, el campo nuclear total puede expresarse como:

$$B_{\text{loc}} = B + a m_I$$

donde a es una constante llamada la constante de acoplamiento hiperfino.

Si el electrón no apareado se acerca al núcleo, el espectro se rompe en varias líneas. En general, un núcleo con número cuántico de spin I desdobla al espectro en $2I + 1$ líneas de igual intensidad y sus posiciones vienen dadas por:

$$h\nu = g \mu_B B + a m_I$$

Cuando hay varios núcleos magnéticos presentes en el mismo radical, cada uno contribuye al desdoblamiento del espectro, según una constante de acoplamiento propia. No es difícil mostrar que si el radical contiene N núcleos equivalentes, el espectro se desdobla en $N + 1$ líneas siguiendo la distribución de intensidad binomial dada por el triángulo de Pascal.

Los espectros de EPR se realizaron utilizando tanto disolventes polares (metanol) como disolventes apolares (tolueno, benceno). En el caso del metanol, para evitar el problema ocasionado por la polaridad del disolvente, se empleó una celda plana, para las experiencias con disolventes apolares se utilizaron los tubos habituales de EPR. En todos los casos se trabajó bajo Ar, evitando sobre todo la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

Los estudios de EPR se realizaron en un espectrómetro Bruker ER 200D, equipado con un accesorio de temperatura variable, trabajando en banda X. Los espectros de EPR fueron tratados con el programa EPRWin versión 1.3b y posteriormente simulados con el programa P.E.S.T.WinSIM versión 0.96, para obtener los valores de $\langle g \rangle$ y $\langle A \rangle$ de las distintas señales.

II.B.5.- Difracción de Rayos X:

La difracción de Rayos X (DRX) se ha empleado, en este estudio, para identificar las fases formadas en los diversos experimentos de síntesis de hidrotalcitas realizados. Además de estas medidas rutinarias se han realizado otras en las que se determinaron: i) Los parámetros de celdilla a y c y el tamaño de cristal de algunas de las hidrotalcitas obtenidas. ii) El valor del parámetro de celda unidad a_0 y la cristalinidad de muestras zeolíticas.

Todas las medidas de DRX fueron efectuadas en un difractómetro Philips PW 1830 empleando la radiación $K\alpha$ del Cu, con una energía de excitación de 1.6 Kw, y una velocidad de barrido de 2.4°min^{-1} . La preparación de la muestra se realizó por el lado contrario al que se mide para evitar problemas de orientación.

La medida de los parámetros a y c de la celdilla unidad de la hidrotalcita se ha realizado a partir de las reflexiones (110) y (006), respectivamente, del difractograma empleando Silicio como patrón interno. Teniendo en cuenta que el valor del espaciado para una red hexagonal (o romboédrica con estos ejes) viene dado por:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{4}{3} * (h^2 + hk + k^2) / a^2 \right] + (l^2 / c^2)}}$$

Esta ecuación queda reducida para la reflexión (006) a:

$$d = \frac{c}{6}$$

y para la reflexión (110) a:

$$d = \frac{a}{2}$$

Por tanto se puede calcular a y c a partir de los valores de los espaciados $d_{(006)}$ y $d_{(110)}$ obtenidos del difractograma.

La anchura de los picos de difracción de Rayos X depende de la perfección del cristal y del tamaño de cristal. El tamaño de cristal se calculó según la ecuación de Sherrer:⁽¹⁶²⁾

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación K_{α} del Cu, K es una constante comprendida entre 0.9 y 1, θ es la posición del pico de difracción asignado al plano (hkl) , B es la anchura del pico de DRX expresada en radianes calculada como:

$$B = B_b - B_s$$

siendo B_b la anchura a media altura del pico de DRX de la muestra y B_s la anchura de pico instrumental y D es el tamaño de cristal en la dirección $\{hkl\}$ expresada en Å.

Como valor de la anchura de pico instrumental se ha tomado la encontrada en el óxido de magnesio comercial, suponiendo por tanto que este óxido está perfectamente cristalizado y posee un tamaño de cristal mayor de 1000 Å. De esta forma la anchura de los picos de difracción se corresponde con la encontrada para un cristal idealmente perfecto.

Para calcular el parámetro de celda unidad de la zeolita utilizada se realizó un difractograma, utilizando silicio como patrón interno. La adición de silicio permite corregir el desplazamiento de las bandas debido a errores experimentales, pudiendo posteriormente aplicar la ecuación de Bragg sobre los picos obtenidos a ángulos altos ($2\theta \approx 53.83$ y 58.12 indexados como $(11\ 9\ 3)$ y $(11\ 11\ 1)$ respectivamente) y calcular el valor del parámetro de celda a_0 .

La cristalinidad de la zeolita se calculó, comparando el área de los picos a valores de ángulos bajos ($2\theta \approx 20.31, 23.58$ y 26.97) del DRX obtenido para la zeolita pretratada, con los correspondientes picos en el DRX de una zeolita patrón.

II.B.6.- Estudio Ciclovoltamperométrico:

Como ya se ha indicado una de las características básicas de los compuestos modelo de los molibdoenzimas es la de presentar formas monómeras estables de Mo(VI), (V) y (IV). Es evidente por tanto, que la electroquímica de los compuestos de coordinación del molibdeno posee un particular interés en la modelización de sus biocatalizadores. En particular la Ciclovoltaperometría o Voltamperometría Cíclica viene siendo ampliamente utilizada, por cuanto es una técnica relativamente sencilla y rápida y, como aspecto esencial, permite un estudio de especies intermedias, estables en tiempos relativamente cortos, lo que puede aportar información de interés para la deducción de los mecanismos de reacción.

Dentro del campo electroquímico, se han citado dos requisitos a cumplir por los compuestos modelo de molibdeno (VI). Por una parte, el de poseer bajos potenciales de reducción y por otra, la accesibilidad de los estados de oxidación (VI), (V) y (IV) que requiere que los potenciales de reducción de los pares Mo(VI)/Mo(V) y Mo(V)/Mo(IV) no se encuentren muy separados.

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo en una celda de tres electrodos, con enclaves para la entrada y salida de gases. Como electrodos de trabajo se utilizaron un electrodo Metrohm AGCH 9100 de gota colgante de mercurio ($A= 0.014 \text{ cm}^2$), electrodos discoidales de oro ($A= 0.018 \text{ cm}^2$), carbono vitrificado ($A= 0.071 \text{ cm}^2$) y platino ($A= 0.11 \text{ cm}^2$) y electrodos modificados de pasta de carbono (modified carbon-paste electrodes, MCPE). Estos últimos fueron preparados por mezclado de polvo de grafito (30 mg) y la muestra (30 mg) previamente pulverizada,⁽¹⁶³⁾ utilizando aceite de nujol como compactante y un electrodo de carbón vitrificado como soporte. Como electrodo de referencia se utilizó en todos los casos un Electrodo de Calomelanos Saturado (ECS). Para las experiencias en metanol y DMF se intercaló un depósito con disolvente y sal de fondo, separado mediante

una placa porosa de la disolución problema. Como electrodo auxiliar se empleó, en todos los casos, un alambre de platino.

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando un generador de funciones Newtronics 200P, conectado a un potencióstato de resistencia interna $1\text{K}\Omega$ y a un registro electromecánico Riker-denshi F-35. Las experiencias ciclovolтамperométricas se efectuaron a velocidades de barrido comprendidas entre 0.05 y 0.5 V/s.

II.B.7.- Espectroscopía Infrarroja:

En el estudio de sólidos inorgánicos una técnica importante es la Espectroscopía Infrarroja (IR). Su empleo está muy generalizado en el estudio estructural de materiales ya que el número, posición e intensidad de las bandas están relacionadas, respectivamente, con la estructura, fortaleza de enlace y número de especies activas en IR.

Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 710, mediante la técnica convencional de dilución en KBr (el cual había sido previamente sometido a una temperatura de 350°C durante 15 horas) y posterior formación de una pastilla transparente.

A continuación se detallan las bandas que han sido motivo de mayor interés en este trabajo, así como los antecedentes que existen en la bibliografía sobre la asignación de estas bandas.

i) Bandas del agua:

La banda más característica del agua aparece en la región de 1650 a 1600 cm^{-1} y es asignada a la vibración de deformación del grupo $\text{H-O-H}^{(164)}$ (1630 cm^{-1} para el agua líquida). Además presenta las bandas de los modos de tensión en el rango $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (3450 cm^{-1} en el agua líquida). Estas bandas generalmente solapan fuertemente con las bandas de hidroxilo haciendo prácticamente imposible distinguirlas.

ii) Bandas del anión nitrato:

El ion nitrato presenta una simetría D_{3h} , lo cual conlleva cuatro modos fundamentales de vibración, de los cuales uno es sólo activo en Raman ($\nu_1 = 1068 \text{ cm}^{-1}$, asignado a la tensión simétrica (A'_1)), otro es sólo activo en IR ($\nu_2 = 837 \text{ cm}^{-1}$, debido a la deformación fuera del plano (A''_2)) y los otros dos ($\nu_3 = 1380\text{-}1385 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con la tensión asimétrica (E) y $\nu_4 = 726 \text{ cm}^{-1}$ asignable a la deformación en el plano (E)) son activos tanto en Raman como en IR.⁽¹⁶⁵⁾

De los cuatro modos fundamentales de vibración, normalmente, sólo dos (ν_2 y ν_3) dan lugar a bandas de suficiente intensidad para poder servir de identificación del grupo nitrato.⁽¹⁶⁶⁾

iii) Bandas de red:

La asignación de las bandas de red a modos de vibración de grupos puntuales no es correcta, ya que la red vibra como una entidad única, por tanto, la asignación debe hacerse atendiendo al grupo espacial de simetría al que pertenezca el sólido estudiado. Este tipo de estudios es extremadamente laborioso y en sólidos de baja simetría los resultados no son fácilmente interpretables debido al elevado número de bandas teóricas que se obtienen. Todo esto hace que los estudios de las bandas asignadas a vibraciones de la red se basen en correlaciones empíricas.

A pesar de no ser conceptualmente rigurosa se puede hacer una clasificación de los rangos de frecuencias en los que aparecen las bandas de red:

i) Vibraciones Al-O: $600\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$.

ii) Vibraciones Zn-O: $377\text{-}575 \text{ cm}^{-1}$.

Se puede diferenciar el Al coordinado octaédricamente del Al tetraédrico, apareciendo el primero alrededor de 680 cm^{-1} y el segundo a 850 cm^{-1} .⁽¹⁶⁷⁾

iv) Bandas de grupo carboxilato:

Este grupo posee dos bandas intensas, una en la zona de $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ asignable a la tensión simétrica y otra en la zona de $1250\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ debida a la tensión asimétrica, que son definitivas en su caracterización.⁽¹⁶⁸⁾ Estas bandas

cuando el grupo carboxilato está coordinando al metal se desplazan, de forma que la correspondiente a la vibración de tensión simétrica aparece a menor frecuencia que cuando el grupo carboxilato está libre y con la banda de tensión asimétrica sucede lo contrario, es decir, se desplaza hacia frecuencias mayores.

v) Banda correspondiente al enlace C-S:

En el caso que nos ocupa esta debe ser una de las bandas definitivas porque nos permitirá distinguir entre el ácido bencílico y el ácido tiobencílico, pero sobre todo nos dará información sobre si el ligando se coordina al Mo a través del grupo tiolato. La banda correspondiente al enlace C-S aparece en la zona entre 650-700 cm^{-1} , desplazándose hacia frecuencias mayores cuando el grupo tiolato coordina al Mo, lo cual es aprovechado para caracterizar estos complejos.

vi) Bandas de Mo-S:

Complementarias de la banda anteriormente descrita deben ser en estos complejos, las bandas correspondientes al enlace Mo-S. Estas dos bandas aparecen a 380 y 420 cm^{-1} y se asignan a la vibración del enlace Mo-S^(169,170).

vii) Bandas de Mo=O_{terminal}:

Estas son sin duda las bandas más importantes en un complejo de Mo(VI) con estructura *cis*-dioxo. Su presencia es asignable a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del grupo *cis*-dioxo Molibdeno. Estas bandas suelen aparecer como un doblete centrado en 900 cm^{-1} .

II.B.8.- Análisis Térmico:

Por análisis térmico se entiende el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD), es decir, variación del peso de la muestra y estudio de la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a temperatura programada.

Los análisis térmicos se realizaron en un equipo NETZSCH STA 409 EP entre 25 y 800°C utilizando 20 mg de muestra, caolín calcinado como referencia y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En todos los experimentos se empleó un flujo de aire de 6 l/hr.

II.B.9.- Análisis Elemental:

La determinación de los metales (Al, Zn, Na y Mo) se efectuó por espectroscopía de absorción atómica en un equipo Varian modelo SpectrAA-10 plus. La preparación de las muestras se hizo por disgregación de pequeñas cantidades. En el caso de hidrotalcitas la disgregación se llevó a cabo con una disolución de 2 ml de HCl y 2 ml de HNO₃ concentrados, a 40°C, en botes de polipropileno herméticamente cerrados y durante 24 hr y posterior dilución con agua.

Para la disgregación de la zeolita sin complejo de molibdeno se calcinaron 40 mg de la muestra pretratada, a una temperatura de 950°C (transformando la zeolita en una mezcla de óxidos de sodio, aluminio y silicio) y se disgregaron en 4 ml de una mezcla 1:1 de HNO₃ y HF, analizándose por absorción atómica la cantidad de sodio y aluminio presentes en la zeolita. A partir este análisis se dedujo la cantidad de SiO₂ por diferencia entre la muestra pesada y los gramos de Na₂O y Al₂O₃ obtenidos del análisis. Con estos datos se estableció la relación Si/Al y los átomos de aluminio presentes en la muestra por celda unidad.

Para analizar la cantidad de molibdeno, una vez intercalado el complejo en el interior de la zeolita, se disgregó una muestra en 4 ml de una mezcla 1:1 de HNO₃ y HF (sin calcinar, para evitar la pérdida de molibdeno por sublimación del óxido), analizándose en este caso sólo el molibdeno. Para esta zeolita se consideró correcto el análisis de Si y Al realizado previamente a la intercalación del complejo de molibdeno, puesto que el procedimiento de síntesis del complejo en el interior de la zeolita no debe alterar su composición.

Los análisis elementales de C, N, H y S se llevaron a cabo en un analizador elemental Fisons modelo EA 1108 CHNS-O, sin preparación previa de la muestra, tomando sulfanilamida como estándar de referencia.

II.C.- ACTIVIDAD CATALÍTICA.

II.C.1.- Reacciones con $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$:

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces esféricos de 50 ml con dos bocas de forma que en una de ellas se montó un refrigerante y por la otra se pudieron tomar muestras. Por la parte superior de los refrigerantes se hizo circular el argón, cuando la reacción de trabajo fue la reducción de nitrobenzeno por el tiofenol, para evitar que hubiese oxígeno en el medio de reacción. Cuando la reacción fue la oxidación del tiofenol por el oxígeno por la parte superior de los refrigerantes se hizo circular oxígeno puro, para conseguir en el medio de reacción una presión parcial de oxígeno de una atmósfera. Los matraces esféricos se introdujeron dentro de un baño de silicona provisto de agitación y calefacción, para mantener constante la temperatura del medio de reacción.

Las muestras, tomadas de forma periódica, fueron filtradas para eliminar el catalizador y analizados los filtrados en un cromatógrafo de gases Varian 3400 CX, conectado a una estación de datos donde se registró y procesó las señales detectadas y desde donde se podía controlar también su funcionamiento. Este cromatógrafo tenía un detector de ionización de llama (FID), un inyector con posibilidad de trabajar en modo *split* (sólo una parte de la muestra inyectada en el cromatógrafo es analizada, la mayor parte es eliminada para no saturar el detector, este método se utiliza en muestras concentradas) o *splitless* (toda la muestra inyectada pasa por la columna y es analizada en el detector) y una columna capilar de 30 m de longitud, con una fase estacionaria al 5% en fenilmetilsilicona (DB-5).

De forma complementaria, y para poder identificar los productos que se formaron en las reacciones, se utilizó un cromatógrafo gases-masas, Fisons MD 800, equipado con una columna DB-5 de 60 m.

Para cuantificar la concentración de los reactantes se utilizó un patrón externo. El método concreto de trabajo consistió en sacar una parte alicuota de la reacción (aproximadamente 100 mg), filtrarla y pesarla. El proceso de filtración es importante por dos razones; en primer lugar se elimina el catalizador con lo cual se evita que continúe la reacción en el interior del inyector, donde la temperatura es de 300°C; en segundo lugar,

porque conserva limpio el cromatógrafo, hay que tener en cuenta que la hidrotalcita al no volatilizarse a la temperatura de trabajo del inyector, se acumularía en éste. Sobre una cantidad de filtrado, de peso conocido, se añadió una cantidad de patrón externo perfectamente conocida y se inyectó la mezcla en el cromatógrafo.

Para la reacción del tiofenol con el nitrobenceno, el patrón externo fue el etilbenceno, del cual se añadía un microlitro a la mezcla de reacción una vez filtrada y pesada; para la reacción entre el tiofenol y el dióxígeno el patrón externo utilizado fue el nitrobenceno.

II.C.2.- Reacciones de $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ en fase homogénea:

El estudio de la reactividad del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ en fase homogénea frente a tioles y su reoxidación con dióxígeno, se efectuó utilizando la variación con el tiempo de la absorbancia en el espectro UV-Vis, la caracterización de las especies de Mo(V) por EPR y puntualmente la cromatografía de gases para cuantificar la concentración de los substratos.

Las experiencias seguidas por espectroscopía UV-Vis se planteaban en exceso de tiol, para poder realizar varios ciclos redox. Cuando se observaba que había desaparecido la banda correspondiente al Mo(VI), apareciendo en su lugar las bandas características de las especies de Mo(V), se inyectaba oxígeno, para conseguir devolver el sistema a su especie inicial. Posteriormente, cuando todo el sistema estaba como Mo(VI), se purgaban las cubetas para eliminar el oxígeno sobrante y permitir que, con el exceso de tiol, el sistema llegara de nuevo a Mo(V). Siguiendo este procedimiento se llevaron a cabo varias pruebas en las que se fue variando el disolvente, el reductor y por último la disponibilidad de protones en el medio de reacción, utilizando para ello diferentes sistemas ácido/base.

Todos estos experimentos se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, marca Perkin-Elmer modelo Lambda2, midiendo en la zona entre 270-650 nm. Se utilizaron cubetas de cuarzo con un volumen de 3.5 cc y un centímetro de paso de luz, que podían cerrarse con un septum, para garantizar el aislamiento del sistema. Como referencia

se utilizó siempre una cubeta con la misma composición que la cubeta de medida, a excepción sólo del complejo de molibdeno.

Para poder comparar los resultados obtenidos por UV-Vis y EPR se intentó realizar experiencias comparables, aunque fue inevitable introducir algunas diferencias dadas las características de ambas técnicas.

Una vez establecidas las mejores condiciones para conseguir que el sistema fuera reversible se llevó a cabo un experimento en el que se encontraban presentes de forma simultánea el reductor (tiofenol) y el oxidante (dioxígeno). El curso de la reacción fue seguido por cromatografía de gases, ante la imposibilidad de observar las distintas especies de molibdeno, dado que en estas condiciones el sistema estaba casi en su totalidad como Mo(VI), al ser mucho más rápida la reacción de reoxidación que la de reducción

Estos experimentos, al igual como los realizados en fase heterogénea, se llevaron a cabo en matraces esféricos de dos bocas, pudiendo disponer de una boca para tomamuestras y colocar un refrigerante en la otra. El sistema fue mantenido en atmósfera de oxígeno, haciendo circular una corriente de dioxígeno puro por la parte superior del refrigerante. Para conseguir homogeneizar la temperatura durante todo el experimento se utilizó un baño de silicona. Periódicamente se tomaron muestras a las que se añadía una cantidad conocida de patrón y se inyectaban al cromatógrafo de gases Varian 3400 CX anteriormente descrito.

Los disolventes utilizados en las experiencias de UV-Vis y EPR fueron previamente tratados para eliminar el oxígeno que pudieran llevar disuelto.

**III.- CAPACIDAD CATALÍTICA DEL
COMPLEJO $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$
EN FASE HOMOGÉNEA.**

III.A.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

Los enzimas del tipo oxidasa o hidroxilasa catalizan la oxidación de un substrato utilizando generalmente dióxígeno como aceptor de átomos de hidrógeno y electrones, que de esta forma se reduce a agua o peróxido de hidrógeno (tabla 1). Algunas de estas reacciones como por ejemplo:



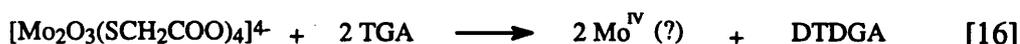
son relativamente fáciles de efectuar. En el caso concreto de un tiol aromático, esta reacción transcurre en medio básico, sin necesidad de catalizadores. En otras condiciones de pH o con substratos más difíciles de oxidar que un tiol, se necesita la utilización de catalizadores los cuales actúan como fuente o sumidero de electrones dependiendo del estado de oxidación del metal.

Existen unos pocos complejos *cis*-dioxomolibdeno (VI), $[MoO_2]^{2+}$, que presentan esta propiedad, siendo la característica común de todos ellos la de poseer un entorno de coordinación con al menos un átomo de azufre perteneciente a los ligandos. De una forma simple, se puede decir que la coordinación del azufre supone una marcada desestabilización del $[Mo^{VI}O_2]^{2+}$ frente a reductores y una estabilización de los estados de oxidación (V) y (IV) del molibdeno, lo que se refleja en una disminución del potencial de los pares Mo(VI)/Mo(V) y Mo(V)/Mo(IV).

De entre los ligandos sulfurados importantes, por dar especies complejas bien caracterizadas y con marcada relevancia en relación con los enzimas de molibdeno, podemos destacar: mono y ditioles, amino tioles, bases de Schiff, ditiocarbamatos y α -tioácidos carboxílicos.

El primer trabajo que describe la capacidad de un dioxo complejo de Mo(VI) para oxidar a un tiol alifático data de 1970.⁽¹⁷¹⁾ En él se analiza la reacción entre un complejo de Mo(VI)-tioglicólico (TGA), de estequiometría 1:2 (no caracterizado estructuralmente), y su

propio ligando dando el correspondiente disulfuro. Un estudio espectrofotométrico permitió a estos autores proponer el siguiente esquema de reactividad (Ecs. [13-16]):



Recientemente, en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de València,⁽¹⁷²⁾ se ha comprobado que la reducción del complejo $[\text{MoO}_2(\text{SCH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$ por su propio ligando libre, ácido tioglicólico, da lugar a una mezcla de especies dímeras, $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCH}_2\text{CO}_2)_4]^{4-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCH}_2\text{CO}_2)_3]^{2-}$, con una proporción 1:5 entre ellas. El aislamiento de la especie mayoritaria permitió resolver su estructura por difracción de Rayos X y comprobar la versatilidad del ligando ácido tioglicólico así como la facilidad de los complejos de Mo(V) para dar lugar a especies dímeras. Además, sirvió para esclarecer que la estequiometría Mo/TGA de la especie mayoritaria es 2:3 y no 2:4 como se estableció en un principio.

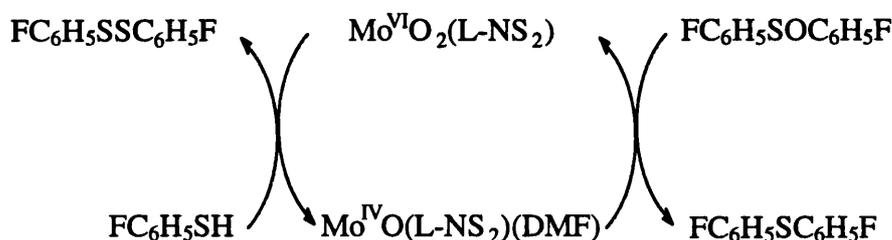
Este estudio del sistema Mo/TGA puede considerarse como un antecedente del que se abordará a continuación, utilizando el complejo *cis*-dioxo de Mo(VI) obtenido con el ácido tiobencílico, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SH})\text{COOH}$, y su importancia reside en que ambos ligandos deben dar un entorno de coordinación sobre el molibdeno muy semejante.

En el caso de los complejos *cis*-dioxomolibdeno (VI) con ligandos que aportan dos átomos de azufre como son tiocarbamatos^(102,173-178) y aminoditioles, L-NS_2 ⁽¹³²⁾ ($\text{L-NS}_2 = 2,6\text{-bis}(2,2\text{-difenil-2-mercaptoetil})\text{piridina}$), se ha propuesto un mecanismo totalmente diferente para la reacción con tiol. El carácter neutro de ambas especies sólo permite su disolución en disolventes apolares, donde reaccionan con arenotioles dando una especie reducida no caracterizada, presumiblemente de Mo(IV): $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, $\text{MoO}(\text{L-NS}_2)$.

Esta última suposición se apoya fundamentalmente en el hecho de que en presencia de sulfóxidos, por ejemplo DMSO, la reacción es catalítica, (Ec. [17]).

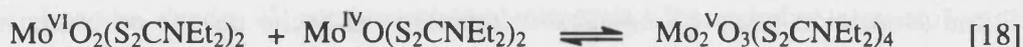


Está bien establecida⁽¹⁷⁹⁻¹⁸²⁾ la capacidad que tienen algunos complejos de Mo(IV) para reducir óxidos de amina, sulfóxidos, nitratos, etc., dando especies *cis*-dioxo de Mo(VI) mediante una reacción que se supone de transferencia de átomos de oxígeno. Esta propiedad permite suponer que en presencia del complejo $MoO_2(L-NS_2)$, la reacción anterior transcurre mediante el siguiente ciclo catalítico.



Este esquema de actividad catalítica se fundamenta en los siguientes hechos experimentales: i) La presencia de grupos fenilo en el ligando impide posibles reacciones de comproporción y/o dimerización. ii) No existen reacciones de oxidación de especies de Mo(V) mediante sulfóxidos. iii) El curso espectrofotométrico de la reacción entre el $MoO_2(L-NS_2)$ y el tiol muestra únicamente la aparición de bandas asignadas a la especie de Mo(IV), $MoO(L-NS_2)$, (fig. 18).

Un ciclo catalítico similar se propone para el complejo con ligando ditiocarbamato,⁽¹⁸⁰⁾ si bien en este caso, dado que no existen efectos estéricos para impedir la reacción de dimerización (Ec. [18]), el curso cinético de la reacción de oxidación del tiol resulta mucho más complicado.



$$K_{\text{eq}} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ M (en 1,2 dicloroetano)}$$

Con todo ello, hay que remarcar que en el caso de complejos con ligandos ditiocarbamatos, la reacción de dimerización es un equilibrio reversible que no rompe el ciclo catalítico indicado, pero disminuye la velocidad de oxidación de tiol. En otros casos, como con el complejo $[\text{MoO}_2(\text{SCH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ anteriormente descrito, la reacción no transcurre con carácter catalítico, lo que presumiblemente se debe a la irreversibilidad de la reacción de dimerización.

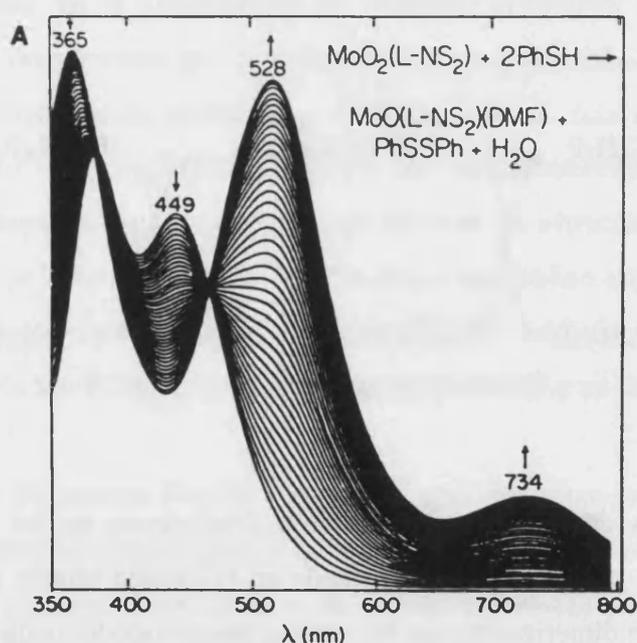


Figura 18.- Reducción de $\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)$ (17.5 mM) por PhSH (42 mM) en DMF a 25°C. La reacción fue seguida durante un periodo de 57 h.⁽¹⁸³⁾

En 1982 Zubieta, Spence y col.^(122,123) prepararon una serie de complejos *cis*-dioxo de Mo(VI) con ligandos tetradentados aminotiolato del tipo $\text{L}^2\text{-N}_2\text{S}_2 = (\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})^{2-}$, cuya reducción con tioles (PhSH) conduce

a la obtención de las especies dímeras de Mo(V), $Mo^V_2O_3(L^2-N_2S_2)_2$ y $H_2Mo^V_2O_4(L^2-N_2S_2)_2$. Por otra parte, la reducción electroquímica de $Mo^{VI}O_2(L^2-N_2S_2)$, en condiciones estrictamente anhidras, conduce a $[Mo^VO_2(L^2-N_2S_2)]^-$ (fig. 19), mientras que medidas coulombimétricas a temperatura ambiente en THF anhidro indican la formación de la especie $Mo^{IV}O(L^2-N_2S_2)$, a través de la intermedia $[Mo^VO(L^2-N_2S_2)]^+$, caracterizada al igual que la especie *cis*-dioxo por EPR.

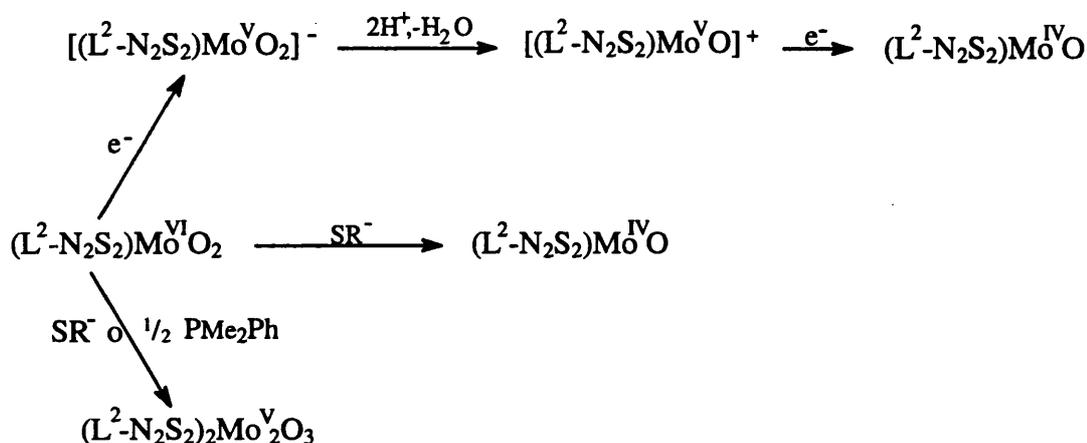


Figura 19.- Esquema de reacción del $MoO_2(L^2-N_2S_2)$ propuesto por Zubietta y col.

Posteriormente, en 1987 Spence, Wedd y col.^(128,184-187) estudiaron las propiedades electroquímicas y la reactividad frente a bisulfuro amónico del complejo $MoO_2(L^1-N_2S_2)$, $L^1-N_2S_2 = (SC_6H_4N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)C_6H_4S)^{2-}$. La reactividad observada destaca por la formación de una especie *cis*-dioxo de Mo(V) en equilibrio pH-dependiente con otra especie de Mo(V) mono-oxo, cuya formación transcurre a través de una especie oxo-hidroxo. Así, en CH_3CN , DMF o THF la reducción electroquímica de $Mo^{VI}O_2(L^1-N_2S_2)$ es reversible en todas las temperaturas investigadas. El complejo formado en condiciones anhidras exhibe una señal de EPR rómbica, muy ancha y anisotrópica, con un valor de $\langle g \rangle$ pequeño y un valor elevado de $\langle A \rangle$, siendo caracterizada como $[Mo^VO_2(L^1-N_2S_2)]^-$. A temperatura ambiente, la presencia de ácido, agua o cloruros induce la formación de especies de Mo(V) con un solo grupo oxo, $[Mo^VO(L^1-N_2S_2)]^+$, pero a $-42^\circ C$ se consigue

estabilizar la especie $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})(\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2)$ (fig. 20). Esta especie de Mo(V) oxo-hidroxo no ha sido aislada ni determinada su estructura, pero sí la de la especie derivada $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OSiMe}_3)(\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2)$, que se forma por la transferencia de uno de los grupos Me_3Si desde el $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ hasta uno de los grupos oxo terminales del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2)$, tras su reducción a Mo(V) por el propio sulfuro (Ec. [19]). La reacción de $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2)$ con un exceso de SH^- da lugar a la formación de $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2)]^-$.

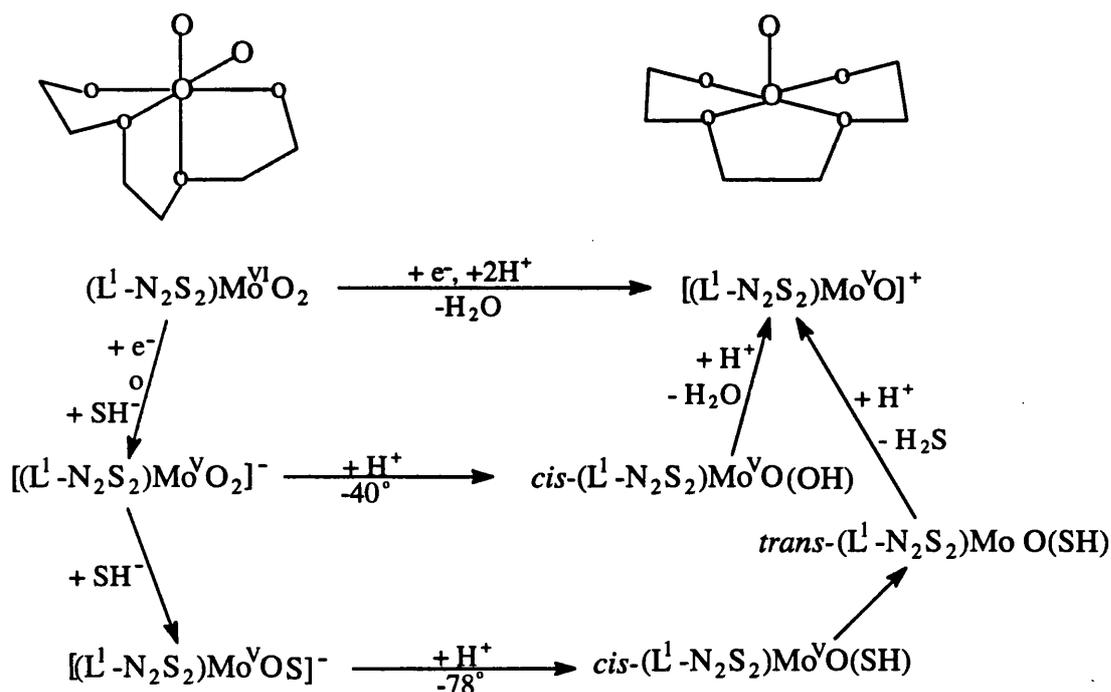


Figura 20.- Esquema de reacción para el $\text{MoO}_2(\text{L}^1\text{-N}_2\text{S}_2)$ propuesto por Spence, Wedd y col.

Recientes investigaciones,⁽¹³⁰⁾ han demostrado que los complejos con ligandos trispirazoliborato exhiben una química similar a la observada para los complejos con ligandos $\text{L-N}_2\text{S}_2$, generando especies de Mo(V) de gran interés. El complejo más

importante de esta serie, $(L-N_3)MoO_2(SPh)$, $L-N_3$ = hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato, es capaz de reproducir algunos de los aspectos mecanísticos del enzima sulfito oxidasa, dando lugar tanto a reacciones de transferencia de átomos de oxígeno (OAT), como a reacciones de transferencia acoplada electrón-protón (CEPT).

Según se aprecia en la figura (21), el centro de molibdeno cataliza la transferencia de un átomo de oxígeno desde el Me_2SO hasta la PPh_3 , a través de una especie intermedia de Mo(IV), $(L-N_3)MoO(SPh)$, cuya existencia se postula en base a las evidencias aportadas por reacciones colaterales. Bajo determinadas condiciones, como por ejemplo presencia de agua, dicha especie de Mo(IV) es capaz de reaccionar con el complejo de Mo(VI) inicial para obtener la especie $(L-N_3)Mo^VO(OH)(SPh)$, la cual puede ser reoxidada hasta Mo(VI) por el dioxígeno.

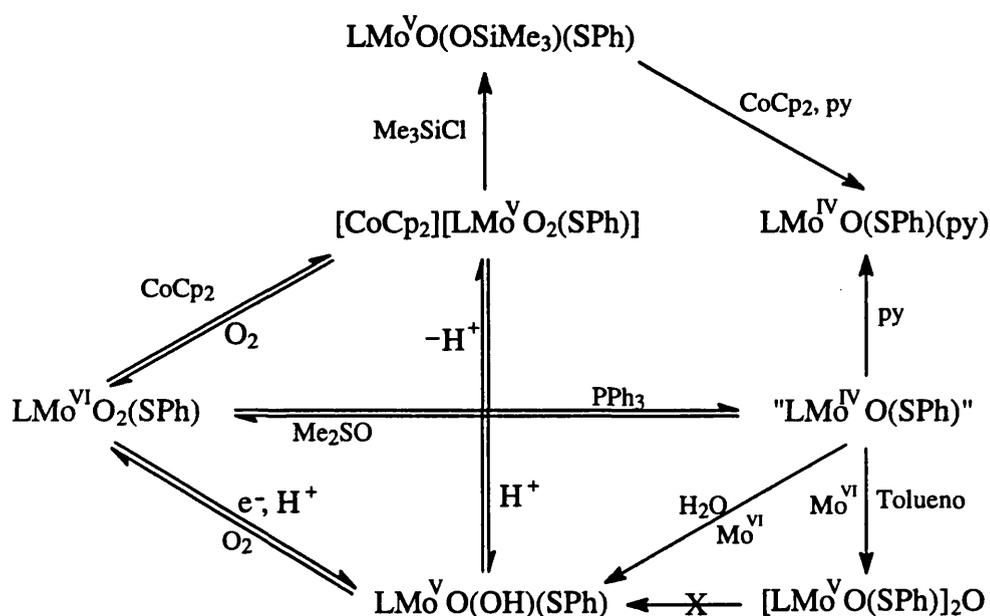


Figura 21.- Esquema reactivo propuesto por Enemark y col.⁽¹³⁰⁾ para el sistema $(L-N_3)MoO_2(SPh)$.

La especie de Mo(V) oxo-hidroxo puede obtenerse también por protonación de la especie dioxo de Mo(V), $[(L-N_3)MoO_2(SPh)]^-$, formada tras la reducción con cobaltoceno, $CoCp_2$, de la especie $(L-N_3)MoO_2(SPh)$. El aislamiento y posterior caracterización

estructural de las especies $[\text{CoCp}_2][(\text{L-N}_3)\text{MoO}_2(\text{SPh})]$ y $(\text{L-N}_3)\text{MoO}(\text{OSiMe}_3)(\text{SPh})$ sustentan firmemente en su conjunto el esquema de reactividad propuesto.

De todo lo anteriormente comentado se deduce que: i) La reacción de dimerización, indicada al hablar de los complejos con el ligando ácido tioglicólico, los ligandos tipo ditiocarbamatos y algunos ligandos aminotiolato, es de naturaleza general. ii) En la mayoría de los casos, dicha dimerización acarrea la imposibilidad de obtener ciclos catalíticos dado su carácter irreversible.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, parece evidente que además de átomos de azufre coordinados al molibdeno, la presencia de grupos voluminosos sobre el ligando puede ser un requisito indispensable para conseguir sistemas catalíticos estables, con altas velocidades de reacción capaces de imitar a los sistemas enzimáticos. En estos últimos, es evidente que el papel estérico del ligando lo desempeña la cadena proteica, que determina una gran separación entre los centros activos de molibdeno que existen en el enzima.

Los complejos descritos poseen características por las que podrían ser considerados modelos elaborados de reactividad de los enzimas naturales, sin embargo en todos los casos existen discrepancias claras con el comportamiento observado en los sistemas enzimáticos.

La obtención previa en nuestro laboratorio del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, de reconocido interés potencial como modelo de reactividad enzimática,⁽¹³⁷⁾ constituye el punto de partida de la presente Tesis Doctoral.

A diferencia de los complejos que se han comentado, esta especie tiene carácter aniónico, siendo además la primera con un entorno de coordinación $\text{MoO}_2(\text{SO})_2$, caracterizada mediante difracción de Rayos X (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ y dimensiones de la celda unidad $a= 8.190$, $b= 14.367$, $c= 24.816 \text{ \AA}$ y $\beta= 92.49^\circ$). En su estructura existen dos grupos carboxilato ocupando las posiciones *trans* a los dos grupos oxo terminales, que son además *cis* a ambos grupos tiolato (fig. 22).

Su interés potencial como un compuesto modelo se deduce fundamentalmente de los siguientes hechos experimentales: i) Solubilidad apreciable, debido a su carácter aniónico, en disolventes fisiológicos tales como el agua o el metanol. ii) Presencia de dos grupos tiolato en la esfera de coordinación del molibdeno. iii) Capacidad para reducir tanto tioles alifáticos como aromáticos. iv) Ausencia de reacciones de comproporción con

formación de dímeros, debido a los efectos estéricos que ejercen los cuatro anillos fenilo que existen sobre los ligandos. v) Capacidad para formar especies estables de Mo(V) que pueden ser, a su vez, reducidas mediante interacción con un tiol y en determinadas condiciones de pH, dando una especie de Mo(IV). vi) Potencialidad para actuar como agente de oxo transferencia frente a otros substratos, tales como fosfinas orgánicas, lo que origina una especie reducida de Mo(IV). vii) Carácter reversible de esta reducción, debido a la fácil reoxidación de la especie de Mo(IV) con dióxígeno, dando la especie *cis*-dioxo de Mo(VI). viii) Carácter reversible de la oxidación electroquímica $\text{Mo(IV)} \rightarrow \text{Mo(V)}$.

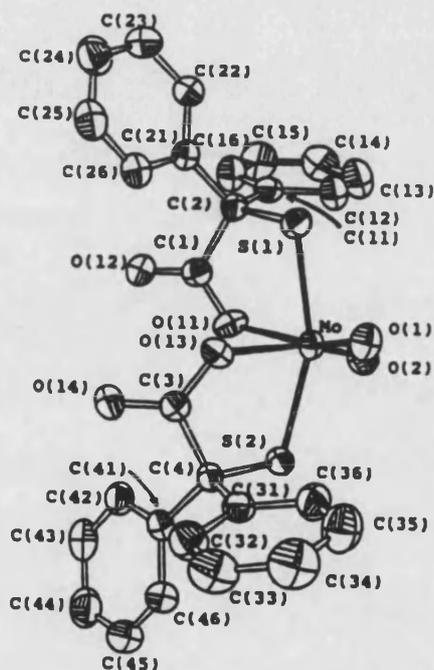


Figura 22.- Diagrama ORTEP del anión complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$.

De entre todas estas propiedades, merece la pena destacar la reducción mediante tioles, para dar una especie estable de Mo(V). Dicha especie ha sido aislada y caracterizada estructuralmente mediante difracción de Rayos X (grupo espacial $P2_1/m$, $a = 9.567$, $b = 24.077$, $c = 10.419 \text{ \AA}$, $\beta = 114.95^\circ$) (fig. 23).

Se registró también, el espectro EPR de una disolución metanólica de la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(V), obteniendo una señal con valores de $\langle g \rangle = 1.978$

y $\langle A \rangle = 38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mientras que en disolventes apolares (THF o Cl_3CH) estos valores fueron $\langle g \rangle = 1.985$ $\langle A \rangle = 36 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Se trata de una especie mono-oxo, con estructura de pirámide de base cuadrada, donde el grupo oxo ocupa la posición apical y los dos grupos tiolatos y carboxilatos la base de la pirámide.

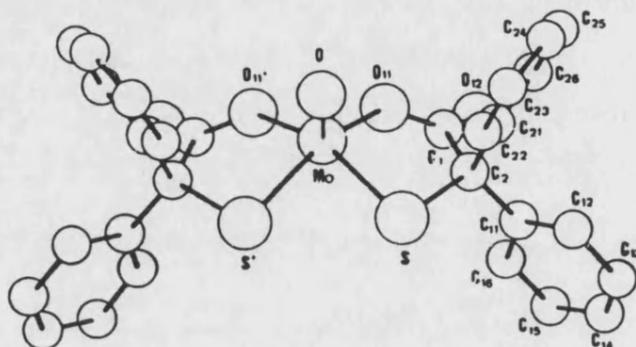


Figura 23.- Estructura de Rayos X del anión complejo $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^-$.

Ningún otro complejo *cis*-dioxo anteriormente estudiado presenta este comportamiento, puesto que en el caso del complejo $\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)$ o los complejos con los ligandos ditiocarbamato, su reducción origina un complejo de Mo(IV). Una posible explicación sería que la formación de esta especie de Mo(V) requiere la presencia de protones en el medio (Ec. [20]) y esta circunstancia no se da en el caso de la reducción de los complejos de Mo(VI) mencionados.



Por último, llama poderosamente la atención el hecho de que esta especie de Mo(V) no experimente una reducción a Mo(IV) en presencia de tioles si no existe en la disolución una base. Así, si se neutraliza total o parcialmente el ácido tiobencílico libre que actúa como reductor, se observa que el complejo de Mo(V) formado puede seguir reaccionando y dar un complejo de Mo(IV) trisquelato, $[\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3]^{2-}$, donde el grupo oxo terminal es reemplazado por otro ligando tiobencilato (fig. 24).

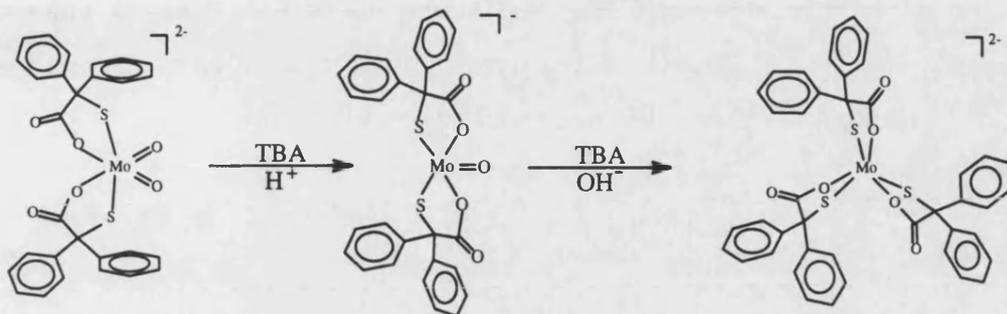


Figura 24.- Esquema de reacción del anión complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ con el ácido tiobencílico (TBA).

Esta especie de Mo(IV) cristaliza como una sal mixta de sodio y tetrabutilamonio y su estructura fue resuelta por difracción de Rayos X sobre monocristal (grupo espacial $Pbca$, $a = 19.369$, $b = 25.175$, $c = 24.273$ Å).

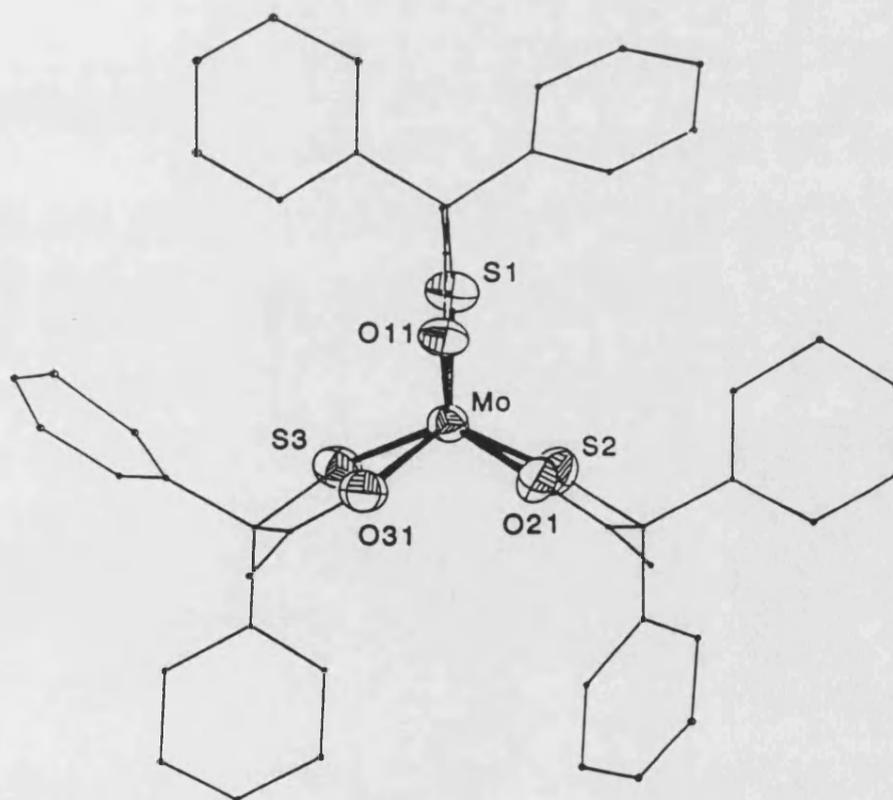


Figura 25.- Diagrama ORTEP del anión complejo $[\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3]^{2-}$.

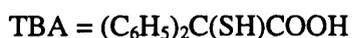
En esta especie se observa (fig. 25) que el molibdeno tiene un entorno de coordinación $\text{Mo}(\text{S}_3\text{O}_3)$, según una distribución de prisma trigonal, en el que una base la forman los tres átomos de oxígeno y la otra los tres átomos de azufre.

III.B.- OXIDACIONES CATALÍTICAS DE TIOLES MEDIANTE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO.

Dado que el comportamiento del complejo de molibdeno (VI) con el ácido tiobencílico parecía ser un tanto peculiar, se decidió efectuar un estudio más profundo de su reactividad, haciendo mención especial en las reacciones de reoxidación y teniendo en cuenta que la especie obtenida tras la reducción es un complejo de Mo(V). Este hecho impedía la utilización de oxidantes habituales como dialquilsulfóxidos o N-óxidos y obligaba a la utilización de oxidantes del tipo nitrato, nitrito, dióxígeno, etc., que permiten oxidaciones basadas en procesos monoeléctricos. En concreto, se eligió oxígeno molecular como oxidante, dada la importancia de este sustrato en las reacciones que llevan a cabo los molibdoenzimas. En estos sistemas, como ya se ha comentado, el oxígeno actúa como sumidero de los electrones y protones.

III.B.1.- Experimentos en espectroscopía UV-Vis.

El papel catalítico del complejo $[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ en la reacción de oxidación de un tiol alifático, tal como su propio ligando libre, el ácido tiobencílico, mediante oxígeno molecular se abordó por separado, estudiando las dos reacciones (Ecs. [21, 22]) que constituyen la totalidad del ciclo catalítico:



Dado que ambas especies de molibdeno poseen máximos de absorbancia en su espectro electrónico bien diferenciados, el curso de las dos reacciones se siguió mediante

espectroscopía UV-Vis. Se preparó una disolución metanólica desoxigenada de la sal de tetrabutilamonio del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, 1.4 mg en 3.5 ml de metanol ($3.5 \cdot 10^{-4}$ M), a la cual se adicionaron 7.5 mg de ácido tiobencílico (relación molar tiol/Mo = 25).

Inmediatamente después de mezclar los reactivos se observó como la banda que caracteriza a la especie *cis*-dioxo de Mo(VI), 370 nm, disminuía y aparecía otra nueva banda centrada en 505 nm, previamente asignada a la especie reducida de Mo(V), $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, (fig. 26).

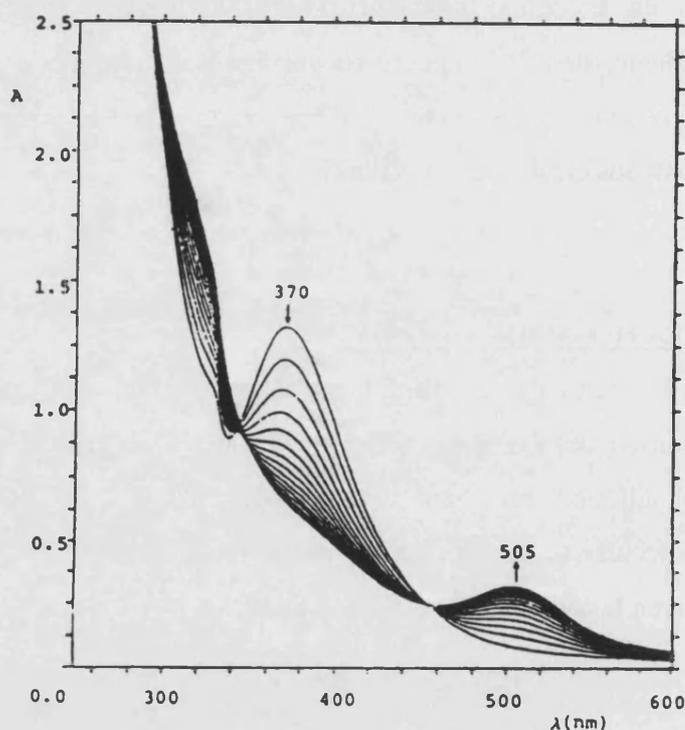


Figura 26.- Variación de la absorbancia durante la reacción del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ con el ácido tiobencílico. Los espectros fueron obtenidos con una velocidad de barrido de 120 nm min^{-1} .

La figura 26, muestra en primer lugar la presencia de dos puntos isobésticos a 345 y 455 nm. La existencia de puntos isobésticos se asocia generalmente a una transición directa entre las dos especies que intervienen en la reacción, sin embargo, no hay que

descartar la posibilidad de que existan más especies, en concentraciones bajas y en equilibrio con las observadas, puesto que esta posibilidad también proporcionaría puntos isobéuticos. En segundo lugar se aprecia que, dado que los espectros están tomados a intervalos de tiempo constantes de una hora, la velocidad de la reacción va disminuyendo paulatinamente. En base a esta observación y teniendo en cuenta que se trabajó en exceso de reductor, la primera posibilidad que se abordó fue considerar una cinética de primer orden, expresión (1).

$$\frac{d[Mo(V)]}{dt} = K_{obs} [Mo(V)] \quad (1)$$

$$\ln \frac{[Mo(V)]_t}{[Mo(V)]_0} = K_{obs} t \quad (2)$$

El ajuste de los datos experimentales a la expresión (2), permitió obtener una recta con un coeficiente de correlación aceptable ($r^2 = 0.998$), indicando que la reacción de reducción del complejo de Mo(VI) sigue una cinética de pseudo-primer orden (fig. 27). La pendiente de la recta ajustada proporcionó el valor de $K_{obs} = 6.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

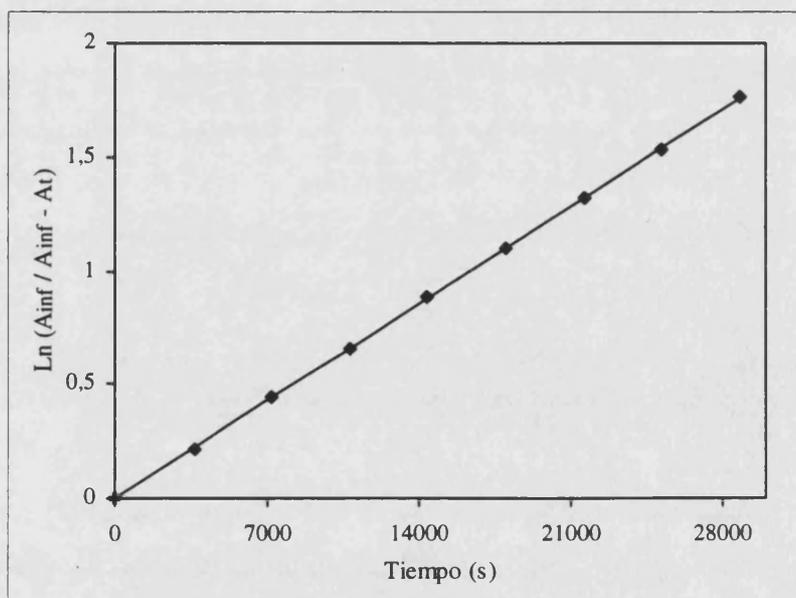


Figura 27.- Representación del $\ln (A_{\infty} / A_{\infty} - A_t)$ vs tiempo. Datos obtenidos a partir de los espectros de la figura 26, tomando la absorbancia a 505 nm.

Al cabo de un tiempo de aproximadamente 10 hr la reacción de reducción del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ se dio por finalizada, dado que la banda a 370 nm había desaparecido y la nueva a 505 nm no variaba en intensidad apreciablemente. Con objeto de estudiar la reversibilidad del sistema, utilizando oxígeno molecular como oxidante, se inyectó 1 ml de aire a la celda espectrofotométrica a través de un septum y después de una agitación vigorosa, se registró un nuevo espectro. Inmediatamente después de agitar se observó como desaparecía todo el color rojo-violeta característico del complejo de Mo(V), $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, y aparecía una disolución amarilla tenue atribuible al complejo de Mo(VI) inicialmente presente. Esta suposición se confirmó con la observación del espectro, donde volvió a observarse la banda a 370 nm, si bien su intensidad se había reducido a un valor inferior a la mitad del inicial.

Como conclusiones importantes de los experimentos llevados a cabo en medio ácido, seguidos espectrofotométricamente, se puede destacar: i) El ácido tiobencílico sólo es capaz de reducir el complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ a $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, sin que se observe una reducción posterior a Mo(IV). ii) La ley empírica de velocidad que se ha deducido, implica un primer orden respecto al complejo de molibdeno, permitiendo considerar un mecanismo de reducción directo que sólo implique el paso de Mo(VI) a Mo(V). iii) La existencia de otro mecanismo en el que se requiera la reducción inicial a una especie de Mo(IV), para dar la especie de Mo(V), $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, como producto de la reacción de comproporción con la inicial de Mo(VI), no parece por tanto evidente. iv) Como era de esperar, la reoxidación con dióxígeno es un proceso instantáneo que conlleva a su degradación, pero es muy importante la observación de que al menos una pequeña fracción es capaz de regenerar el complejo cis-dioxo de partida.

III.B.2.- Experimentos en Resonancia Paramagnética Electrónica.

En una celda plana para EPR se preparó una disolución del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ pesando 1 mg de la sal de tetrabutilamonio y añadiendo 0.1 ml de metanol desoxigenado ($8.8 \cdot 10^{-3}$ M). Sobre esta disolución se añadieron 2 mg de ácido tiobencílico, ligando libre, disueltos en 0.1 ml de metanol desoxigenado ($8.2 \cdot 10^{-2}$ M). Se

observa que rápidamente el color de la disolución empieza a evolucionar desde el amarillo del complejo de molibdeno (VI) hacia una coloración roja-violeta.

Un espectro representativo de esta disolución se muestra en la figura (28), donde es evidente que esta reacción origina dos especies de Mo(V) en muy distinta concentración. Cada una de estas especies viene caracterizada por el espectro isotrópico típico de una especie de Mo(V), donde existe una señal central debida al electrón desapareado sobre el núcleo de Mo(V) no magnético, ^{96}Mo ($I = 0$, 74,82 %), junto a otras seis señales que tienen su origen en el acoplamiento hiperfino del electrón desapareado con los núcleos magnéticos de ^{95}Mo ($I = 5/2$, 15,72 %) y ^{97}Mo ($I = 5/2$, 9,46 %). La simulación de los espectros con el programa P.E.S.T.WinSIM versión 0.96 permitió calcular los valores de $\langle g \rangle = 1.9784$ y 1.9737 y $\langle A \rangle = 36.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $34.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, para ambas especies de Mo(V).

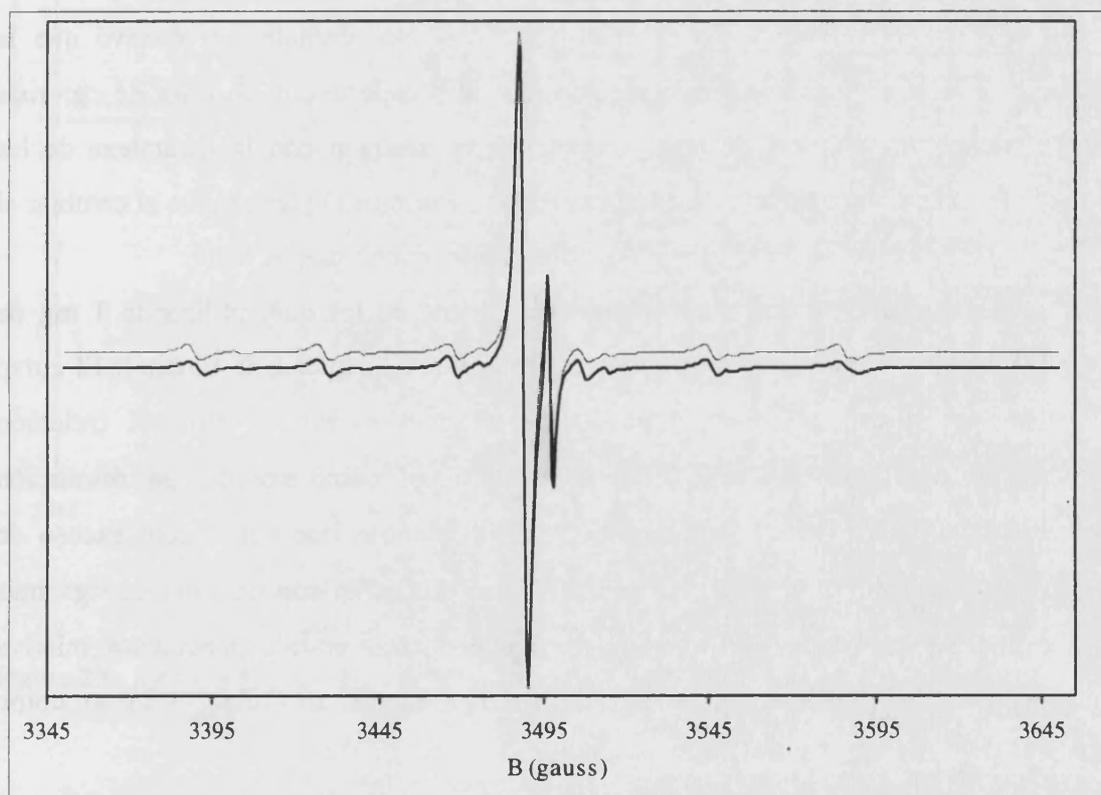


Figura 28.- Espectro EPR obtenido para la reducción del complejo $[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ en una disolución metanólica, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

Como aspectos más importantes observados en este experimento, se puede mencionar que ambas especies están presentes desde el inicio de la reacción y sus concentraciones, de acuerdo con los datos espectrofotométricos, aumentan con el tiempo hasta alcanzar un máximo a partir del cual no varían apreciablemente. En segundo lugar, su concentración relativa permanece constante a lo largo de todo el experimento, lo cual permitiría explicar la presencia de los puntos isobéticos observados espectrofotométricamente, al presuponer la existencia de un equilibrio de interconversión entre ambas especies.

Dada la sensibilidad de la técnica de EPR al entorno de coordinación del Mo, se plateó un estudio detallado de como afecta la naturaleza del reductor y del disolvente a los parámetros $\langle g \rangle$ y $\langle A \rangle$ de ambas especies y su concentración relativa, en un intento por obtener información que facilitara la asignación de las señales.

Utilizando metanol como disolvente, el cambio del ácido tiobencílico por tiofenol (manteniendo las cantidades y proporciones utilizadas) no afectó al curso cinético de la reacción ni a la naturaleza de las especies formadas. No obstante, se observó que la concentración relativa variaba ligeramente en favor de la especie con un valor de $\langle g \rangle$ más bajo. La enorme importancia de esta observación, en relación con la naturaleza de las especies formadas y su equilibrio de interconversión, se confirmó plenamente al cambiar el disolvente utilizado, metanol por tolueno, un disolvente mucho menos polar.

Se llevaron a cabo dos experimentos en tolueno en los que, utilizando 1 mg de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$, se varió la concentración inicial de tiofenol. El curso de la reacción mostró que cuando se utiliza un gran exceso de tiofenol (relación tiol/molibdeno ≈ 1000) aparecen dos señales, al igual como sucedía en disolución metanólica, con intensidades comparables (fig. 29); mientras que para ligero exceso de tiofenol (relación tiol/molibdeno ≈ 10) se observa sólo la señal con un valor de $\langle g \rangle$ más bajo (fig. 30). Se aprecia por tanto, una marcada dependencia en la concentración relativa de las especies con respecto a la relación tiol/molibdeno, al utilizar tolueno como disolvente.

Los valores de $\langle g \rangle = 1.9863$ y 1.9818 y $\langle A \rangle = 35.5 \cdot 10^{-4}$ y $35.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, obtenidos mediante simulación de los espectros experimentales, permiten afirmar que la señal con un valor de $\langle g \rangle$ más alto puede ser asignada a la especie

$[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, dado que sus parámetros son los mismos que los de la señal obtenida al disolver esta especie, previamente aislada y caracterizada, en tolueno. Por otra parte, dado que la concentración de la especie $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$ aumenta al utilizar una mayor concentración de tiofenol, se puede descartar la existencia de un equilibrio del tipo (Ec. [23]), para explicar la formación de una segunda especie de Mo(V).

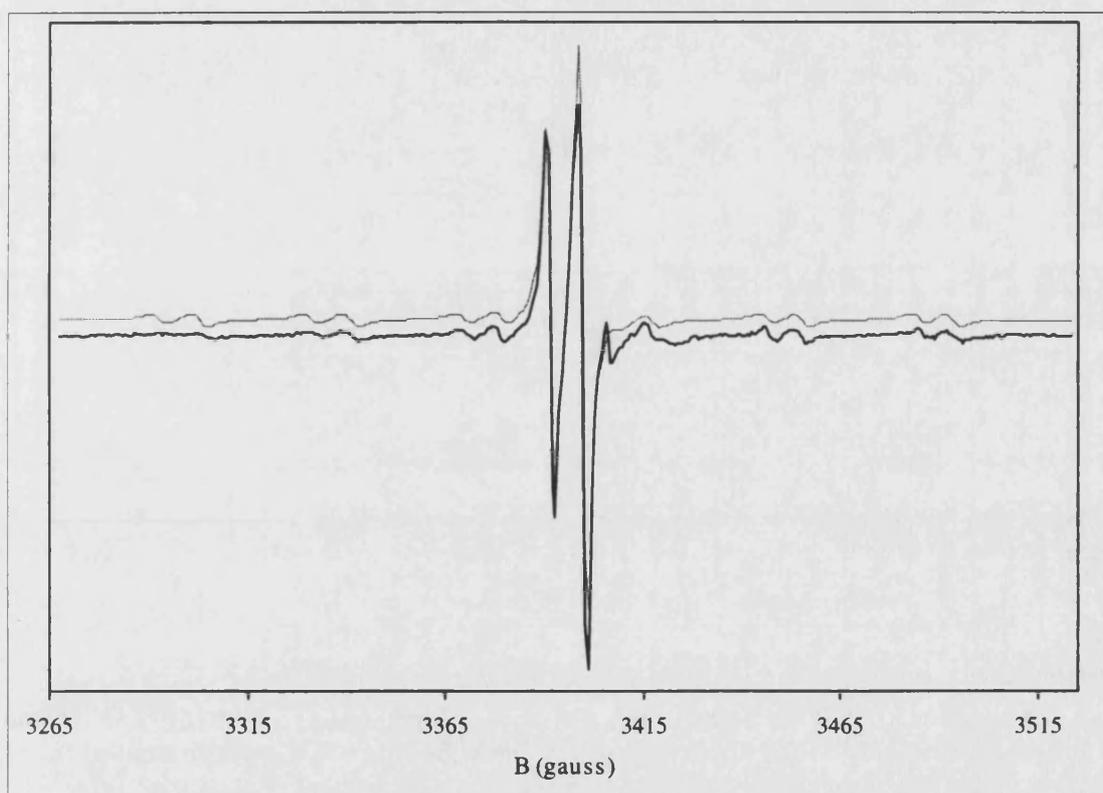


Figura 29.- Espectro EPR obtenido al reducir el complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ con un gran exceso de tiofenol en tolueno, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

Otro hecho relevante sobre la naturaleza de esta segunda especie lo constituye el papel que juega el disolvente a la hora de aumentar o disminuir su concentración. Para una

determinada relación $\text{PhSH}/\text{Mo} = 10$, el metanol disminuye su concentración mientras que el tolueno la hace aumentar. Este efecto, a parte de indicar que el metanol no tiene ningún papel coordinante que explique la interconversión entre ambas especies, muestra claramente la previsible importancia de los equilibrios de protonación y deshidratación inducidos por el tiol en exceso.

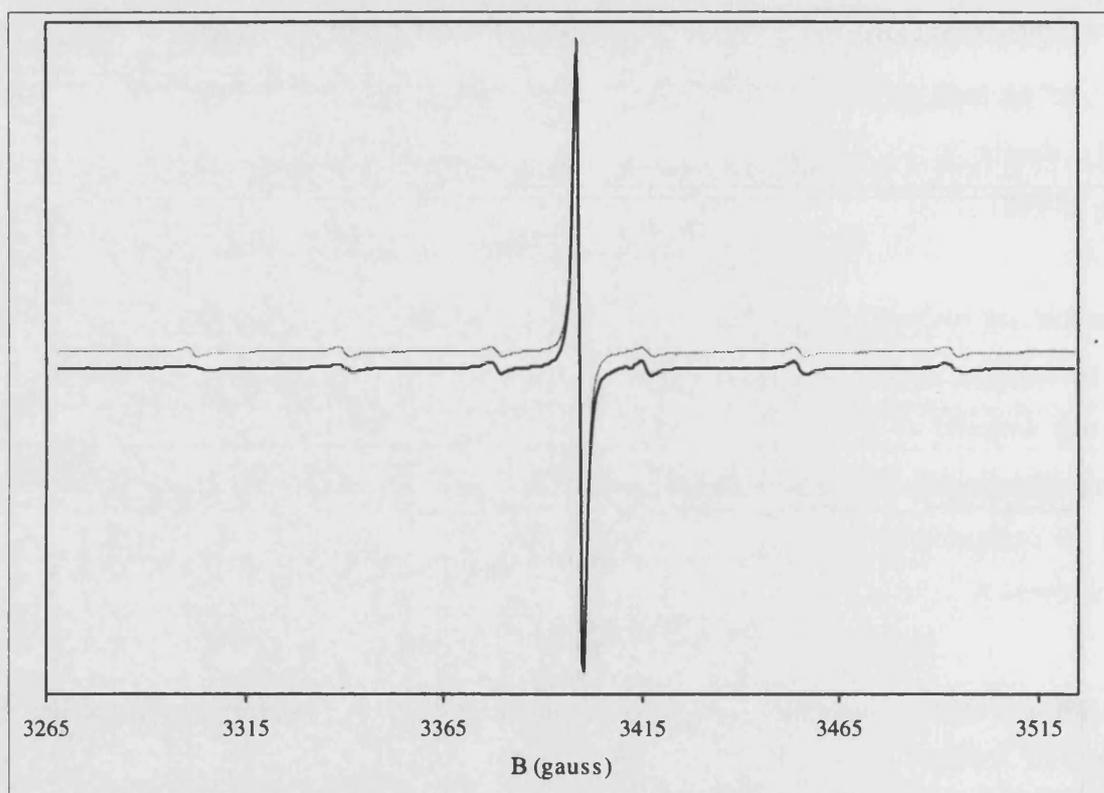


Figura 30.- Espectro EPR obtenido al reducir el complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ en tolueno con un ligero exceso de tiofenol, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

Como es norma general de los sistemas enzimáticos, las reacciones de transferencia electrónica pueden ir acopladas a reacciones de transferencia protónica, en donde el disolvente juega un papel fundamental. Así, se puede suponer que de acuerdo con los resultados espectrofotométricos, donde parece observarse que el complejo de Mo(VI) da directamente una especie de Mo(V) , el tiol interacciona con el complejo

$[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ cediendo un electrón y un protón, y formando una especie oxo-hidroxo de Mo(V) (Ec. [24]).



Tanto en metanol como en tolueno, el único compuesto presente con propiedades de ácido de Brønsted frente al complejo de Mo(V) formado es el tiol en exceso (Ec. [26]).



Esta reacción ácido-base de interconversión de las dos especies de Mo(V), puede ser un equilibrio cuya constante dependa de la naturaleza del disolvente. Como era de esperar, cuando más polar y solvatante sea el disolvente mayor será la acidez del tiol y más alta la constante del equilibrio. De esta forma se explica, el que la relación de concentración de las dos especies de Mo(V) no varíe durante un experimento, cuando existe exceso de tiol y que el equilibrio esté más desplazado hacia la formación de la especie $[MoO(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{-}$ en metanol que en tolueno. Así mismo, se entiende que esta relación venga también determinada por el exceso de tiofenol presente en el medio de reacción. De acuerdo con esta suposición, el equilibrio anterior, también puede desplazarse hacia la izquierda neutralizando total o parcialmente el tiol en exceso mediante la adición de una base de Brønsted.

Con este fin se realizó un experimento en tolueno donde, además de $(Bu_4N)_2[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ (1 mg) y tiofenol (10 equivalentes), se adicionó hidróxido de tetrabutilamonio (2.5 equivalentes). El espectro de EPR obtenido (fig. 31), permite confirmar que en estas condiciones no se forma la especie

$[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, apareciendo en cambio una nueva especie, con un valor de $\langle g \rangle$ inferior a los calculados para las dos especies hasta ahora descritas. Su espectro isótopo se distingue por la gran anchura que presentan todas las señales, lo cual es característico de especies dioxo-Mo(V).^(188,189) Los parámetros $\langle g \rangle = 1.9711$ y $\langle A \rangle = 37.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ se obtuvieron, al igual que en los casos anteriores a partir de los espectros simulados.

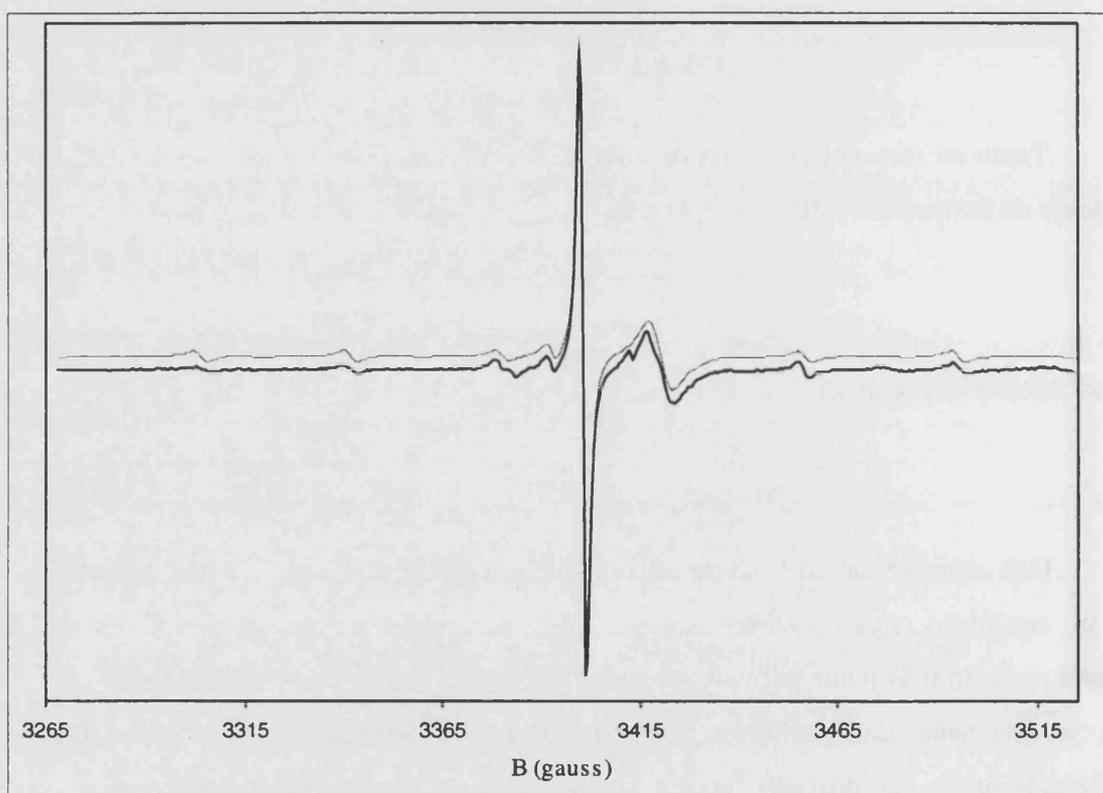
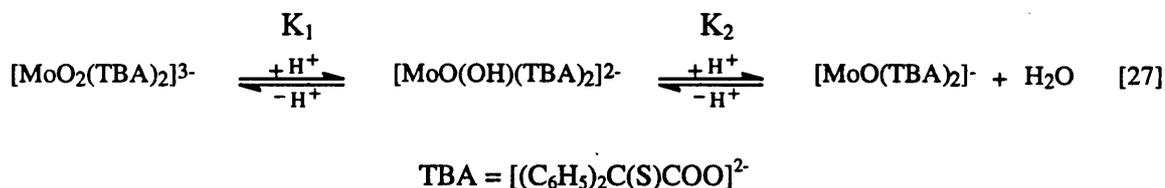


Figura 31.- Espectro EPR para la reducción de $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ con tiofenol parcialmente neutralizado en una disolución de tolueno, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

En la tabla 2, se muestran los valores de $\langle g \rangle$ y $\langle A \rangle$ de algunas especies mono-oxo, oxo-hidroxo y dioxo de Mo(V) caracterizadas en la bibliografía. Resulta evidente la disminución gradual de los valores de $\langle g \rangle$ en la secuencia $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH}) \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2$, así como también la mayor anchura de las señales de ésta última.

Con todos estos resultados podemos afirmar con seguridad que la reacción entre el complejo $[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ y un tiol origina tres especies distintas de Mo(V), cuya concentración relativa depende del valor de las constantes de los equilibrios ácido-base que se establecen con el tiol en exceso (Ec. [27]). Por primera vez además, se demuestra la capacidad de los tioles para efectuar esta reducción, dado que hasta ahora la formación de estas especies siempre ha sido descrita utilizando bisulfuro, cobaltoceno o una reducción electroquímica.⁽¹²⁸⁾



	<g>	<A> · 10 ⁻⁴ (cm ⁻¹)	W _{1/2} . (G)
[LMoO ₂ (S ₂ PPr ₂)] ⁻	1.921	61.8	24
[LMoO ₂ (S ₂ PPh ₂)] ⁻	1.919	63.1	25
[LMoO ₂ (SPh)] ⁻	1.920	41.4	20
[(L-N ₂ S ₂)MoO ₂] ⁻	1.904	42.4	-
LMoO(OH)(S ₂ PMe ₂)	1.949	45.5	-
LMoO(OH)(S ₂ PEt ₂)	1.950	45.3	-
LMoO(OH)(S ₂ PPr ₂)	1.950	45.3	-
LMoO(OH)(S ₂ PPh ₂)	1.949	45.8	-
LMoO(OH)(SPh)	1.951	42.9	-
(L-N ₂ S ₂)MoO(OH)	1.957	44.0	-
[LMoO(S ₂ PMe ₂)] ⁺	1.964	41.5	-
[LMoO(S ₂ PEt ₂)] ⁺	1.962	41.6	-
[LMoO(S ₂ PPr ₂)] ⁺	1.964	41.7	-
[LMoO(S ₂ PPh ₂)] ⁺	1.963	41.4	-

Tabla 2.- Parámetros de EPR para complejos de Mo(V) del tipo MoO₂, MoO(OH) y MoO.

La importancia de estos resultados, en relación con la reoxidación de las especies de Mo(V) al complejo *cis*-dioxo Mo(VI) de partida, se sustenta directamente en la experiencia adquirida. Hasta ahora todas las especies descritas oxo-hidroxo y dioxo de Mo(V) se oxidan cuantitativamente a su correspondiente complejo dioxo de Mo(VI), mientras que las mono-oxo se descomponen al oxidarse.

Este hecho es fácil de entender si se admite, como se ha indicado al comienzo de este capítulo, que la molécula de dioxígeno sólo actúa como sumidero de electrones y protones, sin posibilidad de romperse para regenerar la vacante dejada por un ligando oxo en la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$. El papel catalítico del complejo de Mo(VI) en la reacción global [12] se reduce por tanto, a su actuación como mediador entre el dador de electrones, tiol, y el aceptor final de los mismos, dioxígeno. La pérdida de un oxígeno en su esfera de coordinación, cuando se reduce a Mo(V), representa un inconveniente insuperable que origina su degradación al oxidarse de nuevo a Mo(VI). De hecho no existe ninguna especie $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}]^{4+}$ conocida que sea estable.

De los resultados obtenidos se desprende que todos los factores que favorecen la formación de la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$, impedirán la posibilidad de efectuar ciclos catalíticos. Entre estos factores se puede destacar: i) Exceso elevado de tiol. ii) Presencia de ácidos de Brönsted. iii) Altas temperaturas que faciliten reacciones de deshidratación. iv) Utilización de disolventes polares de elevada capacidad solvatante. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se comprende porqué en el experimento seguido por espectrofotometría, utilizando ácido tiobencílico como reductor y metanol como disolvente, el sistema no fue capaz de reducirse y oxidarse de forma reversible, al no reunir las condiciones necesarias. Con el fin de sustentar esta conclusión, a continuación se describen los resultados que se obtuvieron cuando se eliminaron algunos de los factores enumerados como desfavorables, gran exceso de tiol y presencia de protones en el medio de reacción, para evitar en lo posible la formación de la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$.

III.C.- OXIDACIONES CATALÍTICAS DE TIOLES MEDIANTE OXÍGENO EN MEDIO NEUTRO.

Las deducciones obtenidas en los experimentos seguidos por EPR sirvieron de base para diseñar nuevos experimentos en UV-Vis, encaminados a obtener un sistema capaz de realizar reacciones de oxidación-reducción reversiblemente.

Se llevaron a cabo experiencias variando la cantidad de protones disponibles en el medio de reacción, utilizando para ello diferentes proporciones de trietilamina/ácido tiobencílico. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizaron 1.4 mg de la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(VI) disueltos en 3.5 ml de una disolución metanólica, en la que la relación ácido tiobencílico/molibdeno era 25 y la proporción ácido tiobencílico/amina 1:1.

En estas condiciones se observó una disminución de la banda a 370 nm, tal y como sucedía en los experimentos en condiciones ácidas, y la aparición de una nueva banda, que esta vez no estuvo centrada en 505 nm, sino que su máximo se situó en 490 nm (fig. 32). Este desplazamiento podría ser relacionado con una mayor presencia de la especie $[MoO(OH)(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$ en detrimento de la especie mono-oxo de Mo(V), como se observó en los experimentos de EPR.

Cuando la banda a 370 nm había desaparecido, se añadió 1 ml de aire para comprobar la reversibilidad del sistema utilizando oxígeno molecular. Tras vigorosa agitación se registró un espectro en el que se apreció como había desaparecido la banda a 490 nm y aparecido la banda a 370 nm, correspondiente a la especie de Mo(VI), con una intensidad muy similar a la obtenida inicialmente. Habiendo comprobado que todo el Mo(V) había reaccionado con el dióxígeno se desoxigenó la celda espectrofotométrica haciendo circular Ar por su interior, y el sistema pudo iniciar un nuevo ciclo catalítico de oxidación-reducción. De esta forma se consiguió que el sistema, una vez formada la especie de Mo(V), retornara hasta la especie original de Mo(VI) al añadir oxígeno molecular (fig. 32), con pérdidas mínimas en el valor de la intensidad de la banda a 370 nm y pudiéndose completar varios ciclos $Mo(VI) \rightarrow Mo(V) \rightarrow Mo(VI)$.

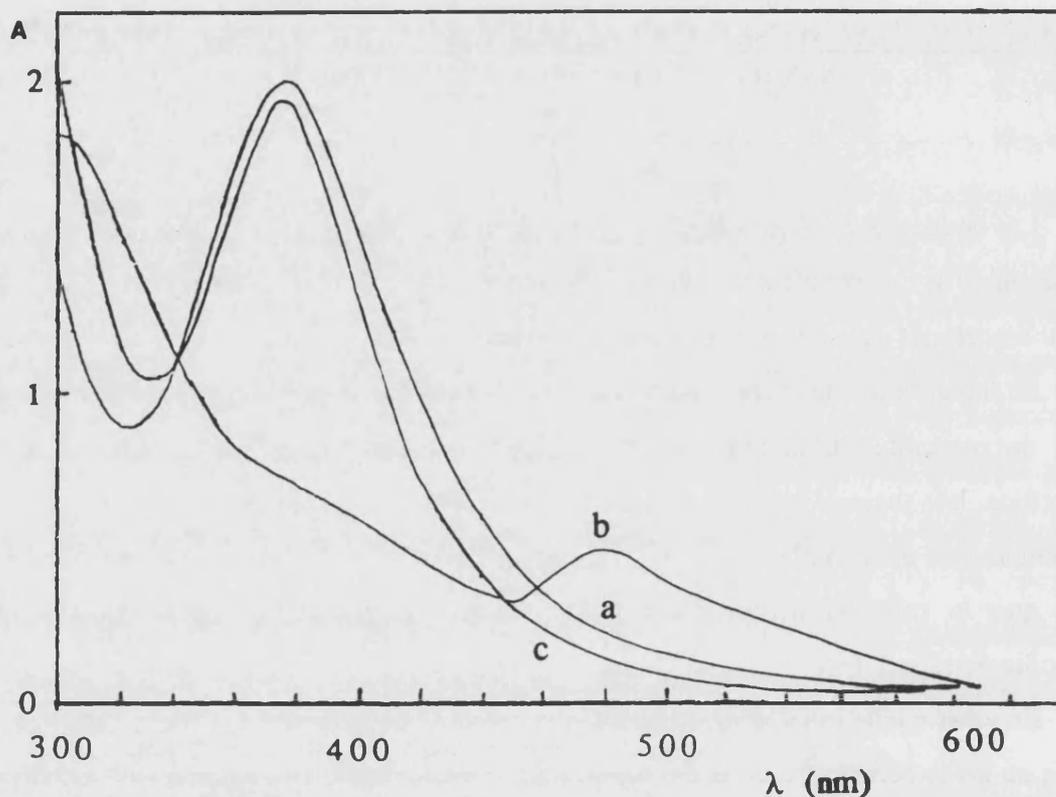


Figura 32.- Variación de la absorbancia del sistema molibdeno-tiobencílico en presencia de Et_3N . Espectro inicial, cuando el sistema esta como Mo(VI) (a); espectro de la especie de Mo(V) (b) y espectro del complejo de Mo(VI) tras la reoxidación con O_2 (c).

Con la intención de probar que la posibilidad de establecer ciclos catalíticos con el complejo de Mo(VI), $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, es independiente del tiol y del ácido y base utilizados para controlar la cantidad de protones en el medio, se llevaron a cabo experimentos en los que se utilizó tiofenol como reductor y ácido benzoico/trifluoroacetato sódico para conseguir el medio más idóneo. Las mejores condiciones se adquirieron cuando se utilizaron 1.4 mg de la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(VI), una relación tiol/molibdeno de 25:1 y una proporción ácido benzoico/trifluoroacetato sódico de 1:2. Se consiguió de esta forma reproducir las bandas obtenidas cuando el reductor era el ácido tiobencílico y se añadía trietilamina para neutralizar la acidez del grupo carboxílico.

Los resultados obtenidos permitieron confirmar que la especie compleja $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ es capaz de reaccionar con el propio ligando (ácido tiobencílico) o con cualquier otro tiol, para reducirse a una especie de Mo(V), presumiblemente $[\text{MoO}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, pudiendo posteriormente el sistema

reducido ser reoxidado hasta la especie original de Mo(VI). Sin embargo, la realización de estos ciclos catalíticos requirió de un medio de reacción neutro o ligeramente ácido que consiguiese hacer reversible el sistema. Se comprobó que la reversibilidad del sistema es independiente del par ácido/base utilizado, es decir, lo realmente importante es conseguir un medio en el que la cantidad de protones disponibles sea pequeña.

No obstante existían aun limitaciones puesto que el sistema presentaba pequeñas pérdidas con la realización de cada ciclo, no alcanzando a 370 nm la absorbancia observada durante el ciclo anterior. Estas pérdidas implicaban que finalmente el sistema quedaba degradado sin haber dado el número de ciclos esperados, en base a la cantidad de reductor utilizado y la estequiometría de la reacción. La explicación de estos hechos experimentales se achacó al medio metanólico, donde es posible que se formase una pequeña cantidad de la especie de Mo(V) mono-oxo, que al añadir oxígeno se destruía sin reoxidarse a Mo(VI).

Por tanto parecía necesaria la utilización de un disolvente apolar como el tolueno o benceno, en el que la especie $[MoO(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)]^-$ no pudiera formarse. En este sentido, se llevaron a cabo dos experimentos utilizando benceno de disolvente, en los que a diferencia de los experimentos seguidos por UV-Vis, los dos substratos tiofenol y dióxígeno estaban simultáneamente presentes en el medio de reacción.

En los dos experimentos se utilizaron las mismas cantidades (23 ml de benceno, 270 mg, $2.45 \cdot 10^{-3}$ moles, de tiofenol y una presión parcial de dióxígeno de 1 atm) y condiciones (temperatura 30°C y presión atmosférica), a excepción de la cantidad de complejo de molibdeno, en uno se utilizaron 31 mg, $2.74 \cdot 10^{-5}$ moles, de $(NBu_4)_2[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ y en el otro no se utilizó catalizador. Dado que en el medio de reacción estaban presentes el oxidante y el reductor, la reacción no pudo seguirse por UV-Vis, utilizándose la cromatografía de gases para cuantificar la concentración de tiofenol y poder seguir el curso de la reacción.

Para poder cuantificar las concentraciones de los substratos se utilizó un patrón externo y se realizó un calibrado, con el que poder transformar la respuesta del cromatógrafo. En estos experimentos el patrón utilizado fue el etilbenceno que se añadía en cantidad conocida a una parte alícuota de la reacción. El calibrado se realizó sobre un total de ocho mezclas, inyectadas tres veces cada una, en las que se incluían cantidades variables

de tiofenol y etilbenceno para cubrir todo el intervalo de concentraciones observado durante los experimentos.

Conocida la cantidad de tiofenol existente en el reactor en función del tiempo se comprobó, que mientras en el experimento en el que se utilizó el complejo de Mo(VI) se observa una disminución en los moles de tiofenol con el tiempo (fig. 33), en el experimento en el que no había complejo de molibdeno, la cantidad de tiofenol no varía.

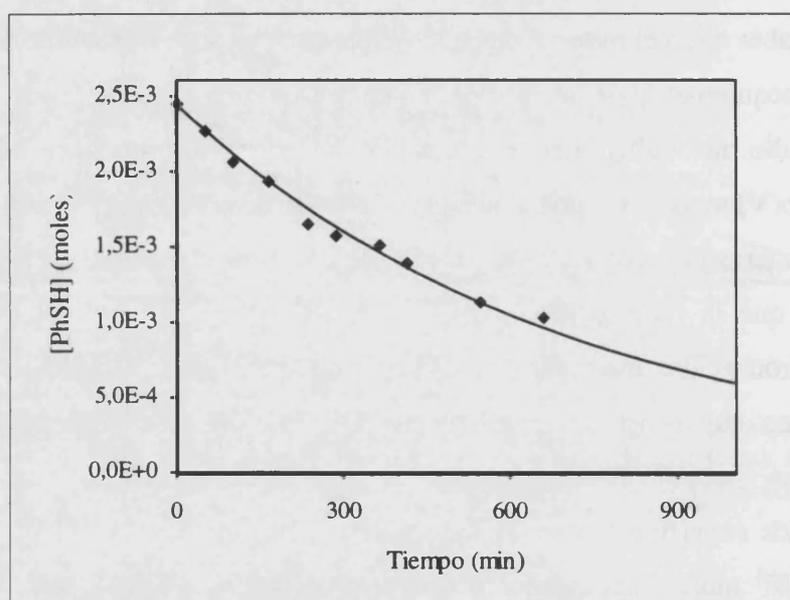


Figura 33.- Variación de los moles de tiofenol vs tiempo para un experimento en el que se utilizó el anión complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ como catalizador.

La representación de los moles de tiofenol frente al tiempo parecía seguir un decaimiento exponencial, por lo que se intentó ajustar los datos experimentales a una cinética de primer orden, expresiones (3, 4):

$$-\frac{d[\text{PhSH}]}{dt} = K_{\text{obs}} [\text{PhSH}] \quad (3)$$

$$\text{Ln} [\text{PhSH}]_t = \text{Ln} [\text{PhSH}]_o - K_{\text{obs}} t \quad (4)$$

El ajuste por mínimos cuadrados de la recta obtenida al representar el ln de la concentración de tiofenol frente al tiempo (fig. 34) fue estadísticamente correcto ($r^2 = 0.99$), lo cual permitió obtener el valor de la constante observada, $K_{\text{obs}} = 2.19 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, a partir de la pendiente.

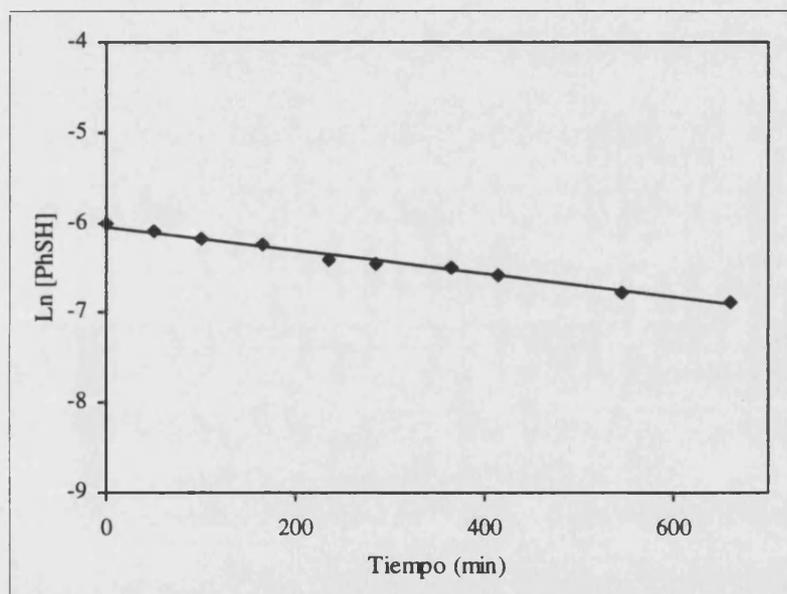


Figura 34.- Representación del $\text{Ln} [\text{PhSH}]_t$ vs tiempo para la reacción de tiofenol y dióxígeno catalizada por $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$.

Los resultados obtenidos permitieron ratificar las suposiciones realizadas, puesto que utilizando un medio apolar, bajas temperatura de reacción y en ausencia de ácidos de Brönsted y grandes cantidades de tiofenol, se consiguió que el sistema catalizara la oxidación del tiofenol por el oxígeno molecular, no apreciándose degradación del mismo.

A pesar de la importancia de estos resultados, existía la problemática de que el disolvente utilizado difería mucho del medio fisiológico empleado por los molibdoenzimas, por lo que se abordó la intercalación del complejo de Mo(VI) en una

matriz inorgánica tipo hidrotalcita, que permitiera compaginar la actividad catalítica del sistema con el empleo de un disolvente más parecido al medio fisiológico utilizado por los molibdoenzimas (agua).

III.D.- CONCLUSIONES.

1.- La oxidación catalítica de un tiol mediante oxígeno molecular se ha efectuado por vez primera mediante un complejo de molibdeno, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$. El mejor mecanismo que se ha podido proponer para explicar su capacidad catalítica, involucra sólo a los estados de oxidación (VI) y (V) para el molibdeno y contiene tres especies de Mo(V) interconvertibles mediante equilibrios ácido-base con el tiol en exceso o el disolvente.

De forma esquemática el ciclo catalítico que se ha observado se puede especificar de la forma siguiente:

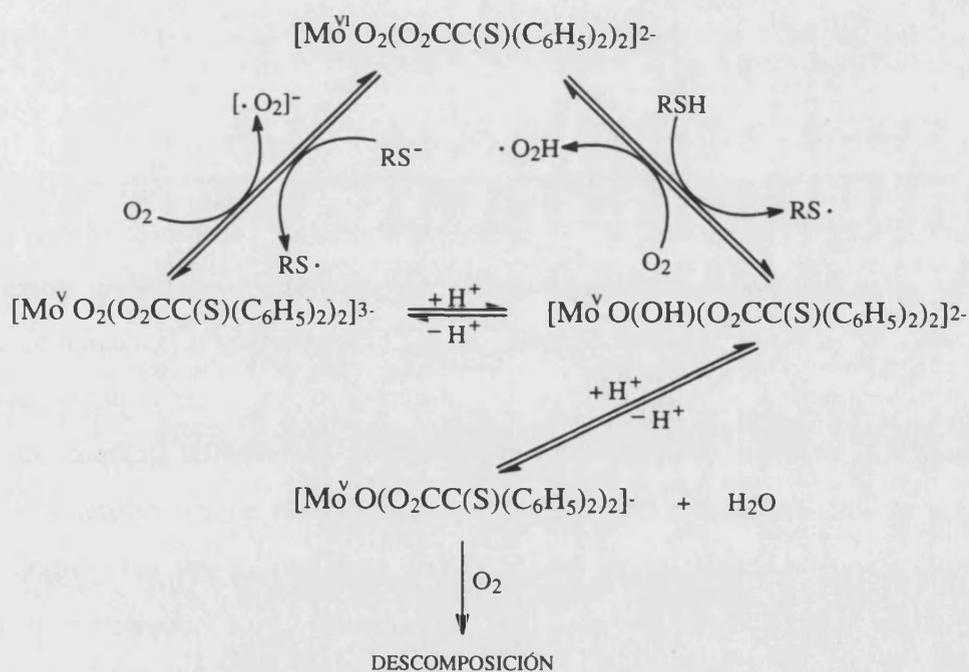


Figura 35.- Ciclo catalítico propuesto para la oxidación de un tiol por el dioxígeno catalizada por el complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$.

La existencia de estos equilibrios ácido-base se ha fundamentado bien en los experimentos realizados utilizando distintos disolventes, exceso de tiol y presencia de ácidos o bases de Brönsted.

2.- A partir de los espectros de EPR simulados, se han calculado los valores medios de los parámetros $\langle g \rangle$ y $\langle A \rangle$ para las tres especies de Mo(V) que se forman (tabla 3)

	$\langle g \rangle$	$\langle A \rangle \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$\langle g \rangle$	$\langle A \rangle \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{3-}$	-	-	1.9711	37.4
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$	1.9737	34.3	1.9818	35.4
$[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$	1.9784	36.1	1.9863	35.5
	Metanol		Tolueno	

Tabla 3.- Valores de $\langle g \rangle$ y $\langle A \rangle$ para el sistema Mo/Ácido Tiobencílico en diferentes disolventes.

Como puede observarse, a medida que aumenta la relación S/O coordinado se obtiene un incremento en el valor de $\langle g \rangle$. Este hecho está de acuerdo con lo esperado a partir de los cálculos teóricos y del estudio experimental de los parámetros encontrados para otras especies de molibdeno descritas en la bibliografía. Fundamentalmente, los resultados experimentales indican que la coordinación de azufre incrementa los valores de $\langle g \rangle$, debido a una mayor covalencia y deslocalización del electrón desapareado en un orbital con carácter d sobre el molibdeno.⁽⁸¹⁾ El incremento en los valores de $\langle g \rangle$ va acompañado de una disminución de los valores de $\langle A \rangle$, puesto que entre ambos se ha podido establecer una correlación lineal bastante aceptable, si se cumple que no existen diferencias estructurales importantes.

El sistema estudiado cumple de forma satisfactoria las tendencias observadas, teniendo en cuenta que la protonación de $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{3-}$ implica un aumento de $\langle g \rangle$ y un descenso de $\langle A \rangle$, mientras que la conversión de $[\text{MoO}(\text{OH})]^{2+} \rightarrow [\text{MoO}]^{3+}$ acarrea un aumento en $\langle g \rangle$, pero un ligero aumento de $\langle A \rangle$, debido seguramente a que en este proceso existe el cambio estructural de una especie octaédrica distorsionada, a una especie con estructura de pirámide de base cuadrada.

3.- El esquema catalítico deducido ha permitido buscar las condiciones más favorables para estabilizar el sistema, teniendo en cuenta que la única especie que no es reversiblemente oxidada por el dióxígeno al complejo de partida es la especie mono-oxo de Mo(V). Las condiciones más favorables son por tanto: i) Ausencia de ácidos de Brönsted. ii) No utilización de grandes excesos de tiol. iii) Bajas temperaturas que impidan las reacciones de deshidratación. iv) Empleo de disolventes apolares y con baja capacidad solvatante. En estas condiciones se llevó a cabo una reacción en la cual se observó la oxidación del tiofenol, sin apreciar degradaciones en el sistema de molibdeno. El seguimiento por cromatografía de gases de la reacción permitió establecer una ecuación cinética de pseudo-primer orden, a partir de la cual fue posible calcular el valor de un coeficiente cinético global, $K_{obs} = 2.19 \cdot 10^{-5}$ s.

4.- Por último queremos destacar suficientemente la importancia que tienen estos resultados en relación con los sistemas enzimáticos. En estos sistemas, la forma oxidada del enzima ($Mo^{VI}O_2$) puede actuar como agente de oxo-transferencia, dando una especie mono-oxo de Mo(IV) que experimenta una reoxidación hasta la forma oxidada de Mo(VI), mediante dos procesos monoeléctricos sucesivos acoplados a protones, en los cuales se forman especies de Mo(V) relacionadas a través de equilibrios pH-dependientes. Tanto los procesos ácido-base que ligan las distintas especies de Mo(V) existentes en los molibdoenzimas, como los procesos de oxidación de estas especies a la correspondiente forma oxidada de $Mo^{VI}O_2$, utilizando oxígeno molecular, han sido simulados por el complejo en estudio y otros sistemas modelo propuestos por otros autores. Sin embargo, el interés del sistema presentado en este trabajo reside, en primer lugar, en que se ha conseguido un complejo con una esfera de coordinación alrededor del molibdeno, más representativa de la que poseen los molibdoenzimas, que la obtenida en otros sistemas (como por ejemplo con ligandos trispirazolilborato). En segundo lugar, las especies de Mo(V) han sido generadas por medio de reacciones con tioles, que pueden considerarse reductores que forman parte de la cadena de transporte electrónico, mientras los otros sistemas modelo utilizan cobaltoceno, bisulfuro o incluso medios electroquímicos para generar estas especies. En tercer lugar, la oxidación de las especies de Mo(V) hasta la

forma $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ se lleva a cabo con oxígeno molecular, siendo junto al sistema con trispirazoliborato los únicos que son reoxidados con dióxígeno.

Con objeto de poder crear un medio de reacción más parecido al medio fisiológico (agua), en los capítulos siguientes se aborda la intercalación del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ en una matriz laminar tipo hidrotalcita, o de un complejo neutro de ditiocarbamato en las supercavidades de una matriz zeolítica. En estas condiciones se pretende evitar los problemas de solubilidad de los complejos de molibdeno en el medio de reacción, controlar la acidez de forma más adecuada y evitar reacciones de dimerización o comproporción.

El objetivo final de la estrategia para diseñar nuevos sistemas catalíticos que imiten la acción de los enzimas basados en el Mo-cofactor, es lograr la máxima estabilidad del centro activo del enzima, de forma que se puedan abordar reacciones en el dominio más amplio posible de temperaturas, abarcando a la vez un amplio espectro de disolventes.

**IV.- SISTEMA $Zn^{II}Al^{III}$ -
[$MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)$]:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.**

IV.A.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS HIDROTALCITAS.

Existe en la naturaleza un tipo de minerales con estructura laminar en los que parte de los iones metálicos se encuentran isomórficamente sustituidos por otros de mayor valencia, provocando la aparición de un exceso de carga positiva que debe ser compensada por aniones interlaminares.⁽¹⁹⁰⁾ Estos compuestos responden a la fórmula mineralógica, $[(M^{2+})_{3-x}(M^{3+})_x(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, donde M^{2+} y M^{3+} representan metales di y trivalentes, respectivamente, y A^{n-} es un anión interlaminares. Estos materiales han recibido diversos nombres genéricos tales como arcillas aniónicas, hidróxidos dobles laminares y compuestos tipo hidrotalcita, esta última es la denominación más frecuente.

Los primeros estudios detallados sobre compuestos tipo hidrotalcita datan de la década de los 60,⁽¹⁹¹⁻¹⁹⁶⁾ descubriéndose su primera aplicación catalítica en 1970 cuando se patentó un compuesto tipo hidrotalcita como catalizador para procesos de hidrogenación catalítica.^(197a)

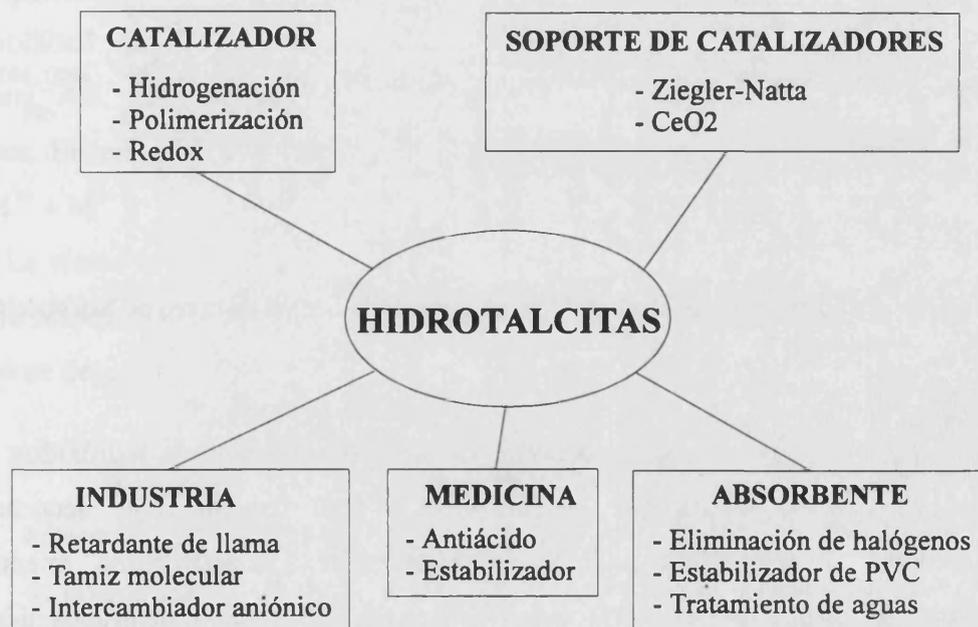


Figura 36.- Aplicaciones más importantes de los compuestos tipo hidrotalcita.^(197b)

En la década de los ochenta se describieron numerosas aplicaciones de estos materiales principalmente en el campo de la catálisis básica, destacando los trabajos pioneros realizados por Reichle.⁽¹⁹⁸⁾ Además de esta aplicación se han descrito otros empleos de los compuestos tipo hidrotalcita (fig. 36).

La estructura de estos minerales puede ser descrita como derivada de la de brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ en la que los átomos de magnesio divalentes están octaédricamente coordinados por grupos OH. Las unidades octaédricas así construidas comparten vértices con tres octaedros contiguos, formándose una lámina bidimensional infinita (fig. 37A). Cuando parte de los iones divalentes de la lámina son sustituidos por metales trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+} , etc), se genera un exceso de carga positiva que ha de ser compensada por aniones (CO_3^{2-} normalmente) que quedan situados en el espacio interlaminar (figs. 37B y 37C).

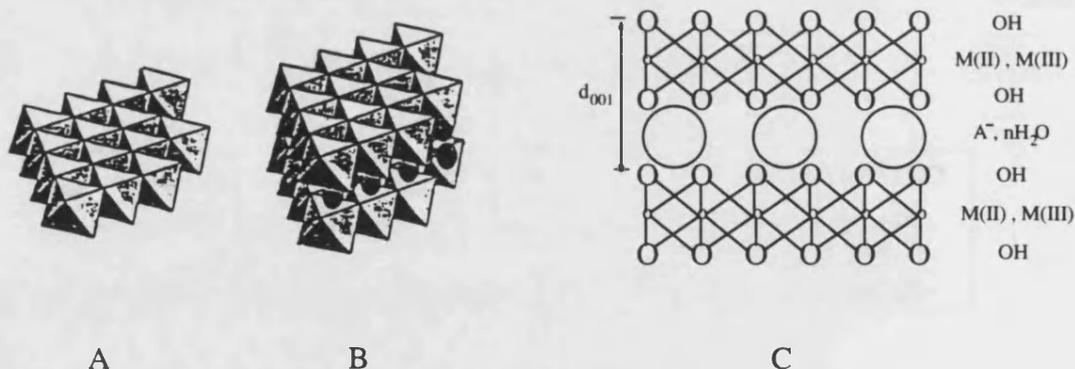


Figura 37.- Red tipo brucita (A), red tipo hidrotalcita (B) y esquema de la red de hidrotalcita (C).

Existe en la naturaleza otro material formado por láminas de hidróxidos con la misma composición química que la Hidrotalcita, pero con diferente secuencia de apilamiento de dichas láminas, se trata de la Manasita. De esta forma, mientras un polimorfo, Hidrotalcita, posee una secuencia de apilamiento de planos de grupos hidroxilos AB-BC-CA-AB (fig. 38a), con una simetría romboédrica (grupo de simetría $R\bar{3}m$); en el otro polimorfo, Manasita, el apilamiento de los planos de grupos hidroxilos sigue una

secuencia AB-BA-AB (fig. 38b) según una simetría hexagonal (grupo de simetría $P6_3/mmc$).

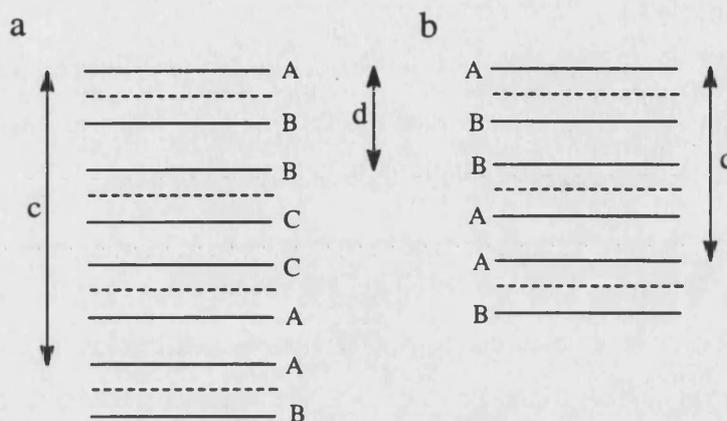


Figura 38.- Secuencias de empaquetamiento en Hidrotalcita (a) y Manasita (b).

Según se aprecia en la figura 38, ambos polimorfos poseen el mismo espaciado basal d , aunque la constante de celdilla c es mayor en la estructura romboédrica que en la hexagonal.

El interés de la comunidad científica por los compuestos tipo hidrotalcita se debe a la posibilidad de sintetizar una enorme cantidad de compuestos laminares con esta estructura. Así, hasta el momento han sido descritos más de un centenar de compuestos sintéticos. En ellos se han variado los cationes M^{2+} y M^{3+} , el anión A^{n-} y la relación R , $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$.

La síntesis del compuesto tipo hidrotalcita en el que M^{2+} y M^{3+} son magnesio y aluminio respectivamente y A^{n-} es el anión carbonato, ha sido sin duda la mejor estudiada, habiéndose descrito varios métodos de preparación entre los que destacan:

i) Método de Feitknecht.^(199,200) Se parte de disoluciones muy diluidas y pH básico.⁽²⁰¹⁾ El precipitado se lava por medio de diálisis. Durante el largo proceso de lavado el sólido cristaliza formando la hidrotalcita.

ii) Método de Taylor: Se adicionan disoluciones de Al^{3+} sobre disoluciones de Mg^{2+} a pH controlado.⁽²⁰²⁾

iii) Método de Miyata:⁽²⁰³⁻²⁰⁵⁾ Se adicionan simultáneamente dos disoluciones relativamente concentradas, una de Mg^{2+} y Al^{3+} y la otra de Na_2CO_3 y $NaOH$. Los geles formados se envejecen a distintas temperaturas, variando de esta forma el tamaño de cristal. Este método permite obtener cantidades razonables de hidrotalcita en un tiempo relativamente corto.

iv) Método de Reichle: Se añade una disolución concentrada de Mg^{2+} y Al^{3+} sobre una disolución alcalina de $NaOH$ y Na_2CO_3 . El gel resultante se envejece a temperaturas comprendidas entre 65-300°C a la presión autógena del sistema. Este método tiene la ventaja de obtener grandes cantidades de producto en poco tiempo, dada la facilidad con que se lava el material, sobre todo en muestras envejecidas a altas temperaturas. Además, permite controlar la morfología y la superficie específica del material obtenido. Sin embargo, tiene el inconveniente de que el pH de síntesis no es constante a lo largo de la preparación del gel.

Hasta el momento se han sintetizado compuestos tipo hidrotalcita con todos los metales trivalentes de radio iónico comprendido entre 0.5 - 0.8 Å (Al^{3+} - In^{3+}), a excepción de Ti^{3+} que no es estable al aire, y con todos los metales divalentes con radio iónico entre 0.65 - 0.98 Å (Mg^{2+} - Ca^{2+}).

El rango de relaciones R, generalmente aceptado para obtener compuestos tipo hidrotalcita como única fase, está comprendido entre 0.20 y 0.33.^(203,206) Aunque se ha descrito la formación de hidrotalcitas tanto de menor relación (0.15)⁽²⁰⁷⁾ como de mayor relación (0.44),⁽²⁰⁷⁻²⁰⁹⁾ estos resultados deben ser tomados con cautela.

En este rango de composición no se incumple la regla de Vegard,⁽²⁰¹⁾ según la cual un mismo grupo OH no puede soportar un exceso de carga superior a +1, es decir, en el caso de compuestos tipo hidrotalcita no pueden existir dos M^{3+} que compartan un mismo grupo hidroxilo. Esta condición se cumple sólo para valores de R inferiores a 0.33.⁽²⁰⁶⁾ Por otro lado, para relaciones R inferiores a 0.2 la densidad de M^{3+} en la lámina es muy baja, por lo que los primeros cristales formados en el inicio de la síntesis pueden actuar como núcleos en la cristalización de $M^{II}(OH)_2$, dando lugar a una mezcla de fases.

La variación de la relación $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ influye sobre los parámetros estructurales (a y c) de los distintos compuestos tipo hidrotalcita. Al aumentar dicha relación se observa una disminución del parámetro a debido al menor radio iónico del metal trivalente. La disminución del parámetro c al aumentar la relación R ha sido atribuida al aumento de densidad de carga positiva en las láminas y, por consiguiente, de carga negativa en la interlámina, por lo que las interacciones electrostáticas aumentan disminuyendo el espaciado basal del material.⁽²⁰⁶⁾

Sin embargo, hay que tener en cuenta que el número y la carga del anión provocan también variaciones en el valor del espaciado basal de los compuestos tipo hidrotalcita. En este sentido, las variaciones en los espaciados basales calculados para sulfato (8.58 Å) y perclorato (9.20 Å) surgen como consecuencia de la diferente carga de los aniones,^(205,210) de forma que para compensar la misma carga positiva de la lámina, en el caso del anión perclorato se requieren el doble de iones interlaminares.

Este fenómeno se observa también en el espaciado interlaminar del anión nitrato (8.79 Å) frente a aniones divalentes como el carbonato (7.65 Å), sin embargo en este último caso existen más factores. Mientras los aniones sulfato y perclorato tienen el mismo radio iónico, el anión nitrato posee un radio mayor que el carbonato. La conjugación de estos dos factores obliga a la adopción por parte del anión nitrato de una disposición más compacta, en la que la repulsión entre los iones es mayor. Este hecho provoca que a diferencia de lo que sucede en la mayoría de hidrotalcitas, un aumento en la concentración de aniones nitrato en el espacio interlaminar, como consecuencia de un aumento en la relación R , se traduzca en un aumento del espaciado basal.⁽²¹¹⁾

En la síntesis de Hidrotalcitas, no existen limitaciones sobre el tipo de aniones que pueden intercalarse en el espacio interlaminar, tan sólo se requiere que el anión a intercalar sea estable en el medio de síntesis. En la bibliografía se describen materiales con una enorme variedad de aniones distintos incluidos en la interlámina:

- i) Aniones inorgánicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(OH)^-$, $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, $(CO_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, etc.

ii) Polianiones inorgánicos: $[\text{HSi}_2\text{O}_5]_n^{n-}$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}]^{5-}$, etc.

iii) Complejos de coordinación y organometálicos: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{Ru}(\text{BPS})_3]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{BPS})_3]^{4-}$, (BPS) = 4,7-difenil-1,10-fenantrolinadisulfonato), complejos de derivados porfirínicos con Co(II), etc.

iv) Aniones orgánicos: distintos monoácidos $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ y diácidos $\text{HOCC}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$, surfactantes aniónicos de longitud de cadena variable, etc.

Sin embargo, resulta difícil obtener fases completamente puras y con alta cristalinidad de materiales exentos de CO_3^{2-} , debido a la enorme afinidad de estos materiales para incorporar este anión en su estructura

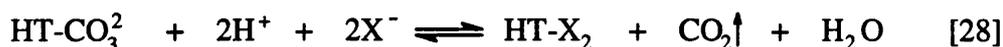
Además de la síntesis directa, es posible obtener una hidrotalcita con un determinado anión en el espacio interlaminar por intercambio aniónica. Son varios los métodos de intercambio descritos, debiéndose elegir para cada caso el más conveniente en función del anión estudiado y del compuesto tipo hidrotalcita utilizado.

i) Intercambio directo: Consiste en suspender la hidrotalcita en una disolución que contenga el anión a introducir en el espacio interlaminar. Este método es útil en compuestos tipo hidrotalcita cuyo anión original es cloruro o nitrato,⁽²¹²⁻²¹⁵⁾ dada su mayor capacidad de intercambio. Sin embargo, su aplicación está muy limitada por la dificultad de sintetizar hidrotalcitas con aniones distintos del carbonato y la facilidad del CO_3^{2-} para ocupar las posiciones aniónicas durante el proceso de intercambio.

Este método ha sido también utilizado para el intercambio de aniones orgánicos de cadena larga por polianiones inorgánicos (tipo ion de Keggin), que son más estables en el espacio interlaminar que los aniones orgánicos.^(216,217)

ii) Intercambio en medio ácido: Se aplica al intercambio de aniones carbonato^(218,219) y ácidos orgánicos^(216,217) por otros aniones. El proceso se realiza

a pH entre 3 y 5, en estas condiciones el anión carbonato descompone (Ec. [28]), desplazando el equilibrio hacia la intercalación del anión que se desea incorporar.



Este método está limitado por la estabilidad de las láminas de hidróxidos en medio ácido, llegándose como en el caso del sistema Mg-Al a observar, la disolución de la hidrotalcita con antelación al intercambio de los aniones carbonato. En otros sistemas como Zn-Al o Ni-Al sí puede aplicarse este método dada su mayor estabilidad^(218,220) en medios ligeramente ácidos.

iii) Intercambio por regeneración de compuestos tipo hidrotalcita calcinados: Consiste en la regeneración del compuesto tipo hidrotalcita a partir del óxido mixto, obtenido previamente por calcinación de la hidrotalcita, suspendido en una disolución que contenga al anión que se pretende intercalar. Este método ha sido empleado en la obtención de hidrotalcitas intercambiadas por polianiones inorgánicos⁽²²¹⁻²²³⁾, complejos de coordinación u organometálicos⁽²²⁴⁾ y aniones orgánicos^(225,226).

IV.B.- SÍNTESIS DEL SISTEMA $Zn^{II}Al^{III}-(NO_3)_2$.

En el proceso de preparación de una hidrotalcita, como se ha comentado, son varios los factores que intervienen (elección de los cationes metálicos M^{III} y M^{II} , relación $R = M^{III}/(M^{III} + M^{II})$, método concreto de síntesis, pH del gel, temperatura de envejecimiento del gel, envejecimiento con agitación o estático, etc.). Dada la aplicación que en este trabajo se hizo de las hidrotalcitas, hubo algunos de estos parámetros cuyo estudio carecía de importancia, centrándose el estudio de la síntesis de las hidrotalcitas, sólo en aquellos aspectos que afectaban al empleo de estos materiales como hospedadores de los complejos de molibdeno.

En este sentido se utilizaron Al^{III} y Zn^{II} , con nitrato como anión interlamina, dada la estabilidad de las hidrotalcitas $ZnAl-(NO_3)_2$ y el hecho de tratarse de sistemas relativamente inertes frente a procesos redox y ampliamente estudiados. El valor de R elegido fue 0.25, un valor alejado de los extremos (0.20 y 0.33) para facilitar la obtención de materiales con una única fase cristalina. En cuanto al método concreto de síntesis de la hidrotalcita se utilizó el método de Miyata, porque proporciona cantidades razonables de hidrotalcita en un tiempo relativamente corto y además, la constancia del pH permite controlar la homogeneidad del material obtenido.

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de las hidrotalcitas tenían calidad para análisis, por lo que no se les realizó ningún tratamiento previo. El agua empleada en los procesos de síntesis y lavado de las hidrotalcitas, era agua destilada grado de pureza MiliQ (Milipore).

Dada la facilidad con que el ion carbonato se incorpora a los espacios interlaminares de estos materiales, la síntesis de la hidrotalcita $ZnAl-(NO_3)_2$ se llevó a cabo bajo atmósfera de Ar, incluida la preparación de las dos disoluciones que requiere el método de Miyata. La disolución de los metales se obtuvo pesando 94.13 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.36 moles) y 45.02 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.12 moles) y disolviéndolos en 191.0 g de agua. La disolución básica se preparó pesando 30.40 g de NaOH (0.76 moles), 54.40 g de $NaNO_3$ (0.64 moles) y 236 g de agua. Se adicionaron simultáneamente ambas disoluciones durante un período de unas tres horas, manteniendo la agitación una hora más, para facilitar la homogeneidad de la mezcla. El pH de síntesis fue de 7.5.

A continuación se trasvasó el gel a autoclave, donde envejeció a temperaturas que variaron entre 25 y 200°C, sin agitación, a la presión autógena del sistema y durante 18 horas. Transcurrido este tiempo, el gel resultante se filtró y lavó con abundante agua hasta pH neutro y ausencia de iones nitrato (detectados por precipitación con AgCl). El sólido resultante se secó a 60°C (excepto la muestra preparada a temperatura ambiente, que se secó a temperatura ambiente y vacío) durante 12 horas, obteniendo finalmente unos 41 g de ZnAl-(NO₃).

El procedimiento descrito suponía el método general de preparación de hidrotalcitas seguido en este trabajo, en el cual quedaba por definir la temperatura de envejecimiento del gel, que se elegía en función del tamaño de cristal deseado, dada la correlación existente entre ambos parámetros. Con la intención de comprobar qué tamaño de cristal era el más adecuado para favorecer la entrada al espacio interlaminar del complejo de molibdeno, se preparó un gel con un valor de R= 0.25 (siguiendo las pautas anteriormente descritas) y se dividió en cuatro porciones que envejecieron a 25, 80, 150 y 200°C.

Una vez obtenidos estos sólidos se les hizo un análisis elemental por Absorción Atómica (tabla 4), para comprobar si su composición respecto al gel había variado con la temperatura de envejecimiento.

$\left(\frac{\text{Al}}{\text{Zn} + \text{Al}}\right)_{gel}$	$\left(\frac{\text{Al}}{\text{Zn} + \text{Al}}\right)_s$			
	25°C	80°C	150°C	200°C
0.251	0.271	0.265	0.260	0.256

Tabla 4.- Composición de diferentes hidrotalcitas con diferente temperatura de envejecimiento.

Paralelamente se registraron sus difractogramas de Rayos X (fig. 39), con intención de averiguar en qué medida las variaciones en la temperatura de envejecimiento influían en el tamaño de cristal de las muestras e indirectamente en los parámetros de celdilla (*a* y *c*), al modificar los valores de R.

Los valores de R de las hidrotalcitas obtenidas a partir del gel envejecido a distintas temperaturas, indicaron que en todas las muestras la cantidad de Zn incorporado al material final era menor que en el gel de síntesis. Pero quizás lo más representativo fue la comparación relativa de las cuatro hidrotalcitas, donde se constató una progresión descendente en el valor de R al aumentar la temperatura de cristalización. Este resultado parecía estar de acuerdo con el comportamiento observado en estos materiales, en los cuales al aumentar la temperatura de envejecimiento se produce un efecto de desaluminización, dando lugar a sólidos con valores de R más pequeños. Aunque tampoco podía excluirse, a la vista de los resultados, la posibilidad de que la disminución en el valor de R se debiera a una mayor incorporación de Zn al aumentar la temperatura de cristalización.

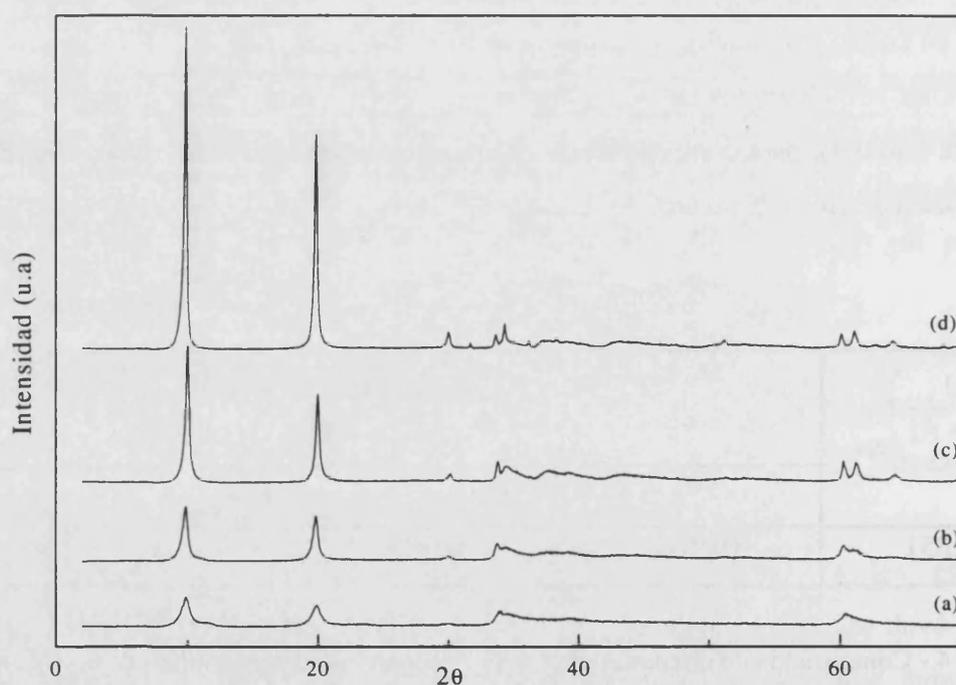


Figura 39.- Espectros de DRX de hidrotalcitas obtenidas a partir de geles envejecidos a 25°C (a), 80°C (b), 150°C (c) y 200°C (d). Todos los espectros están a la misma escala.

La observación de los difractogramas de RX (fig. 39) permitió comprobar que al aumentar la temperatura de envejecimiento se conseguían hidrotalcitas cuyos

difractogramas estaban mejor resueltos, mostrando picos más estrechos e intensos, lo cual se podía atribuir a que se habían obtenido sólidos más cristalinos o con un mayor tamaño de cristal.

El análisis de estos difractogramas permitió calcular los parámetros de celdilla a y c y el tamaño de cristal en las direcciones $\{001\}$ y $\{110\}$. La representación gráfica de estos resultados mostró que una disminución en el valor de R (consecuencia de un aumento en la temperatura de envejecimiento) provocaba un aumento del parámetro de celdilla a (fig. 40), mientras que el parámetro c permanecía prácticamente constante frente a la variación del valor de R (fig. 41).

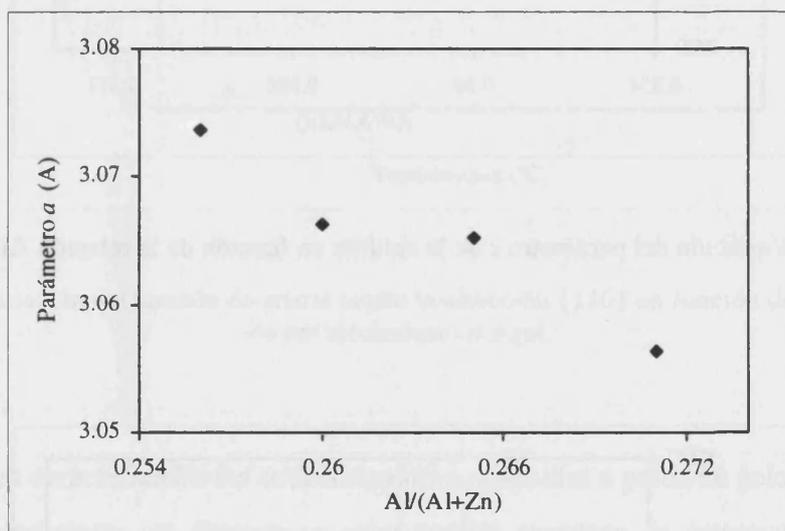


Figura 40.- Variación del parámetro a de la celdilla en función de la relación $Al/(Al+Zn)$.

Los resultados obtenidos fueron claros en el caso del parámetro a , para el cual se apreció una disminución al aumentar el valor de R , como consecuencia del menor tamaño del catión Al^{3+} (0.50 \AA) frente a Zn^{2+} (0.75 \AA). Esta tendencia corroboró los resultados de los análisis elementales, en los que se había observado que un aumento en la temperatura de cristalización producía una disminución de la proporción de aluminio incorporado. Sin embargo, este efecto no fue posible detectarlo en el estudio del parámetro c , debido a que la

variación en los valores de R era muy pequeña y además, los errores en los valores calculados para c eran mayores que los obtenidos en el parámetro a .

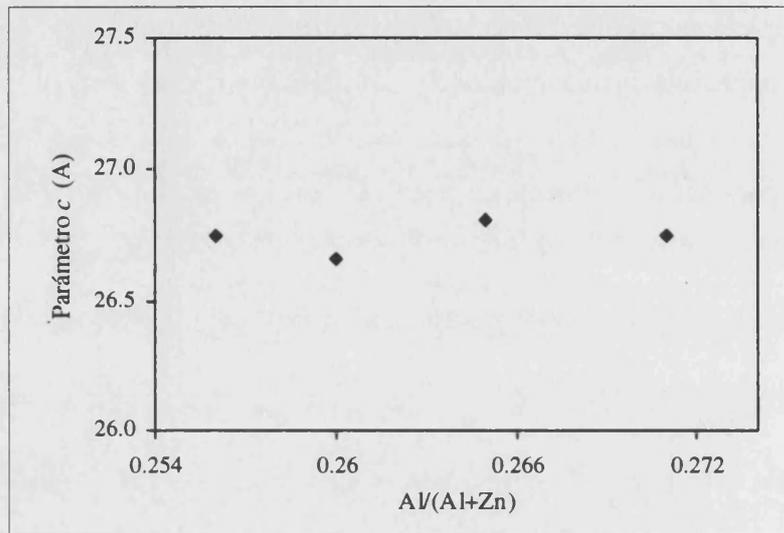


Figura 41.- Variación del parámetro c de la celdilla en función de la relación $Al/(Al+Zn)$.

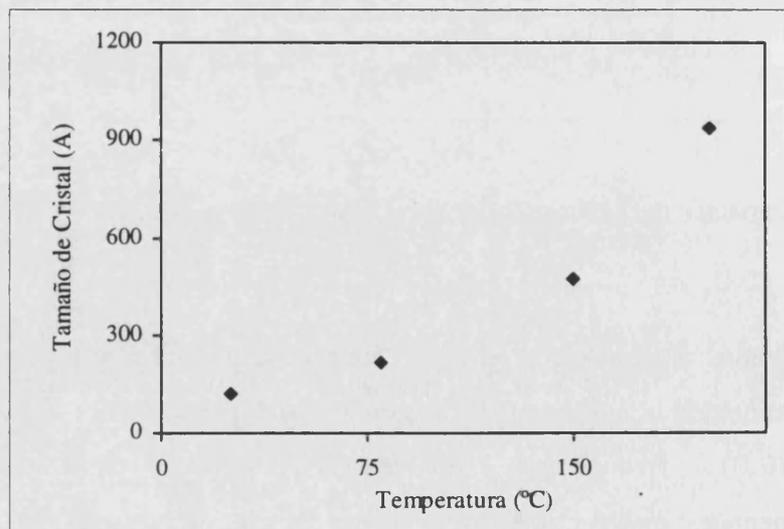


Figura 42.- Variación del tamaño de cristal según la dirección $\{001\}$ en función de la temperatura de envejecimiento del gel.

La aplicación de la ecuación de Sherrer a las reflexiones (006) y (110) permitió calcular el tamaño de los cristales en la dirección {001}, paralela al eje c de la celda unidad, (fig. 42) y en la dirección {110}, paralela al plano de la lámina de hidróxidos, (fig. 43).

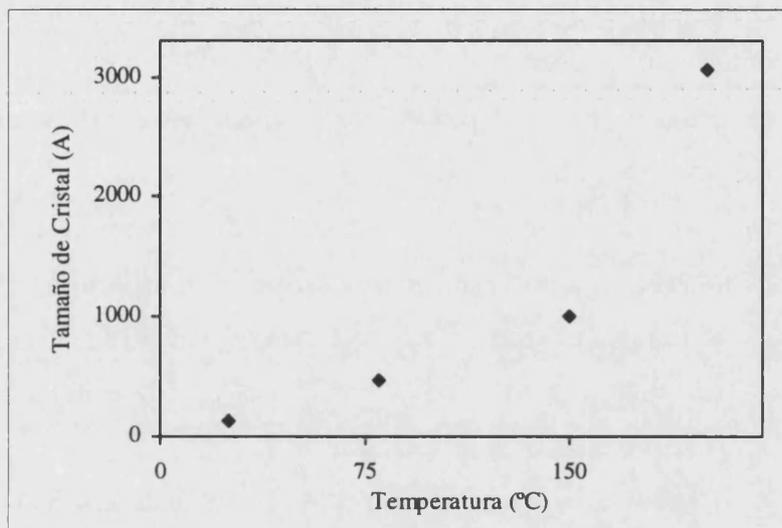


Figura 43.- Variación del tamaño de cristal según la dirección {110} en función de la temperatura de envejecimiento del gel.

Una vez caracterizadas las cuatro muestras, obtenidas a partir de geles envejecidos a diferentes temperaturas, se llevaron a cabo sendos procesos de intercambio del anión nitrato por la especie compleja de Mo(VI), para poder averiguar cómo afectaba el tamaño de cristal de la hidrotalcita original al proceso de intercambio.

IV.C.- INTERCALACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ EN EL SISTEMA $\text{ZnAl}(\text{NO}_3)$.

El proceso de intercalación de $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ entre las capas de hidróxidos de la hidrotalcita se realizó siguiendo el método de intercambio directo, anteriormente comentado. Este es uno de los procedimientos más eficaces cuando las hidrotalcitas a intercambiar poseen, como en este caso, aniones nitrato o cloruro, dada la facilidad con que estos aniones son retirados del espacio interlaminar de la hidrotalcita. En estos casos, la principal dificultad estriba en la obtención de materiales exentos de aniones carbonato, dada la facilidad con que este anión se incorpora al espacio interlaminar de las hidrotalcitas. Por este motivo, el proceso de intercambio de aniones nitrato por la especie compleja de Mo(VI) se realizó también bajo atmósfera de Ar, para evitar la contaminación de las muestras por introducción de aniones carbonato.

Para el intercambio de aniones se suspendía la hidrotalcita $\text{ZnAl}(\text{NO}_3)$ en una disolución de $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ con una relación sólido/líquido = 12 g/l, preparándose con este motivo una disolución 0.02 M de la sal sódica de la especie compleja de Mo(VI) en una mezcla 1:1:1 metanol/agua/glicol. Transcurrido un intervalo de tiempo que variaba entre 24 y 96 horas de agitación vigorosa a temperatura ambiente, se filtraba la mezcla y el sólido se lavaba con agua, metanol, acetona y diclorometano hasta que las aguas de lavado quedaban incoloras, indicando que no había en ellas complejo de molibdeno.

La composición de la mezcla, metanol/glicol/agua, obedecía a la necesidad de obtener un medio en el que fuese posible: i) Conseguir una alta concentración de la especie compleja de Mo(VI). ii) Disponer de un agente hinchante capaz de ensanchar las láminas de la hidrotalcita y favorecer la intercalación. iii) Alcanzar una polaridad suficiente que permitiera el intercambio iónico y la solubilidad del anión nitrato, facilitando así su retirada del espacio interlaminar.

Para conseguir que el proceso de intercambio proporcionara una cantidad de complejo intercalado operativa, se estudiaron los dos factores de mayor importancia, el tamaño de cristal de la hidrotalcita a intercambiar y el tiempo de contacto entre la disolución del complejo de molibdeno y la hidrotalcita. En primer lugar se estudió el efecto

del tamaño de cristal utilizando las cuatro hidrotalcitas anteriormente preparadas, obtenidas a partir de geles envejecidos a diferentes temperaturas. Para ello, se llevaron a cabo sendos procesos de intercambio del anión nitrato por la especie compleja de Mo(VI), siguiendo el procedimiento general antes descrito y empleando un tiempo de 48 h. Cuando se recogieron las hidrotalcitas, parcialmente intercambiadas con el anión complejo de molibdeno, se realizaron los correspondientes difractogramas de RX (fig. 44).

La superposición de los difractogramas de la hidrotalcita, antes y después del proceso de intercambio, permitió apreciar en primer lugar que aparecían tres nuevos picos de difracción a valores de $2\theta = 5.013, 15.011$ y 25.156 . En principio se pensó que estos tres nuevos picos se correspondían con los armónicos (001) de una nueva fase, en la que el complejo de molibdeno era el anión interlamilar. Así, se asignaron estos tres picos a las reflexiones (003), (006) y (009), asumiendo la simetría romboédrica propia de la hidrotalcita. Sin embargo, un estudio más detallado indicó que los picos observados poseían valores de espaciado basal de 17.630, 5.902 y 3.540 Å, con lo cual los picos a ángulo $2\theta = 15.011$ y 25.156 no podían ser indexados como (006) y (009), porque su valor de espaciado basal no se correspondía con la mitad y la tercera parte respectivamente, del observado para el pico a 5.013, que se considera debido a la reflexión (003). Finalmente, estos picos fueron indexados como (009) y (0015), al comprobar que su valor de espaciado basal coincidía con la tercera y quinta parte, respectivamente, del espaciado basal calculado para el pico (003).

Según este resultado, debían observarse dos picos más, asignables a las reflexiones (006) y (0012). Estos picos poseerían valores de espaciado basal correspondiente a la mitad y cuarta parte del valor de espaciado basal del pico (003), lo cual equivalía a 8.8 y 4.4 Å. Evidentemente, estos picos estaban presentes en el difractograma de la hidrotalcita intercambiada con complejo de molibdeno, pero aparecían en la posición en que se observaban los picos de la hidrotalcita con el anión nitrato en el espacio interlamilar. Esta coincidencia hizo que en principio, estos picos que aparecen a valores de 2θ de 9.98 y 20.088 y poseen espaciados basales de 8.863 y 4.420, fuesen considerados como picos de una fase hidrotalcítica con nitrato como anión interlamilar, en coexistencia con otra cuyo anión de intercambio fuera el complejo de molibdeno.

La interpretación final del difractograma de la hidrotalcita intercambiada con el complejo de molibdeno, requirió, por un lado considerar que los cinco primeros picos ($2\theta = 5.013, 9.980, 15.011, 20.088$ y 25.156), correspondían a cinco armónicos (001) de una fase en la que el anión de intercambio es el complejo de molibdeno. Por otro lado, aceptar que en el material obtenido tras el intercambio coexistían dos fases, una mayoritaria, con un espaciado basal que corresponde al ocasionado por el complejo de molibdeno, y otra minoritaria cuyo espaciado basal correspondía al del anión nitrato.

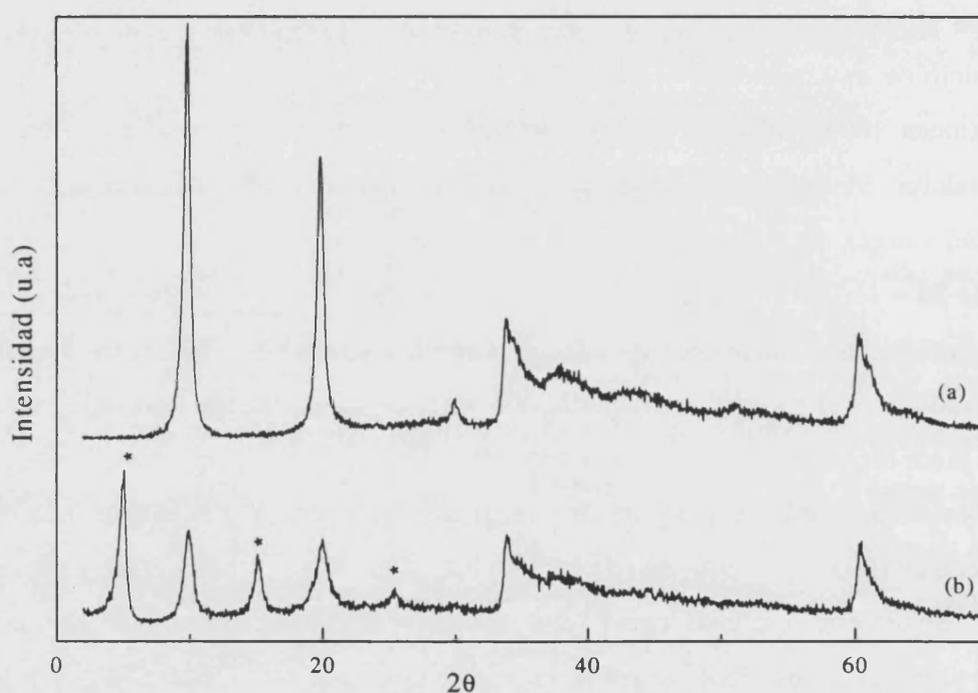


Figura 44.- Espectros de DRX, con la misma escala, para la hidrotalcita $ZnAl-(NO_3)$ envejecida a $80^\circ C$ (a) y la hidrotalcita $ZnAl-[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ preparada por intercambio (b).

De esta forma, se pudo explicar no sólo los valores de espaciado basal sino también las intensidades relativas de los picos. En la figura 44b se aprecia que la intensidad de los picos observados a $2\theta = 9.980$ y 20.088 , es ligeramente superior a la que cabría esperar en base al decaimiento, generalmente observado para los armónicos. Esto se justifica al considerar que a estos ángulos, junto a la señal correspondiente a la fase en que el complejo de molibdeno marca el espacio interlamilar, existe una pequeña contribución de la fase en

que el nitrato es el anión interlamina, con lo cual la intensidad aumenta. Además, los picos considerados son más anchos indicando que puede existir una pequeña diferencia entre los picos de difracción de ambas fases, es decir, que la coincidencia no sea tan exacta.

Evidentemente, la fase en que el espaciado basal lo define el nitrato es minoritaria, tal como cabría esperar. Puesto que, aunque se ha intercambiado sólo una parte de complejo, no es lógico pensar que este anión se sitúa en unas interláminas y no en otras, sino más bien sucede que el complejo de molibdeno accede a la práctica totalidad de los espacios interlaminares, pero no produce un intercambio del 100%, sino que en estos espacios sigue habiendo nitrato para compensar las cargas, pero el espaciado basal lo marca el anión complejo de molibdeno.

Teniendo en cuenta que el complejo de molibdeno daba lugar a un espaciado basal de 17.6 Å y asumiendo que el espesor de las capas de hidróxidos de la brucita es de 4.7 Å,⁽²¹⁰⁾ se dedujo que el espacio interlamina en la fase de hidrotalcita con anión complejo de molibdeno era de 12.9 Å. La concordancia entre el dato del espacio interlamina y el tamaño del anión complejo de molibdeno, calculado a partir de los resultados cristalográficos de difracción de Rayos X sobre monocristal,⁽¹³⁴⁾ permitieron proponer que el complejo de molibdeno se había situado entre las capas de hidróxidos de la hidrotalcita.

Se realizaron los análisis elementales de molibdeno, por medio de Absorción Atómica, para las cuatro hidrotalcitas anteriormente intercambiadas, con la intención de averiguar en cual de ellas se había intercalado mayor cantidad de molibdeno, (tabla 5).

Tamaño de Cristal (Å)	% de Mo Intercalado
127 x 118	1.99
473 x 215	3.23
999 x 470	2.80
3060 x 935	1.21

Tabla 4.- Porcentaje en peso de molibdeno intercalado en hidrotalcitas envejecidas a diferente temperatura, sobre un período de intercambio de 48 horas.

El resultado experimental (tabla 5) pareció a primera vista un tanto confuso, aunque la observación más detallada reveló que la cantidad de molibdeno intercalado entre las capas de la hidrotalcita era bastante lógica, si se tenía en cuenta que cuanto menor es el tamaño de cristal más fácil resulta el intercambio, debido a que el aumento del área superficial del sólido favorece el acceso al espacio interlaminar. Sin embargo, esta tendencia se truncaba para la muestra obtenida a temperatura ambiente, puesto que en estos casos existía una mayor cantidad de sólido amorfo, lo cual dificulta el intercambio aniónico.

A la vista de estos resultados quedó claro que una temperatura de envejecimiento de 80°C permite conseguir un tamaño de cristal que proporciona un grado de intercambio adecuado para los fines del material. Sobre la hidrotalcita que mayor cantidad de molibdeno había intercalado, se llevó a cabo el análisis elemental completo y un estudio termogravimétrico, que permitieron deducir la fórmula mineralógica del material obtenido.

	ZnAl-(NO ₃)	ZnAl-[MoO ₂ (O ₂ CC(S)(C ₆ H ₅) ₂) ₂]
% Al	6.85	5.11
% Zn	45.89	34.21
Al/(Al+Zn)	0.2654	0.2657
% Mo	-	3.23
% C	-	11.25
% S	-	2.15
% N	3.53	1.94
% H	2.48	2.73

Tabla 6.- Resultados de los análisis sobre la hidrotalcita antes y después del intercambio. Todos los porcentajes están expresados en peso.

El análisis elemental de Zn y Al (tabla 6) mostró que aunque existía una diferencia en los porcentajes de los metales, antes y después de la intercalación del complejo de molibdeno, esta se debía precisamente a la variación del contenido del espacio

interlaminar, no habiéndose producido ninguna alteración importante en el valor de R y dando por seguro que durante el proceso de intercambio no se afectó la composición de las láminas de hidróxidos. Además, se llevaron a cabo los análisis de Mo, C, H, N, y S en la hidrotalcita original y en la intercambiada (tabla 6), cuyos resultados permitieron averiguar que el complejo de molibdeno una vez intercalado mantiene su relación S/Mo = 2 y que en la muestra existe un 20.57 % (en peso) de complejo.

Teniendo en cuenta estos resultados se pudieron llegar a establecer las siguientes fórmulas mineralógicas para las hidrotalcitas estudiadas:



en las que se aprecia que aproximadamente un 32% de los aniones nitrato, situados en el espacio interlaminar, han sido sustituidos. En estas fórmulas no se ha tenido en cuenta la cantidad de agua que existe en el espacio interlaminar, que fue determinada posteriormente por técnicas termogravimétricas.

El análisis termogravimétrico de la hidrotalcita con nitrato (fig. 45a) mostró tres picos endotérmicos principales a 234, 262 y 301°C, asignados a procesos de deshidroxilación y pérdida de aniones nitrato. Estos picos aparecieron en esta hidrotalcita a mayor temperatura que la descrita por Miyata⁽²¹⁰⁾ para las muestras de $MgAl-(NO_3)$, indicando que la interacción entre los aniones nitrato y las capas de hidróxidos es mayor en el caso de las hidrotalcitas $ZnAl-(NO_3)$.

La observación del análisis termogravimétrico de la hidrotalcita intercambiada con el anión complejo de molibdeno (fig. 45b), permitió apreciar además de los tres picos endotérmicos anteriormente mencionados, dos picos exotérmicos a 387 y 533°C que se asignaron a la descomposición del anión complejo en MoO_3 , CO_2 y H_2O . Según estos datos, el complejo intercalado entre las capas de hidróxidos de la hidrotalcita es estable hasta 387°C, temperatura a la cual se observa la primera variación de peso relativa al

complejo. Este resultado supone un aumento importante en la estabilidad térmica del complejo intercalado frente al complejo en estado puro, en donde el complejo es estable hasta 240°C, temperatura a la que se aprecia el primer pico exotérmico, asociado a la pérdida de azufre.

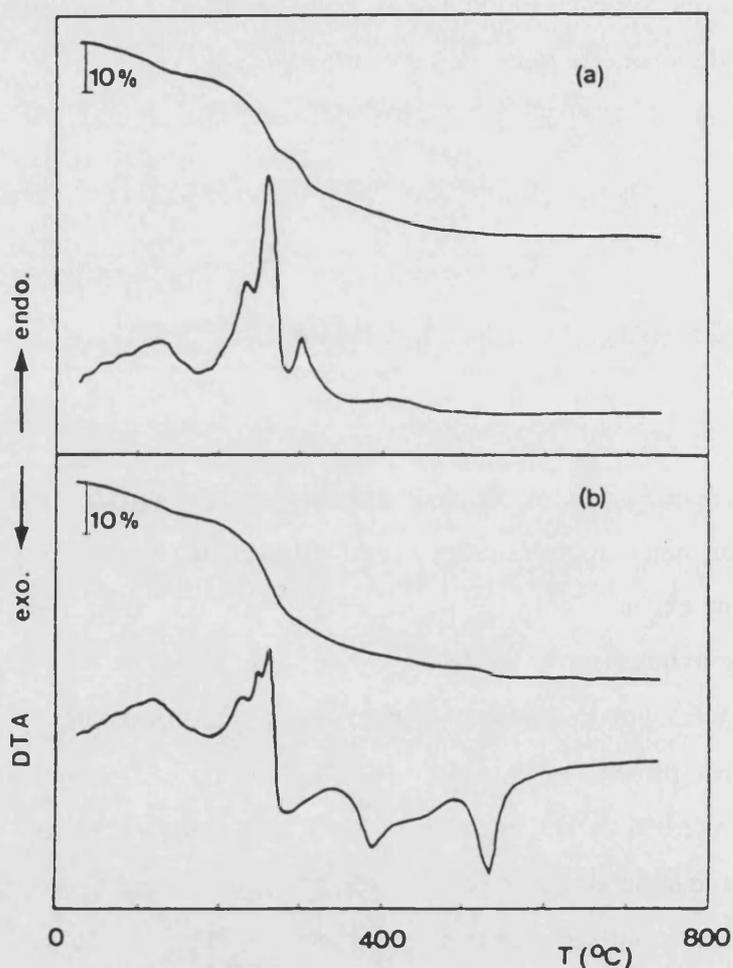
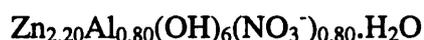


Figura 45.- Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de las muestras $\text{ZnAl}(\text{NO}_3)$ (a) y $\text{ZnAl}[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (b).

Además, se determinó la cantidad de agua ubicada en el espacio interlamilar, a partir de la pérdida de peso obtenida en el primer tramo del termograma (desde 30 hasta 140°C). Esta pérdida de peso equivale al 5.65% y 5.56%, en peso de la muestra, para la hidrotalcita antes y después del intercambio con el anión complejo de molibdeno,

respectivamente. Los resultados experimentales encajan con los obtenidos, de forma teórica, para la hidrotalcita antes y después del intercambio (5.37% y 5.10% respectivamente) asumiendo una molécula de agua, con lo cual las fórmulas mineralógicas quedan:



Por último, se compararon las pérdidas totales de peso en ambas hidrotalcitas (37.97% para ZnAl-(NO₃) y 39.22% para ZnAl-[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂]) con las obtenidas de forma teórica (34.39% y 40.14% respectivamente), suponiendo que el residuo obtenido al final del termograma correspondía a los óxidos mixtos (Zn_{2.20}Al_{0.80}O_{3.40} y Zn_{2.20}Al_{0.80}O_{3.79} Mo_{0.13} respectivamente). La buena concordancia de los resultados indica que la hidrotalcita durante el proceso de intercambio no sufría efectos de desaluminización ni de pérdida de Zn.

Para definir el tiempo que debía durar el proceso de intercambio, se preparó una hidrotalcita ZnAl-(NO₃) siguiendo el procedimiento anteriormente descrito y empleando una temperatura de envejecimiento del gel de 80°C.

Una vez obtenida la hidrotalcita, se dividió en cuatro fracciones y sobre cada una de ellas se realizó el proceso de intercambio de aniones nitrato por el anión complejo de Mo(VI), con la única diferencia del tiempo que estuvo cada hidrotalcita en contacto con la disolución de Na₂[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂]. Los resultados de los análisis elementales de estas cuatro hidrotalcitas (fig. 46), permitieron averiguar el tiempo necesario para el proceso de intercambio.

El primer hecho que destacó en la observación de esta gráfica fue que la cinética de intercambio es muy lenta, no alcanzándose el equilibrio tras 96 horas de intercambio. Esto pudo explicarse, teniendo en cuenta los problemas de difusión del complejo de molibdeno debido a su volumen relativamente grande. Además, mereció atención la forma de la curva que mostró la tendencia típica de estos procesos, inicialmente la velocidad de intercambio

es alta y con el paso del tiempo se va paulatinamente reduciendo. Con estos resultados la decisión final pasaba por llegar a un compromiso entre el tiempo de intercambio y el rendimiento. En este sentido, se consideró que un tiempo adecuado para el proceso de intercambio eran 48 h. Este tiempo permitía obtener hidrotalcitas parcialmente intercambiadas, en las cuales la cantidad del anión complejo era superior al 20 %. Esta cantidad fue considerada suficiente para la posterior utilización del material, dado que una cantidad excesiva de complejo de molibdeno podía dar lugar a problemas de difusión de los substratos entre las láminas.

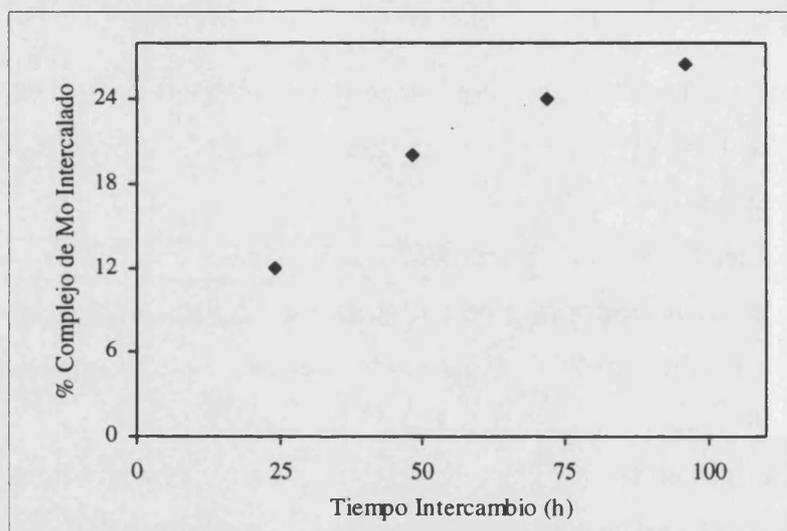


Figura 46.- Porcentaje en peso de complejo de molibdeno intercambiado entre las capas de hidrotalcitas en función del tiempo de intercambio

IV.D.- CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO [MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂]²⁻ INTERCALADO EN ZnAl-(NO₃).

Una vez conseguida la intercalación del complejo de molibdeno en el espacio interlaminaar de una hidrotalcita y controlados los parámetros más importantes para conseguir su preparación, se procedió a una exhaustiva caracterización del sistema.

A continuación se especifican todas las técnicas empleadas para caracterizar al complejo de molibdeno, empezando por aquellas técnicas que ofrecen información acerca del sistema hidrotalcita-complejo, para terminar hablando de técnicas cuyo estudio se basa en el complejo de molibdeno y más concretamente en el entorno de coordinación alrededor del molibdeno.

IV.D.1.- Espectroscopía Infrarroja.

En el espectro IR de la muestra ZnAl-(NO₃) (fig. 47a) destacó por su intensidad y definición la señal aparecida a 1382 cm⁻¹, asignada al modo de vibración ν_3 del anión nitrato, relacionado con la tensión asimétrica.

La intensidad de esta banda y sobre todo su definición eran consecuencia de la gran cantidad de aniones nitrato situados en el espacio interlaminaar de la hidrotalcita, lo cual como se establece en la bibliografía, obliga a un mayor ordenamiento de los aniones que adoptan una posición más definida. Esta misma banda era mucho menos intensa en el caso de la hidrotalcita ZnAl-[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂] (fig. 47b), demostrando que una parte importante de los aniones nitrato habían sido sustituidos.

La presencia del anión nitrato pudo determinarse también por la banda observada a 837 cm⁻¹, asignada al modo de vibración ν_2 (deformación fuera del plano), aunque esta banda estaba mucho menos resuelta al encontrarse incluida en la zona donde aparecían las señales de la red de hidróxidos (377-950 cm⁻¹).

Otra de las bandas importantes en el espectro de ZnAl-(NO₃) fue la observada a 1630 cm⁻¹, asignada a la vibración de deformación del agua (ν_2). Esta banda en el espectro de ZnAl-[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂] se vio aumentada y ligeramente desplazada hacia

valores de longitud de onda más bajos, como consecuencia de la aparición en esa zona de la señal correspondiente a la vibración de tensión simétrica de los grupos carboxilato, presentes en el complejo de molibdeno. Los grupos carboxilato se detectaron además por el hombro sobre la señal del anión nitrato ($1300-1305\text{ cm}^{-1}$), asignable a la vibración de tensión asimétrica. Estas bandas del grupo carboxilato se observan a 1696 y 1270 cm^{-1} en el ácido 2,2-difenil-2-mercaptoacético (ligando libre) y a $1640-1290\text{ cm}^{-1}$ en el complejo de molibdeno en estado cristalino puro, indicando por el desplazamiento observado que se han coordinado al molibdeno. El hecho de que en la hidrotalcita se encontraran más desplazadas en el mismo sentido sugirió que los grupos carboxilato sufrían una fuerte interacción.

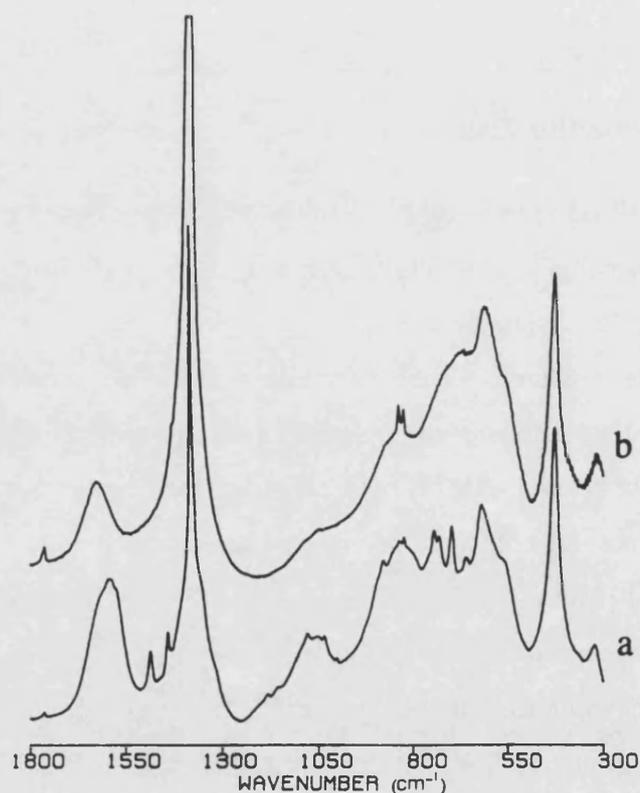


Figura 47.- Espectros IR de $\text{ZnAl}(\text{NO}_3)$ (a) y $\text{ZnAl}[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (b).

La presencia de la especie compleja de molibdeno en la muestra $\text{ZnAl}[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ quedó confirmada por la aparición de bandas en las zonas entre

1400-1500 cm⁻¹ y 700-800 cm⁻¹ (asignables a los anillos aromáticos), y por la observación de bandas alrededor de 900 cm⁻¹ características de enlaces Mo=O, aunque desafortunadamente todas estas bandas quedaban enmascaradas por las señales de la red.

IV.D.2.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear empleando la técnica de polarización cruzada con rotación a ángulo mágico, sobre el complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita, ZnAl-[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂], y sobre la sal compleja (NH₄)₂[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂] (fig. 48), mostraron importantes diferencias. Mientras para el complejo puro se observó sólo una señal correspondiente al C-S-Mo y otra para el COO-Mo a 68.7 y 184.9 ppm respectivamente, en el espectro de ZnAl-[MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂] se apreció que estas señales estaban en ambos casos desdobladas, dando lugar a dos señales para el carbono del grupo carboxilato a 183.5 y 170.7 ppm y dos señales para el carbono que soporta el átomo de azufre a 72.6 y 67.5 ppm.

Estos hechos demostraron, como se observó por cristalografía, que los dos ligandos tiobencilato en el complejo puro son equivalentes por el eje C₂ que bisecta el ángulo O=Mo=O, dando por lo tanto señales únicas para los dos grupos carboxilato y los dos carbonos que soportan a los azufres. El desdoblamiento de estas señales en el complejo intercalado, suponía que en esta nueva situación los dos ligandos tiobencilato no eran magnéticamente equivalentes. Además, mientras en el caso de los carbonos que soportan a los azufres el desdoblamiento era casi simétrico, para los carboxilatos las nuevas señales aparecían desplazadas en el mismo sentido, indicando la existencia de algún factor adicional. Este fenómeno se asoció al hecho de que los grupos carboxilato estaban disociados, como sugirió el análisis de los datos de EXAFS, con lo cual soportaban mayor densidad de carga y su señal aparecía en ambos casos desdoblada y desplazada a campos más bajos.

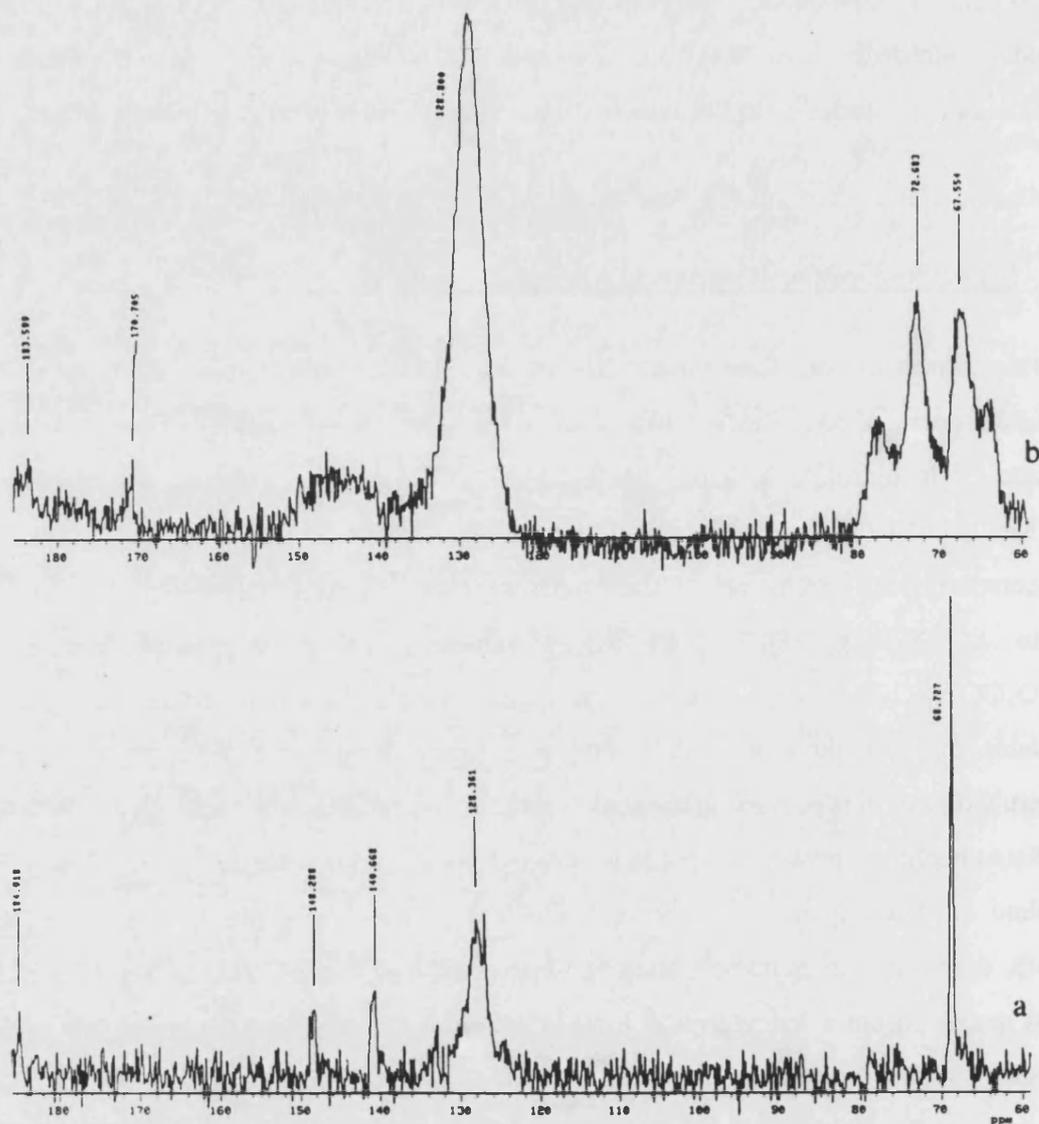


Figura 48.- Espectros de C.P.-M.A.S.-R.M.N. de ^{13}C de $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (a) y $\text{ZnAl}-[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (b).

IV.D.3.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La comparación del espectro XPS de $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ en estado puro, con el espectro XPS del complejo de molibdeno intercalado entre las capas de hidróxidos de la hidrotalcita (fig. 49), permitió establecer en primer lugar que el anión complejo de molibdeno tras su intercalación mantenía el estado de oxidación (VI).

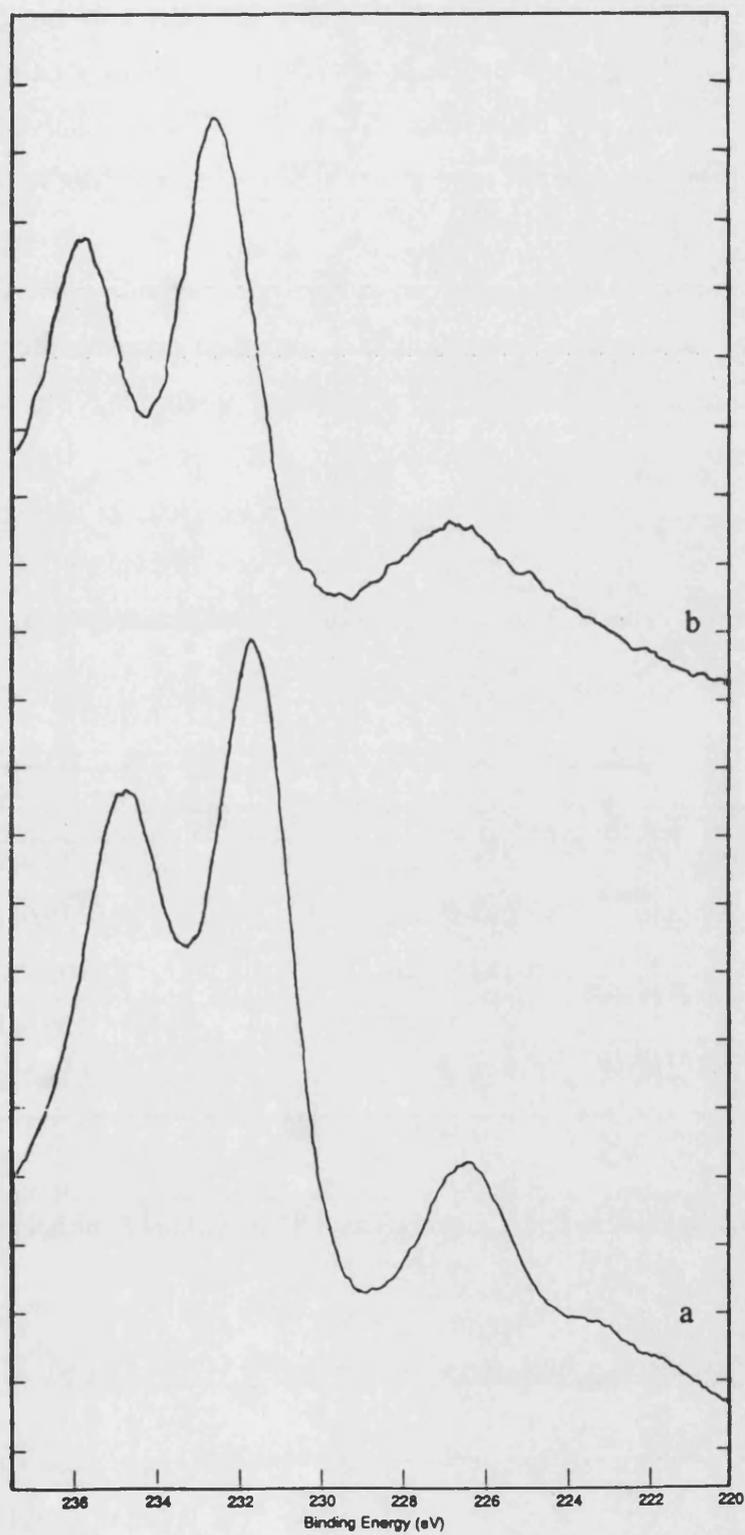


Figura 49.- Espectro XPS de $(NH_4)_2[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ (a) y $ZnAl-[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ (b).

La afirmación fue posible dada la similitud de los valores de energía de los picos $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ encontrados para el molibdeno en el complejo puro y en el interior de la hidrotalcita. Además, el pequeño desplazamiento de los picos relativos al molibdeno intercalado tenían lugar en sentido contrario al esperado para el Mo(V), con lo cual no hubo posibles dudas.

Se obtuvo también el pico $2s$ del azufre, que fue utilizado para calcular las cantidades relativas de este elemento, tanto en el complejo intercalado en la hidrotalcita como en el complejo libre, corroborando en ambos casos la relación $S/Mo = 2$ obtenida con el análisis elemental.

Además de los picos comentados, se midieron los picos $1s$ del oxígeno y $2p$ del azufre (tabla 7), confirmando la buena correlación entre los valores obtenidos para el complejo de molibdeno puro e intercalado entre las capas de la hidrotalcita.

	$[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]^{2-}$	ZnAl- $[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$
Mo $3d_{5/2}$	231.6(2.2)	232.4(2.0)
Mo $3d_{3/2}$	234.5(2.5)	235.6(1.7)
S $2p$	162.5(2.6)	161.9(2.9)
S $2s$	226.4(1.1)	226.9(1.2)
O $1s$	531.7(2.5)	531.7(2.7)

Tabla 7.- Energías de enlace obtenidas del espectro XPS para el complejo de molibdeno puro e intercalado en la hidrotalcita, entre paréntesis se indica la anchura de pico a media altura.

IV.D.4.- Espectroscopía de Absorción de Rayos X (EXAFS, XANES).

El análisis de los datos XANES se facilitó por la comparación entre el espectro obtenido para el complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita y los espectros de complejos de molibdeno relacionados, cuya estructura estaba resuelta por difracción de Rayos X sobre monocristal. Estos compuestos evidentemente fueron el propio complejo de

Mo(VI), $(NH_4)_2[Mo^{VI}O_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$, en estado puro y sus especies reducidas, $(Bu^i_4N)[Mo^VO(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ y $(Bu^i_4N)Na[Mo^{IV}(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_3]$.

La comparación de la posición del borde de absorción entre el complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita y los tres complejos antes mencionados (fig. 50), confirmó que tras la intercalación el molibdeno mantenía su estado de oxidación (VI). En esta figura se apreció además, un hombro en la zona de baja energía del borde de absorción de los espectros correspondientes a los complejos de Mo(VI) y (V) puros y del complejo de Mo(VI) intercalado. Este hombro, que no estaba presente en el espectro del complejo de Mo(IV), era más pronunciado al aumentar el número de átomos de oxígenos terminales alrededor del molibdeno.

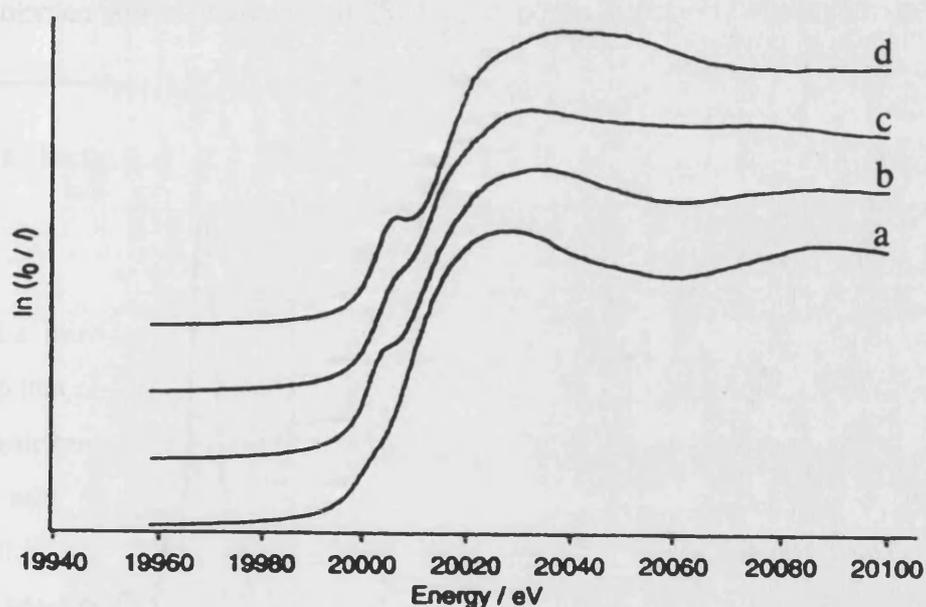


Figura 50.- Espectros XANES en el borde K del molibdeno para $(Bu^i_4N)Na[Mo^{IV}(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_3]$ (a), $(Bu^i_4N)[Mo^VO(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ (b), $(NH_4)_2[Mo^{VI}O_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ (c) y $ZnAl-[MoO_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2]$ (d).

Esta observación había sido previamente evidenciada por Cramer⁽²²⁷⁾ al estudiar diversos complejos de Mo(VI), MoO_4^{2-} , $MoO_3(dien)$ y $MoO_2(S_2CNEt_2)_2$ y Mo(IV), $MoO(S_2CNEt_2)_2$. Según este autor, la aparición del hombro surge de la transición $1s \rightarrow 5s$, la cual gana suficiente intensidad para ser observada, cuando grupos oxo terminales están

presentes sobre centros de molibdeno hexacoordinados de baja simetría y sobre todo, si se ha eliminado su centro de inversión y permite la mezcla de los orbitales 5s-5p.

Como paso previo al estudio de los datos EXAFS del complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita (fig. 51), se llevó a cabo el estudio de los datos EXAFS proporcionados por la sal compleja $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$. Este estudio resultó relativamente sencillo, al tratarse de un complejo cuya estructura cristalográfica era conocida, lo cual permitió utilizar estos datos para acotar los valores de energía (E_0), amplitud de la función de onda (A) y recorrido medio del electrón (R), y obtener finalmente el número y naturaleza de los átomos unidos al molibdeno y sus distancias de enlace medidas por EXAFS. El resultado final proporcionó una configuración alrededor del molibdeno formada por cuatro átomos de oxígeno, dos a distancia corta (1.70 Å) y los otros dos a 2.07 Å y dos átomos de azufre a 2.38 Å (tabla 8), resultados éstos que coincidían con los obtenidos por cristalografía.

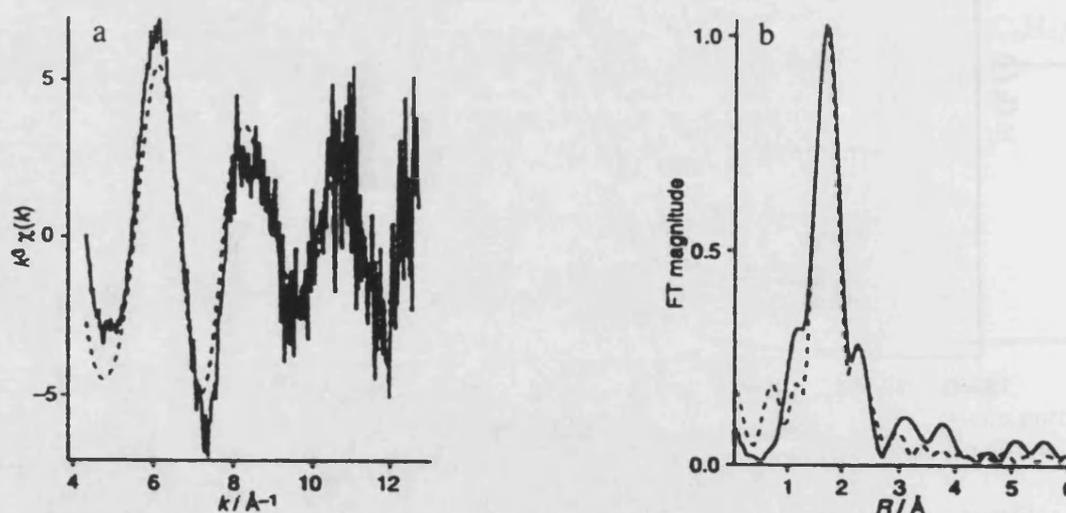


Figura 51.- Espectro EXAFS en el borde K del Mo (a) y la transformada de Fourier asociada (b) para la muestra $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$. La línea continua representa los datos experimentales, mientras la punteada pertenece a los valores calculados.

En principio, dado que la distribución atómica alrededor del molibdeno en el complejo intercalado en la hidrotalcita, no cabía esperar que hubiera sufrido excesivos cambios, se tomaron los datos EXAFS obtenidos para el complejo puro, como base para

acotar los valores de (E_o), (A) y (R). Estimados estos parámetros, fue posible ajustar los datos experimentales y obtener un entorno de coordinación alrededor del molibdeno que mostró diferencias con respecto al del complejo puro (tabla 8).

	Par atómico	Nº átomos	Distancia (Å)	$2\sigma^2$
Complejo Puro	Mo=O	2.0	1.70	0.008
	Mo-O	2.0	2.07	0.007
	Mo-S	2.0	2.38	0.009
ZnAl-[$Mo^{VI}O_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)$]	Mo=O	3.1	1.74	0.005
	Mo-O	1.0	2.46	0.008
	Mo-S	2.0	2.43	0.031

Tabla 8.- Parámetros estructurales para el anión complejo [$Mo^{VI}O_2(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2$] $^{2-}$ puro e intercalado en la hidrotalcita ($ZnAl-[Mo^{VI}O_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$).

La intercalación del complejo de Mo(VI) en el interior de la hidrotalcita, ha supuesto una reorganización de los cuatro oxígenos que rodeaban al molibdeno. Según esta nueva distribución, los grupos carboxilato no han permanecido coordinados al molibdeno cuando este se ha situado entre las capas de la hidrotalcita, quedando los ligandos tiobencilato coordinados al molibdeno sólo a través de los azufres tiolato. También los enlaces Mo-S han sufrido variaciones, aumentando su distancia respecto al complejo puro, pero sobre todo destaca el incremento del parámetro de Debye-Waller. Este incremento se interpreta en base a que en el interior de la hidrotalcita el complejo posee una distribución de distancias Mo-S más ancha. Por último, se observa que el número de oxígenos terminales ha aumentado de dos a tres y para completar la esfera de coordinación del molibdeno se ha situado un oxígeno de una molécula de agua.

Los cambios estructurales observados no pueden ser contrastados con complejos de molibdeno bien caracterizados, dado que no existe ninguno que mantenga el fragmento MoO_3 unido a ligandos con azufres, en el mejor de los casos se podría comparar con complejos tri-oxo de molibdeno con ligandos carboxílicos o amino dicarboxílicos.⁽²²⁸⁻²³¹⁾

En estos complejos la distancia $\text{Mo}=\text{O}_t$ promedio es de 1.74 Å, la distancia $\text{Mo}-\text{O}_{\text{carboxilato}}$ promedio, en *trans* a un grupo oxo, es de 2.19 Å y la distancia $\text{Mo}-\text{O}$ para una molécula de agua coordinada al molibdeno es de 2.402 Å.

Teniendo en cuenta los datos aportados por el espectro de absorción de Rayos X y los precedentes que existían en la bibliografía, se ha propuesto un entorno de coordinación alrededor del átomo metálico del tipo $\text{MoO}_3(\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})$ (fig. 52).

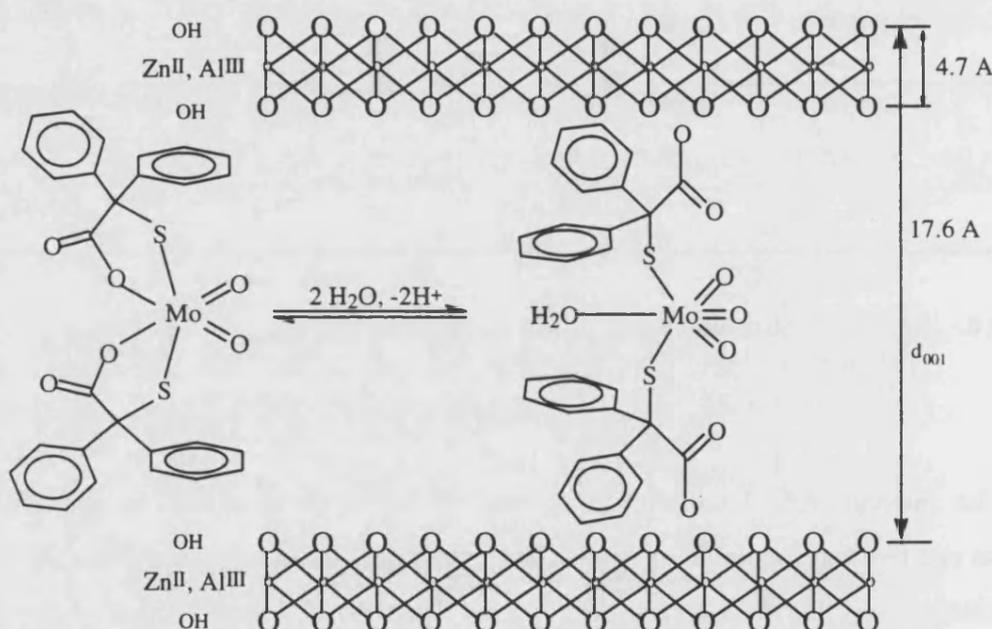


Figura 52.- Disposición más probable para el anión complejo de Mo(VI) al ser intercalado entre las capas de la hidrotalcita.

La disociación de los dos grupos carboxilato, puede ser explicada en base a las fuertes interacciones coulómbicas que se generan entre estos grupos y las capas de hidróxidos de la hidrotalcita. Los grupos carboxilato poseen más carga negativa y son más lábiles que los grupos tiolato, lo cual favorece una reacción como la reseñada en la figura 52. En esta reacción, la disociación de los grupos carboxilato por efecto de las capas de hidróxidos, induce una carga positiva en el centro de Mo que permite la transferencia de un

átomo de oxígeno desde una molécula de agua, sin cambio en el estado de oxidación del molibdeno.

La comparación de los espectros UV-Vis de dos disoluciones, una que contenía el anión complejo de molibdeno extraído de la hidrotalcita (por suspensión de ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂(H₂O)] en una disolución etanólica de nitrato amónico) y la otra obtenida por la disolución de la sal compleja (NH₄)₂[Mo^{VI}O₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂] en etanol, permite proponer que la reacción de intercalación es reversible.

Finalmente los datos de EXAFS se analizaron mediante el método BVSA (Bond Valence Sum Analysis). Este método es complementario de la espectroscopía de absorción de Rayos X, la cual proporciona información concerniente al estado de oxidación del átomo metálico, naturaleza y distancias de los átomos vecinos. Las siguientes expresiones:

$$V_i = \sum S_{ij} \qquad S_{ij} = \exp [(r_0 - r_{ij}) / B]$$

donde r_{ij} es la distancia de enlace, B es considerado constante con un valor de 0.37 para este tipo de compuestos y r_0 es un valor propio de cada par atómico,⁽²³²⁾ permiten relacionar el estado de oxidación (V_i) del ion metálico con la suma de las valencias de enlace (S_{ij}) calculadas para cada enlace metal-ligando.

Con este método se han estudiado las estructuras de los complejos de Mo(VI) con el ligando 2,2-difenil-2-mercaptoacético, en estado libre e intercalado en la hidrotalcita (tabla 9), obteniendo en ambos casos valores de V_i próximos a 6. Además, se ha contemplado la posibilidad de que la distancia Mo-O_{agua} se acortara hasta 2.12 Å, cuando el complejo está intercalado en la hidrotalcita, dado que esta disposición es también compatible con los datos de EXAFS, sin embargo esta opción fue desestimada porque el valor de V_i que se obtiene es excesivamente elevado.

Así, el método BVSA ha permitido elegir el mejor ajuste entre las varias posibilidades expuestas por los resultados de EXAFS y confirmar además que la opción definitiva es compatible con el estado de oxidación del centro metálico estudiado.

	$[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ entorno $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{S}_2)]$		$\text{ZnAl}-[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ entorno $[\text{MoO}_3(\text{OS}_2)]$	
	r_{ij} (Å)	S_{ij}	r_{ij} (Å)	S_{ij}
Mo-O^a				
Mo=O	1.712	1.694	1.74	1.57
Mo-O _{carboxilato}	2.175	0.485	--	--
Mo-O _{agua}	--	--	2.46	0.22
Mo-S^b				
Mo-S _{tiolato}	2.422	0.782	2.43	0.76
	$V_i = \sum S_{ij} = 2 S_{\text{Mo=O}} + 2 S_{\text{Mo-Ocar}} + 2 S_{\text{Mo-S}} = 5.92$		$V_i = \sum S_{ij} = 3 S_{\text{Mo=O}} + 2 S_{\text{Mo-Oagua}} + 2 S_{\text{Mo-S}} = 6.43$	

a: $r_o = 1.907$ Å para el par atómico Mo-O

b: $r_o = 2.331$ Å para el par atómico Mo-S

Tabla 9.- Resultados de la aplicación del método BVSA a los complejos de Mo(VI) con el ligando 2,2-difenil-2-mercaptoacético en estado libre e intercalado.

IV.D.5.- Ciclovoltamperometría.

Se procedió al estudio ciclovoltamperométrico de los sistemas $\text{ZnAl}-[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ englobados en electrodos de pasta de carbono inmersos en diferentes medios electrolíticos.⁽²³³⁾ La respuesta electroquímica depende del disolvente, sal de fondo utilizada y otras condiciones experimentales, mostrando diferencias entre la obtenida para el complejo de molibdeno puro e intercalado en la hidrotalcita.

El ciclovoltamperograma (CV) obtenido sobre electrodo de pasta de carbono modificado por la adición del sistema $\text{ZnAl}-[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$, en medio acuoso (NaClO_4 0.15 M) (fig. 53), mostró un pico catódico bien marcado a -1080 mV seguido de picos anódicos mucho menos acusados a -80 , $+380$ y $+770$ mV. La reducción del complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita tiene lugar mediante un proceso

electroquímicamente irreversible. Los relativamente elevados valores de la corriente de pico registrada sugieren que puede tratarse de un proceso bielectrónico.

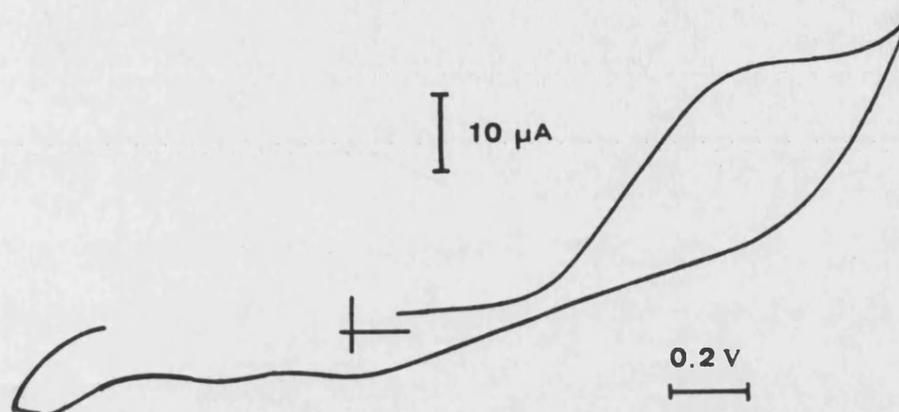


Figura 53.- Ciclovoltamperograma del sistema ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂(H₂O)] en una disolución acuosa. Velocidad de barrido 0.1 V/s.

Este registro ciclovoltamperométrico es significativamente distinto al obtenido utilizando electrodos modificados mediante adición de la sal amónica del complejo a la pasta de grafito (fig 54). El CV del complejo puro presentó un pico catódico a -1280 mV seguido de un único pico anódico bien marcado a -230 mV. Este registro ciclovoltamperométrico pudo interpretarse sobre la base de una reducción bielectrónica irreversible acompañada de protonación, de la que resulta la abstracción de un grupo oxo y la formación de una especie de molibdeno (IV) con único grupo oxo terminal (Ec. [29]).



En el barrido anódico siguiente, la especie de Mo(IV) se oxida en un proceso monoelectrónico quasi-reversible (-650 mV) a una especie semejante de Mo(V) (Ec. [30]).

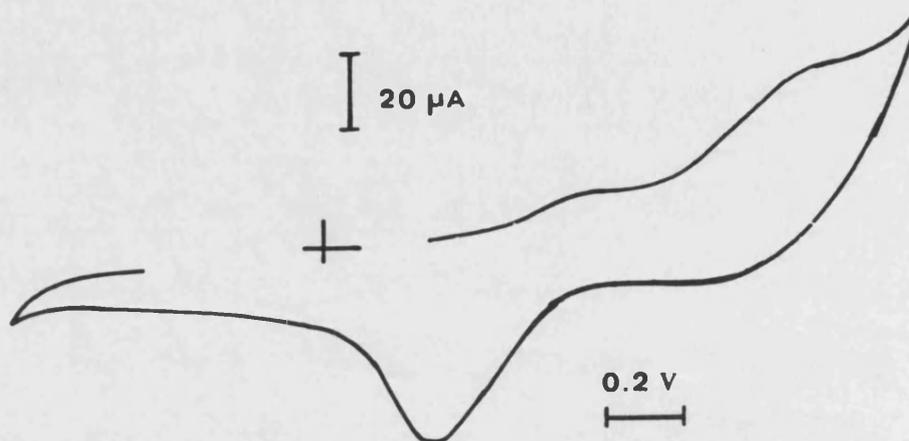
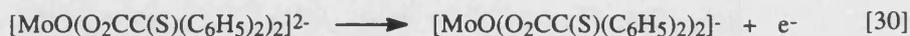


Figura 54.- Ciclovoltamperograma del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$ puro, en medio acuoso. Velocidad de barrido 0.10 V/s.

La diferencia entre el complejo puro e intercalado entre las capas de la hidrotalcita se hizo más acusada cuando se utilizaron disolventes apróticos, como acetonitrilo o DMF, en los que el complejo puro no sufre reducción electroquímica en el intervalo de potenciales estudiado. Sin embargo, en estos disolventes el complejo intercalado en la hidrotalcita mostró un comportamiento electroquímico semejante al descrito en medio acuoso (tabla 10). Puesto que en disolventes apróticos el complejo de partida es electroinactivo,⁽¹³⁶⁾ parece evidente la existencia de un cambio sustancial en el “medio de reacción” que siente el complejo en el interior de la hidrotalcita, con respecto al que posee en disolución

Teniendo en cuenta los resultados expuestos se pudieron establecer las siguientes consideraciones: i) La reducción del complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita tiene lugar en una etapa irreversible que involucra probablemente la transferencia de dos electrones y dos protones dando lugar a una especie de Mo(IV). ii) Dicha reducción tiene lugar a un potencial 200 mV menor que el complejo puro en medios próticos, indicando que es más fácilmente reducible. De acuerdo con lo observado por Anson y col.,⁽⁴⁴⁹⁾ el

potencial de reducción del Mo(VI) disminuye al aumentar el número de grupos oxo terminales, lo cual se ha comprobado por EXAFS que sucede cuando el complejo se intercala en la hidrotalcita. Por tanto, la disminución observada en el potencial de reducción, podría relacionarse con el aumento del número de grupos oxo terminales en la esfera de coordinación del molibdeno. iii) La ausencia de un par reversible Mo(IV)/Mo(V) semejante al observado entre las especies [Mo^{IV}O(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂]²⁻ y [Mo^VO(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂]⁻ cuando el sistema no está intercalado, parece indicar que se ha evitado la especie de Mo(V) con un oxígeno terminal menos que la correspondiente especie de Mo(VI). iv) La reducción del complejo intercalado es sensiblemente independiente del disolvente y de la sal de fondo utilizados, lo cual contrasta abiertamente con el comportamiento electroquímico del complejo puro. Esta característica se ha atribuido a la presencia de las láminas de hidróxidos alrededor del complejo, las cuales crean un “medio de reacción” independiente del disolvente empleado.

Medio	Sal de fondo	E _p (mV)
Agua	NaCl (0.15 M)	-1080
Metanol	NEt ₄ ClO ₄ (0.10 M)	-1050
DMF	NEt ₄ ClO ₄ (0.10 M)	-1080
Acetonitrilo	NEt ₄ ClO ₄ (0.10 M)	-1100

Tabla 10.- Potenciales de pico ciclovoltamperométricos vs SCE para electrodos de pasta de grafito modificados por adición de ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂(H₂O)].

IV.E.- CONCLUSIONES.

1.- En este trabajo se ha conseguido por vez primera la intercalación de un complejo de molibdeno, con un entorno de coordinación representativo del existente en los molibdoenzimas, entre las capas de hidróxidos de una hidrotalcita. La intercalación ha sido realizada utilizando el método de intercambio directo, sobre una hidrotalcita ZnAl-(NO₃) con una relación de metales Al/(Al + Zn) cercana a 0.25, previamente preparada. Se ha llevado a cabo un estudio sobre los parámetros que tienen influencia directa en el rendimiento del proceso de intercambio, lo cual ha permitido definir unas condiciones operativas: i) Temperatura de cristalización 80°C. ii) Período de tiempo para un intercambio directo no inferior a 48 hr. En estas condiciones se ha conseguido intercalar más de un 20% (en peso) de complejo, cantidad que se considera adecuada para los fines posteriores de este material.

2.- La caracterización del nuevo material, ha puesto de manifiesto que el proceso de intercalación: i) No altera el estado de oxidación del molibdeno, (VI), lo cual se ha comprobado por la Espectroscopía Fotoelectrónica y de Absorción de Rayos X, y por Ciclovoltamperometría. ii) No cambia la estequiometría del complejo de molibdeno, 1:2 Mo/((C₆H₅)₂C(S)COO), habiendo sido demostrado por la relación S/Mo obtenida en XPS, el entorno de coordinación observado en EXAFS y sobre todo por los resultados termogravimétricos y del análisis elemental. iii) Modifica el entorno de coordinación del molibdeno que pasa de ser MoO₂(SO)₂ a MoO₃S₂(OH)₂. El cambio viene motivado por la descoordinación de los grupos carboxilato de los ligandos, al situarse entre las láminas de hidróxidos de la hidrotalcita. Esta descoordinación, conlleva la inclusión en la esfera de coordinación del molibdeno de un nuevo ligando oxo terminal (situado al igual que los dos grupos oxo terminales ya existentes a una distancia de 1.74 Å) y un oxígeno de una molécula de agua (a una distancia de 2.46 Å). Estas variaciones en la esfera de coordinación del molibdeno han sido establecidas en base a los datos aportados por el estudio realizado en EXAFS y corroboradas por el método BVSA.

3.- La ubicación del anión complejo de Mo(VI) entre las láminas de la hidrotalcita es fruto de la compensación de parte de la carga positiva, producida al sustituir cationes divalentes por trivalentes en las laminas de hidróxidos metálicos. Sin embargo, uno de los factores decisivos para que se produzca la intercalación del anión complejo, se debe a la interacción existente entre las capas de hidróxidos y los grupos carboxilato de los ligandos, lo cual provoca su descoordinación del molibdeno. Esta fuerte interacción explica la relativa facilidad con que se intercala el sistema estudiado, frente a otros sistemas dianiónicos similares en los cuales no se dispone de grupos carboxilato en los ligandos. No obstante, el proceso de intercalación del anión complejo de molibdeno entre las láminas de hidróxidos de la hidrotalcita, con todos los cambios que supone en la estructura molecular del complejo, es reversible, como demuestra el hecho de que por intercambio aniónico es posible retirarlo del espacio interlaminar y comprobar que en disolución se tiene de nuevo el complejo *cis*-dioxo, con los ligandos tiobencilato coordinados de forma bidentada.

4.- El estudio electroquímico ha aportado pruebas importantes, que además de apoyar la ubicación del complejo en el espacio interlaminar de la hidrotalcita, resultan de gran interés: i) Para el complejo de molibdeno intercalado se observan potenciales de reducción muy similares en medios de polaridad muy diferente, a diferencia de lo que sucede con el complejo puro, el cual es, desde el punto de vista electroquímico, inactivo en medios apolares. Estos resultados, pueden interpretarse considerando que el complejo está en el interior de la hidrotalcita, con lo cual el medio de reacción real que siente no es el disolvente aprótico, sino el que determinan las capas de hidróxidos, mucho más polar. ii) El potencial de reducción del complejo intercalado es 200 mV menor que el observado para el complejo puro, lo cual está de acuerdo con el aumento en el número de grupos oxo terminales, según predicen Anson y col.. Dado que la forma trioxo sólo puede existir cuando se intercala el complejo, la disminución del potencial de reducción se relaciona indirectamente con la intercalación del complejo en el espacio interlaminar de la hidrotalcita. iii) La ausencia, en los ciclovoltamperogramas del complejo intercalado, de picos asignables al par reversible Mo(IV)/Mo(V), semejantes a los observados para el complejo puro, se interpreta como que se ha logrado evitar la formación de la especie de Mo(V) con un oxo terminal menos que la correspondiente especie de Mo(VI). Esta es

posiblemente, una de las conclusiones más importantes que se deducen de la exhaustiva caracterización llevada a cabo sobre el sistema $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{H}_2\text{O})]$, puesto que, como se ha comprobado en el capítulo anterior, la especie de Mo(V) con un grupo oxo terminal menos en su esfera de coordinación, no es capaz de ser reoxidada por el oxígeno molecular, impidiendo la formación de ciclos catalíticos.

**V.- REACCIONES HETEROGÉNEAS
CATALIZADAS POR $Zn^{II}Al^{III}$ -
 $[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$].**

V.A.- GENERALIDADES SOBRE LOS SISTEMAS HIDROTALCÍTICOS UTILIZADOS EN CATÁLISIS.

Una de las partes más estudiadas de la extensa química del Molibdeno ha sido las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno (OAT) y las de transferencia acoplada electrón-protón (CEPT), siendo numerosos los trabajos publicados durante los últimos años sobre este tema. En la bibliografía, se ha descrito la transferencia de un átomo de oxígeno desde un complejo de Mo(VI), con ligandos azufre dadores, a un substrato, produciendo su oxidación y un complejo reducido de Mo(IV). La reactividad de estas especies reducidas revela algunas de las complicaciones relacionadas con la química del molibdeno en disolución. Las reacciones de transferencia electrónica de esfera interna, entre los complejos reducidos de Mo(IV) y los correspondientes complejos de Mo(VI), dan lugar a especies dímeras o monómeras de Mo(V) que son, en la mayoría de los casos, el punto final de los procesos de oxidación y reducción, puesto que son especies inactivas desde el punto de vista catalítico.

Para evitar la formación de estas especies se ha utilizado ligandos estéricamente impedidos, que entorpecen la formación del puente Mo-O-Mo en el dímero de Mo(V). En este sentido, se han sintetizado muchos ligandos, algunos muy importantes, que al coordinarse con el molibdeno forman complejos capaces de llevar a cabo reacciones similares a las realizadas por los molibdoenzimas. No obstante, estos complejos son, en la mayoría de los casos, solubles únicamente en disolventes orgánicos apróticos, tan sólo unos pocos han sido capaces de reaccionar frente a tioles aromáticos y entre ellos, sólo el complejo de Mo(VI) con el ácido 2,2-difenil-2-mercaptoacético, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, ha conseguido oxidar a tioles alifáticos.

Sin embargo, el producto de reducción de este complejo de Mo(VI) no es una especie de Mo(IV), como en la mayoría de los casos en que se utilizan ligandos estéricamente impedidos, sino una serie de especies monómeras de Mo(V) relacionadas a través de un equilibrio pH-dependiente. Este equilibrio puede ser desplazado en uno u otro sentido, dependiendo de las condiciones del medio de reacción. Cuando se utilizan disolventes polares, en un intento por conseguir un medio de reacción parecido al que disponen los molibdoenzimas naturales, la especie mayoritaria es un complejo de Mo(V)

con un sólo grupo oxo terminal. Esta especie, obtenida al perderse un ligando oxo terminal por doble protonación tras la reducción monoelectrónica de la especie de Mo(VI), no puede reoxidarse hasta el complejo inicial de Mo(VI) y rompe la posibilidad de formar un ciclo catalítico.

Para prevenir la formación de estas especies de Mo(V), en las que la pérdida de uno de los ligando oxo impide su posterior reoxidación hasta la especie de Mo(VI) inicial, y además evitar la formación de especies dímeras de Mo(V), por causa de la reacción de comproporción entre las especies de Mo(VI) y Mo(IV) se propone en este trabajo la utilización de complejos aniónicos de molibdeno y su intercalación entre las capas de hidróxidos de una hidrotalcita.

Con esta estrategia se conseguiría, por una parte aislar físicamente las especies de Mo(VI) y Mo(IV), evitando así la indeseada reacción de transferencia electrónica de esfera interna; y por otra controlar mejor la cantidad de protones accesibles en las inmediaciones de las especies de molibdeno, impidiendo la pérdida por protonación de un grupo oxo.

En este sentido, no existe hasta el momento ningún complejo de molibdeno capaz de llevar a cabo reacciones del tipo OAT o CEPT, intercalado entre las láminas de una matriz inorgánica tipo hidrotalcita. Sin embargo son muchos los compuestos que se han intercalado en sistemas de este tipo.

Los procedimientos para intercalar aniones complejos varían según los casos, pero generalmente tienen lugar por intercambio de parte de los aniones de una hidrotalcita original que resulte fácil de obtener. Entre los métodos de intercambio destacan por su utilización el método directo (suspensión de la hidrotalcita original en una disolución del anión a intercambiar) y el de intercalación por regeneración (consiste en la calcinación de la hidrotalcita original que posteriormente es regenerada con una disolución que contiene al anión a intercalar).

El primero de estos métodos fue utilizado en este trabajo para obtener la intercalación de la especie compleja de Mo(VI), $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$, entre las capas de la hidrotalcita. Este método requiere que el anión de la hidrotalcita sea fácilmente sustituible, por ejemplo Cl^- , NO_3^- , etc. La intercalación por regeneración se utiliza para aniones tales como el carbonato, dada la reticencia de este anión a abandonar el espacio interlaminaar.

Aunque no existen precedentes sobre aniones complejos de molibdeno intercalados en matrices inorgánicas tipo hidrotalcitas, capaces de reaccionar con tioles, si se ha descrito en la bibliografía la oxidación de tioles por complejos de cobalto intercalados en una hidrotalcita, con Mg^{II} y Al^{III} como cationes metálicos.⁽²²⁴⁾ De esta forma, Pinnavaia y col., en el año 1991, llevaron a cabo la intercalación por regeneración del anión phtalocianinatetrasulfonato de cobalto (II) en una hidrotalcita magnesio-aluminio.

Según los autores citados, la intercalación del anión complejo de Co(II) aumenta su estabilidad térmica y su capacidad reactiva. Comparando los resultados obtenidos para la oxidación de tioles en las mismas condiciones (pH = 9.25) por el anión complejo de Co(II) en fase homogénea e intercalado, encontraron que la velocidad de reacción del anión complejo de Co(II) en condiciones heterogéneas se había duplicado.

Con objeto de formar ciclos catalíticos se buscaron substratos capaces de reoxidar los complejos de molibdeno hasta su estado de oxidación inicial, Mo(VI). Entre los diversos substratos descritos en la bibliografía capaces de reoxidar los complejos de molibdeno, se eligieron el nitrobenzeno y el dióxígeno.

La reducción de compuestos nitroderivados hasta anilinas es una reacción importante, debido al interés que despiertan estos compuestos en la industria farmacéutica y de los colorantes. La anilina se obtiene en escala industrial mediante la reducción del nitrobenzeno con hierro y ácido clorhídrico o bien por hidrogenación catalítica. Como dato que atestigua el interés del proceso indicaremos que el 97 % del nitrobenzeno producido en EE.UU. se consume en la obtención de anilina.

En el laboratorio existe mayor diversidad de métodos para obtener anilina a partir de nitrobenzeno. La forma más común consiste en seguir los pasos de la reducción industrial, utilizando SnCl₂ en lugar de hierro, en medio ácido. En otros casos, la reducción se realiza empleando complejos carbonílicos de rutenio con CO/H₂O.⁽²³⁵⁻²³⁹⁾ La utilización de bacterias anaeróbicas que encuentran en el nitrobenzeno el aporte de oxígeno⁽²⁴⁰⁻²⁴⁵⁾ o bien la reacción con complejos de paladio o rutenio soportados,^(246,247) son otras formas de llevar a cabo esta reducción.

En la naturaleza, la reducción de compuestos nitroderivados la realizan los enzimas del tipo nitrorreductasa y se cree que procede por transferencia de un átomo de oxígeno desde el nitrógeno hasta el centro de Mo(IV) del enzima. El centro de Mo(VI) así formado

es reducido otra vez por los agentes fisiológicos a través de reacciones de transferencia acoplada electrón-protón.

El otro substrato oxidante elegido es el dioxígeno que forma parte de los ciclos catalíticos de la mayoría de los molibdoenzimas, a los que estos complejos pretenden imitar. Su reducción da lugar a peróxido de hidrógeno, eliminado como agua al ser transformado por reacciones colaterales, o bien se obtiene directamente agua como producto de la reducción. Se puede ver que se trata de un substrato idóneo pues no altera el medio de reacción cuando se utiliza medio acuoso para llevar a cabo la reacción, tal es el caso de los molibdoenzimas. Además, es un reactivo económico, fácil de manejar, no contaminante y no tóxico en las condiciones en que se utilizó para realizar los experimentos.

V.B.- ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIONES CATALIZADAS POR ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)(H₂O)].

Tras obtener el cromatograma para cada una de las muestras según se describió en la parte experimental, se procedió al análisis de la información contenida en los mismos. En primer lugar, se realizó un calibrado previo, inyectando en el cromatógrafo mezclas de nitrobenceno, tiofenol y etilbenceno cuya concentración era perfectamente conocida.

Se prepararon ocho mezclas que cubrían todo el intervalo de concentraciones en el que posteriormente se trabajaría. Cada mezcla se inyectó tres veces con el fin de acotar el error experimental del método de análisis. Se establecieron tres rectas de calibrado, nitrobenceno-etilbenceno y tiofenol-etilbenceno para poder cuantificar la reacción entre el tiofenol y el nitrobenceno y tiofenol-nitrobenceno para la reacción entre el tiofenol y el dióxígeno. Cada recta de calibrado consistió en la representación de la relación de cuentas (tomadas de los cromatogramas) frente a la relación de moles.

Una vez obtenidas las rectas de calibrado se calculó, a partir de la relación de cuentas reactivo-patrón, la relación de moles para una muestra de composición desconocida, tras añadir a ésta una cantidad conocida de patrón externo, tal como se indicó en la parte experimental. De esta forma, se consiguió calcular los moles de cada reactivo para cada muestra obtenida tras el filtrado. Conocida la cantidad de muestra retirada del reactor (por pesada) y la cantidad de muestra que en él permanece, es posible calcular los moles que quedan de cada reactivo en el reactor como una función del tiempo (ver apéndice).

Después de poner a punto el montaje experimental y diseñado el método de tratamiento de los datos, necesario para poder seguir la evolución de dichas reacciones, se llevó a cabo una serie de experimentos cuyo objetivo fue determinar las leyes empíricas de velocidad.

V.B.1.- Reacción entre tiofenol y nitrobenzeno.

En esta parte, se describirá las reacciones que tienen lugar entre el tiofenol y el nitrobenzeno. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando etanol como disolvente bajo atmósfera de Ar para evitar la interferencia del oxígeno.

En primer lugar, se diseñaron unos experimentos preliminares, cuyo objetivo fue definir las condiciones de reacción idóneas para llevar a cabo el estudio cinético. El principal factor que se estudió fue la conveniencia de utilizar una resina de intercambio protónico, Amberlite IR 120 (H). Para ello se realizaron cuatro experimentos (tabla 11), en los que se mantuvo constante la concentración de tiofenol y nitrobenzeno, la temperatura (75°C), y la única diferencia entre ellos fue la naturaleza del “catalizador” utilizado.

$[\text{PhSH}] \cdot 10^2$ (mol)	$[\text{PhNO}_2] \cdot 10^3$ (mol)	ZnAl-(NO ₃) (mg)	ZnAl-[MoO ₃ (O ₂ CC(S)(C ₆ H ₅) ₂)(H ₂ O)] (mg)	Amberlite (mg)
9.197 ± 0.001	5.33 ± 0.01	200 ± 1	-	-
9.067 ± 0.001	5.15 ± 0.01	200 ± 1	-	200 ± 1
9.149 ± 0.001	5.35 ± 0.01	-	200 ± 1	-
9.215 ± 0.001	5.42 ± 0.01	-	200 ± 1	200 ± 1

Tabla 11.- Cantidades utilizadas en los experimentos en los cuales se demostró la conveniencia de utilizar la resina protónica Amberlite IR 120(H).

La cinética de las mezclas reactantes fue seguida por cromatografía de gases, tal como se ha descrito. Se observó en los cromatogramas la disminución del área de los picos que aparecían a 8.3 y 10.2 min., correspondientes al tiofenol y nitrobenzeno respectivamente. En las reacciones en las que se había utilizado la hidrotalcita sin complejo de molibdeno apenas si se observó consumo de los reactantes, mientras que en las reacciones donde había complejo de molibdeno se apreció una rápida disminución de los picos asociados a los reactivos y el crecimiento de dos nuevos picos a 15.5 y 8.4 min. que se asignaron *a posteriori* al disulfuro del tiofenol y la anilina respectivamente (fig. 55). Se

trabajó en exceso de tiol, por lo que la concentración de éste apenas si sufrió variación. En estas condiciones experimentales se consumió (en unas horas) todo el nitrobenzeno que había en el medio.

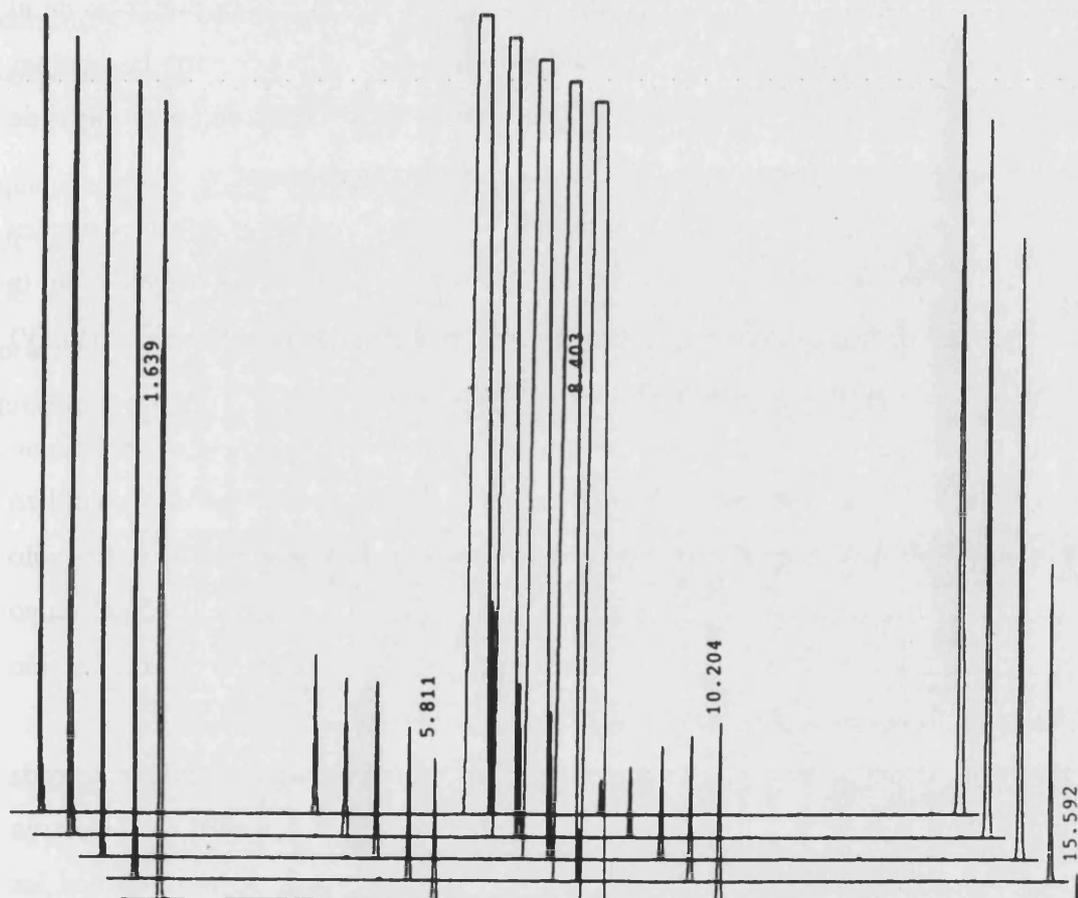


Figura 55.- Variación de las concentraciones de los reactivos y productos observados por cromatografía de gases.

Un análisis más detallado de los resultados permitió averiguar que la reacción en la que se utilizó solamente hidrotalcita con nitrato se había consumido un 2% del tiofenol inicial, mientras en el experimento en el que se trabajó con $ZnAl-(NO_3)$ y Amberlite no se observó este consumo de tiofenol. En ambos casos, la cantidad de nitrobenzeno permaneció inalterada. Este hecho se explicó en base a la facilidad con que las trazas de

oxígeno que pueden existir en el medio de reacción oxidan al tiofenol en medios neutros o ligeramente básicos, a través de la especie tiofenolato. La presencia de Amberlite impide la disociación del protón evitando así su oxidación.

El Amberlite causó el efecto contrario cuando se utilizó junto a la hidrotalcita con complejo intercalado. En estos casos, la presencia de Amberlite provocó un aumento de la velocidad de la reacción, hecho que se explica teniendo en cuenta que su presencia en el medio de reacción reprime la disociación del tiofenol, el cual se introduce entre las láminas de la hidrotalcita, en su forma neutra, de forma que se evita su adsorción sobre las capas de hidróxidos y se facilita su acercamiento al centro activo de molibdeno.

La reacción con el complejo de molibdeno se favorece cuando el tiol se encuentra en su forma neutra, puesto que la reducción del centro metálico va seguida de la protonación de una de los ligandos oxo terminales, que en una segunda reducción a Mo(IV) sale de la esfera de coordinación del molibdeno en forma de agua.

A continuación, se identificó en la disolución donde había complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita y Amberlite, los productos y los reactivos. Para ello, se utilizó un cromatógrafo de gases equipado con un detector de masas. Los espectros de masas sólo detectaron el disulfuro (con un pico molecular de 218) formado a partir del tiofenol (cuyo pico molecular es 110), y la fenilamina (pico molecular 93) como resultado de la reducción del nitrobenzeno (pico molecular 123).

Esta asignación se llevó a cabo comparando los espectros de masas obtenidos de cada producto detectado con los que aparecen en la librería del equipo. Además, se apreciaron una serie de hechos que apoyaron esta asignación. En primer lugar, se observó que los productos (o reactivos) que poseen nitrógeno dieron lugar a un pico molecular impar, propio de los compuestos nitrogenados, mientras por su parte el tiofenol y el disulfuro del tiofenol presentaron un espectro en el que la masa de todos los fragmentos estaba duplicada, con valores de n y $n + 2$ debido a la existencia de los isótopos ^{32}S y ^{34}S , respectivamente.

Este resultado indicó que el nitrógeno del nitrobenzeno se reducía desde su estado de oxidación máximo al mínimo observado en compuestos orgánicos, necesitando para ello el aporte de 6 e⁻. La reducción del nitrobenzeno hasta anilina que se ha observado en las reacciones catalizadas por $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ parece estar de acuerdo

con la estequiometría calculada para la reacción entre el nitrobenceno y el tiofenol (1:6). La aceptación de la estequiometría y el hecho de que la transferencia de grupos oxo se realice a través del complejo de molibdeno, equivalía a decir que cada mol de anilina se formaba como resultado de la ejecución de tres ciclos de oxidación reducción $Mo(IV) \rightarrow Mo(VI)$. Sin embargo, el hecho de que no se observara los productos descritos en la bibliografía como intermedios de la reducción del nitrobenceno (nitrosobenceno e hidroxilamina), hizo sospechar que el sistema podía presentar un mecanismo de reacción anómalo.

La no observación de los productos intermedios por cromatografía de gases implica que son muy reactivos, por lo que su concentración es pequeña y no pueden ser detectados; de hecho si se representa los moles de nitrobenceno que quedan en el reactor más los moles de anilina formados frente al tiempo (fig. 56), se observa como la suma coincide en la práctica con la cantidad inicial de nitrobenceno, quedando así confirmado que los productos intermedios tienen concentración realmente pequeña.

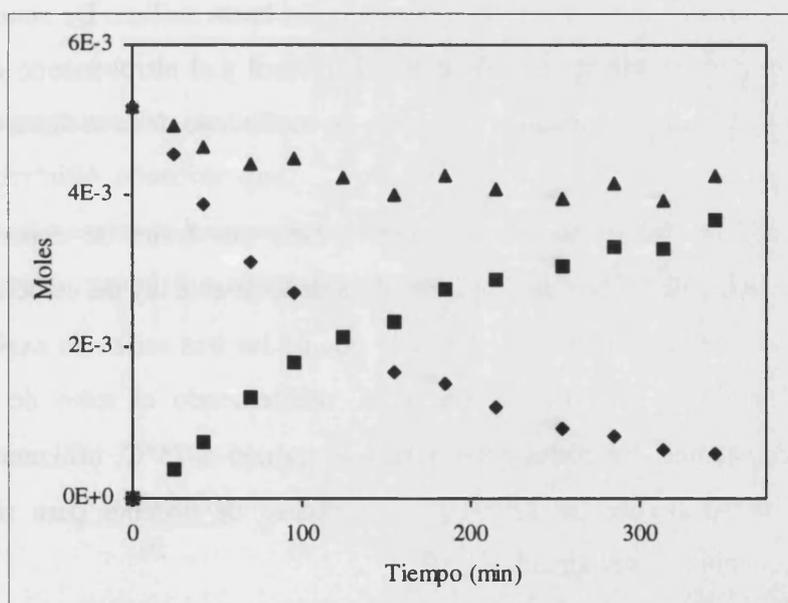


Figura 56.- Representación de los moles de Nitrobenceno (◆), Anilina (■) y la suma de ambos (▲) vs tiempo, para una reacción en la que la cantidad inicial de nitrobenceno era de 5.2 mmoles, la cantidad inicial de tiofenol 93.5 mmoles y se añadieron 200 mg de $ZnAl-[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$ y 200 de Amberlite. La temperatura fue de 75°C.

Estos resultados hicieron intuir que, si las reacciones en las que intervienen los intermedios eran tan rápidas y su concentración tan pequeña que no podían detectarse por

cromatografía, quizás fuera debido a que el nitrosobenceno y la hidroxilamina no reaccionan con el complejo de Mo(IV), como inicialmente se supuso, sino que son reducidos directamente por el tiofenol que existe en el medio de reacción, sin ser necesaria la mediación del complejo de molibdeno.

Se realizó entonces, un experimento en el que, en lugar de nitrobenzeno, se utilizó nitrosobenceno como oxidante. El resultado fue clarificador pues, apenas puestos en contacto el nitrosobenceno y el tiofenol, y antes de haber añadido el catalizador, ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)(H₂O)], la reacción había concluido y todo el nitrosobenceno se había transformado en anilina, consumiéndose por cada mol de nitrosobenceno cuatro moles de tiol. La velocidad de esta reacción explicó porqué no se pudo detectar los productos intermedios en la reducción del nitrobenzeno durante los experimentos cinéticos.

Estos resultados indican que la reducción de nitrobenzeno a anilina no tiene lugar en ausencia de complejo de molibdeno, pero su participación se limita al paso de nitrobenzeno a nitrosobenceno, teniendo lugar luego una reacción entre el nitrosobenceno y el tiofenol en fase homogénea que provoca su reducción hasta anilina. De acuerdo con esta hipótesis, la estequiometría de la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzeno debe ser 6:1, pero por cada mol de anilina formado el complejo de molibdeno debe realizar un sólo ciclo Mo(IV)→Mo(VI).

Una vez definido el sistema, se llevaron a cabo tres series de experimentos con objeto de obtener la ley de velocidad empírica. Para deducir esta ley de velocidad empírica se utilizó el método de aislamiento.⁽²⁴⁸⁾ En cada una de las tres series de experimentos se varió la concentración de uno de los reactivos, manteniendo el resto de condiciones experimentales constantes. En todas estas series se trabajó a 75°C, utilizando 20 ml de etanol, 200 mg de Amberlite IR 120 (H) y un exceso de tiofenol para simplificar la obtención de la ecuación de velocidad.

Variación de la concentración del reactivo en exceso:

En la primera serie (Serie A₇₅) se varió la concentración del reactivo en exceso, el tiofenol, manteniendo constante la concentración del nitrobenzeno y la cantidad de

catalizador, ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)(H₂O)] de acuerdo con los datos que aparecen en la (tabla 12).

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	[PhNO ₂]·10 ³ (mol)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)
Serie A ₇₅	1.- ▲	9.197 ± 0.001	5.33 ± 0.01	200 ± 1
	2.- ◆	11.352 ± 0.001	5.52 ± 0.01	200 ± 1
	3.- □	13.278 ± 0.001	5.33 ± 0.01	200 ± 1
	4.- ○	17.772 ± 0.001	5.37 ± 0.01	201 ± 1
	5.- ■	19.714 ± 0.001	5.44 ± 0.01	201 ± 1
	6.- ●	22.018 ± 0.001	5.35 ± 0.01	200 ± 1

Tabla 12.- Cantidades utilizadas en las experiencias de la Serie A₇₅ para la reacción entre el nitrobenzeno y el tiofenol.

La representación de los moles de nitrobenzeno frente al tiempo para estas reacciones, permitió observar que, en todos los casos, la curva seguía un decaimiento exponencial, tal y como se ha mostrado en la figura 56. En consecuencia, el primer método de análisis que se probó fue ajustar los datos a una ecuación cinética de primer orden, expresión (5):

$$-\frac{d[\text{PhNO}_2]}{dt} = K_{\text{obs}} [\text{PhNO}_2] \quad (5)$$

$$\text{Ln}([\text{PhNO}_2]_t) = \text{Ln}([\text{PhNO}_2]_o) - K_{\text{obs}} t \quad (6)$$

El ajuste de los datos experimentales a la expresión (6), fue estadísticamente aceptable. Las pendientes de las rectas de regresión calculadas, K_{obs}, se recogen en la (tabla 13).

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	K _{obs} ·10 ³ (min ⁻¹)
Serie A ₇₅	1.- ▲	9.197 ± 0.001	6.54
	2.- ◆	11.352 ± 0.001	8.42
	3.- □	13.278 ± 0.001	8.95
	4.- ○	17.772 ± 0.001	11.09
	5.- ■	19.714 ± 0.001	12.77
	6.- ●	22.018 ± 0.001	12.34

Tabla 13.- Valores de K_{obs} para las experiencias de la Serie A₇₅, calculados a partir de las pendientes de las rectas de la figura 57.

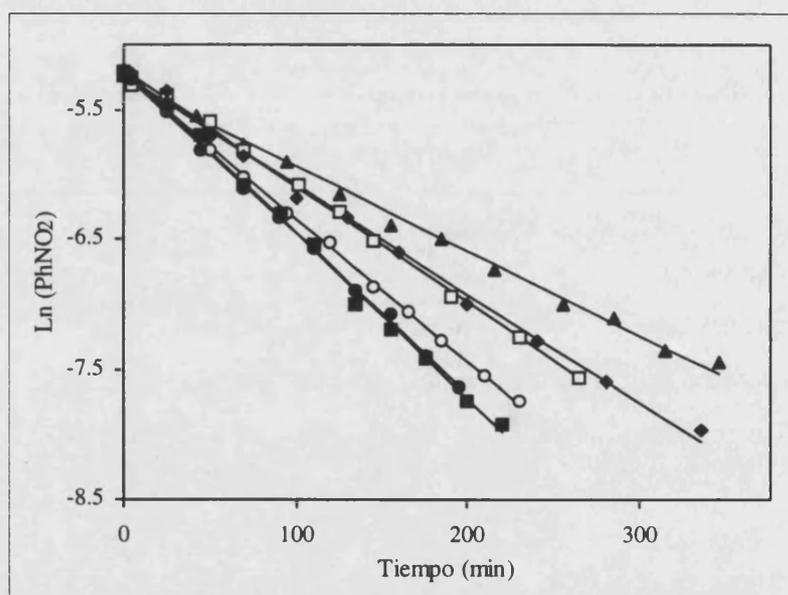


Figura 57.- Representación del ln (PhNO₂) vs tiempo para las experiencias de la Serie A₇₅.

La figura 57 indica, en primer lugar, que el ajuste de los datos experimentales a la expresión (6) es bueno. También nos indica que la cantidad K_{obs} es una función de la concentración inicial de tiofenol ya que, al aumentar la concentración de esta especie, aumenta la pendiente de la recta y por ende, la velocidad de reacción.

Se intentó averiguar la dependencia de K_{obs} respecto de la concentración inicial de tiofenol. Se probaron varias linealizaciones de la representación de K_{obs} frente a la concentración inicial de tiofenol, obteniéndose el mejor ajuste cuando se utilizó la expresión (7):

$$\frac{1}{K_{\text{obs}}} = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{[\text{PhSH}]_0} \quad (7)$$

El buen ajuste obtenido al representar $1/K_{\text{obs}}$ frente $1/[\text{PhSH}]_0$ (fig. 58), permitió proponer la expresión (8) como representación de la relación funcional que liga a K_{obs} y la concentración inicial de tiofenol en estas condiciones experimentales.

$$K_{\text{obs}} = \frac{\beta_1 [\text{PhSH}]}{1 + \beta_0 [\text{PhSH}]} \quad (8)$$

siendo $\beta_1 = 1/\alpha_1 = 1/11.4 = 8.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $\beta_0 = \alpha_0/\alpha_1 = 25/11.4 = 2.2 \text{ mol}^{-1}$.

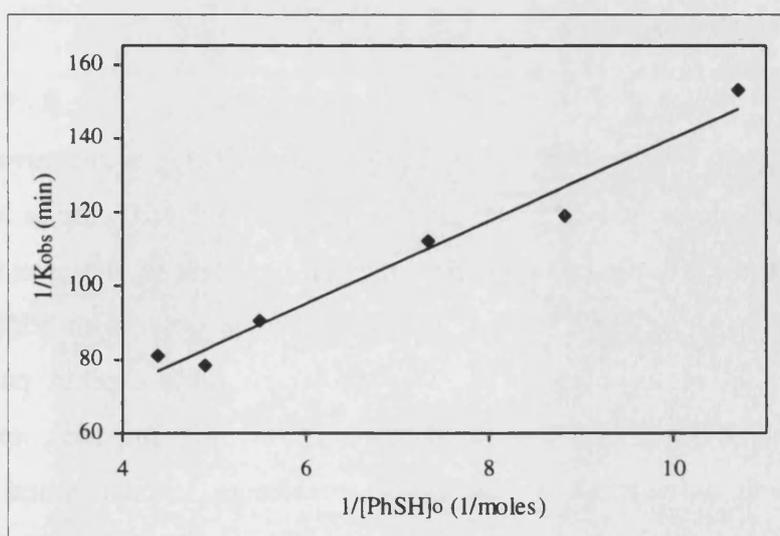


Figura 58.- Representación de la inversa de la K_{obs} vs la inversa de la cantidad inicial de tiofenol para las experiencias de la Serie A₇₅.

Variación de la concentración del reactivo limitante:

Los experimentos anteriores permitieron determinar la relación existente entre la constante observada K_{obs} , y la concentración inicial de tiofenol. La siguiente serie de experimentos tiene como objetivo averiguar la influencia de la concentración inicial de nitrobenzeno en el valor de la constante.

Se diseñó entonces una segunda serie de experimentos (Serie B_{75}), en los que se varió la concentración de nitrobenzeno, manteniendo constante la cantidad de catalizador, $ZnAl-[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)(H_2O)]$ y la concentración de tiofenol, el cual se mantuvo en exceso, (tabla 14).

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	[PhNO ₂]·10 ³ (mol)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)
Serie B_{75}	1.- ■	9.045 ± 0.001	2.16 ± 0.01	200 ± 1
	2.- ▲	9.170 ± 0.001	2.99 ± 0.01	200 ± 1
	3.- ●	8.883 ± 0.001	4.08 ± 0.01	201 ± 1
	4.- ◆	9.197 ± 0.001	5.33 ± 0.01	201 ± 1

Tabla 14.- Cantidades utilizadas en las experiencias de la Serie B_{75} para la reacción entre el nitrobenzeno y el tiofenol.

En estos experimentos, al igual que en los de la Serie A_{75} , se mantuvo constante la temperatura (75°C), utilizando 20 ml de etanol como disolvente y 200 mg de Amberlite.

Los datos obtenidos para los experimentos de esta serie se ajustaron también a un modelo cinético de primer orden (fig.59). En dicha figura se observa en primer lugar, que las rectas tienen diferente ordenada en el origen, como cabía esperar, pues se utilizó diferente concentración inicial de nitrobenzeno en los experimentos, expresión (6). Sorprendentemente, estas rectas tienen diferente pendiente, lo cual indica una relación funcional respecto del reactivo limitante. Si no existiese tal relación cabría esperar un conjunto de rectas paralelas, con diversa ordenada en el origen.

Por otra parte se aprecia que el seguimiento del modelo de primer orden no se mantiene durante todo el intervalo de tiempo de observación, siendo más acusada la desviación al disminuir la cantidad inicial de nitrobenzeno. Por último, se aprecia un aumento en el valor de K_{obs} cuando disminuye la concentración inicial de nitrobenzeno (tabla 15), hecho que deja entrever que, en alguna de las etapas de la reacción, el nitrobenzeno o quizás algunos de sus productos derivados puede dejar inactivos de forma temporal parte de los centros activos.

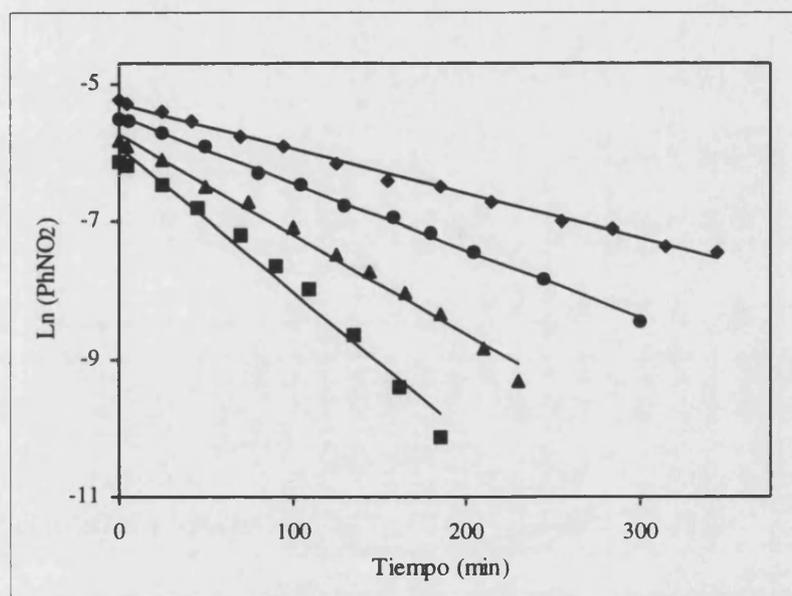


Figura 59.- Representación del $\ln(\text{PhNO}_2)$ vs tiempo para las experiencias de la Serie B_{75} .

	Exp.	$[\text{PhNO}_2] \cdot 10^3$ (mol)	$K_{\text{obs}} \cdot 10^3$ (min^{-1})
Serie B_{75}	1.- ◆	5.33 ± 0.01	6.54
	2.- ●	4.08 ± 0.01	9.72
	3.- ▲	2.99 ± 0.01	14.53
	4.- ■	2.16 ± 0.01	21.01

Tabla 15.- Valores de K_{obs} para las experiencias de la Serie B_{75} , calculados a partir de las pendientes de las rectas de la figura 59.

Al igual que en la serie anterior, se llevaron a cabo varias pruebas para conseguir una expresión que relacionara la K_{obs} con la concentración inicial de nitrobeneno. El mejor resultado se obtuvo al representar la inversa de la K_{obs} frente a la cantidad inicial de nitrobeneno (fig.60), y ajustar los datos experimentales a la ecuación cuadrática, expresión (9).

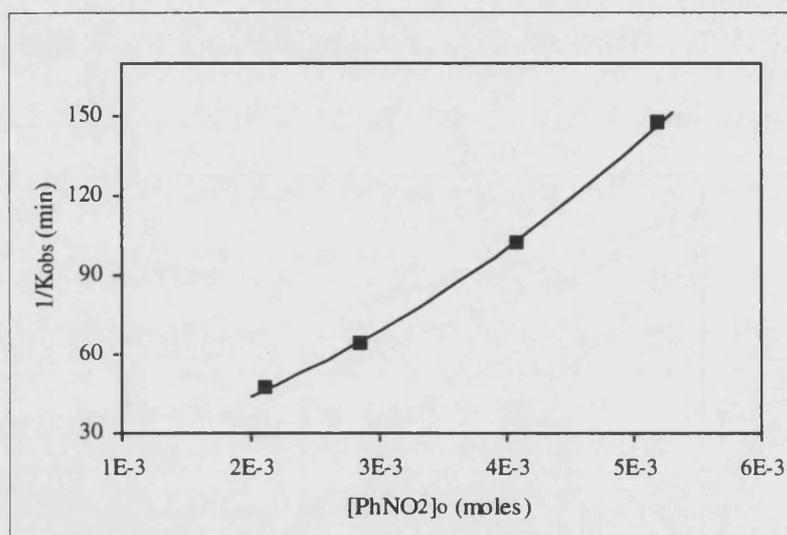


Figura 60.- Representación de $(K_{\text{obs}})^{-1}$ vs la $[\text{PhNO}_2]_0$ para las experiencias de la Serie **B**₇₅.

El ajuste lineal fue desechado pues se obtuvo de él una ordenada en el origen negativa de difícil interpretación teórica. Por otra parte, el ajuste cuadrático dio mayor significación estadística en el análisis de varianza. No obstante, hay que indicar que el número de experimentos realizados fue muy pequeño y un nuevo diseño experimental debería tener en cuenta la medida de doce o más cinéticas.

$$\frac{1}{K_{\text{obs}}} = \alpha_2 + \alpha_3 [\text{PhNO}_2] + \alpha_4 [\text{PhNO}_2]^2 \quad (9)$$

La expresión (9) indica que la relación funcional buscada es:

$$K_{\text{obs}} = \frac{\beta_2}{1 + \beta_3 [\text{PhNO}_2] + \beta_4 [\text{PhNO}_2]^2} \quad (10)$$

siendo $\beta_2 = 1/\alpha_2 = 1/15.2 = 6.59 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $\beta_3 = \alpha_3/\alpha_2 = 7.67 \cdot 10^3/15.2 = 5.05 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1}$ y $\beta_4 = \alpha_4/\alpha_3 = 3.41 \cdot 10^6/15.2 = 2.25 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2}$.

A partir de estas expresiones, se pudo explicar la variación de los valores de la constante observada, K_{obs} , con la concentración del reactivo limitante, nitrobeneno.

Dado que la expresión de la constante K_{obs} para la reacción entre el tiofenol y el nitrobeneno debe ser única para las dos series de experiencias, esta expresión será del tipo expuesto en la expresión (11), la cual, como se aprecia, se reduce a las expresiones (8) o (10) cuando se trabaja en concentraciones de nitrobeneno o tiofenol constantes, respectivamente.

$$K_{\text{obs}} = \frac{\gamma_0 [\text{PhSH}]}{\gamma_1 [\text{PhSH}] + \gamma_2 [\text{PhNO}_2] + \gamma_3 [\text{PhNO}_2]^2} \quad (11)$$

Variación de la cantidad de catalizador:

Para concluir el estudio de la reacción, se llevó a cabo una tercera serie de experimentos (Serie C₇₅), en la que se mantuvieron constantes las concentraciones de tiofenol y nitrobeneno y varió la cantidad de catalizador (tabla 16), con el fin de averiguar la dependencia de K_{obs} respecto de esta variable. Al igual que en las series anteriores, se trabajó a 75°C, con 20 ml de etanol en el medio de reacción y añadiendo 200 mg de Amberlite.

El ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de primer orden, expresión (6), dio como resultado un conjunto de rectas (fig. 61) con una ordenada en el origen común y con diferentes pendientes.

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	[PhNO ₂]·10 ³ (mol)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)
Serie C ₇₅	1.- ○	9.115 ± 0.001	2.23 ± 0.01	100 ± 1
	2.- ■	9.087 ± 0.001	2.28 ± 0.01	130 ± 1
	3.- ▲	8.910 ± 0.001	2.08 ± 0.01	160 ± 1
	4.- ●	8.905 ± 0.001	2.28 ± 0.01	180 ± 1
	5.- ◆	9.045 ± 0.001	2.16 ± 0.01	200 ± 1
	6 ^(a)	9.067 ± 0.001	5.15 ± 0.01	-

(a) En este experimento se utilizaron 200 mg de ZnAl-(NO₃).

Tabla 16.- Cantidades utilizadas en las experiencias de la Serie C₇₅ para la reacción entre el nitrobenzono y el tiofenol.

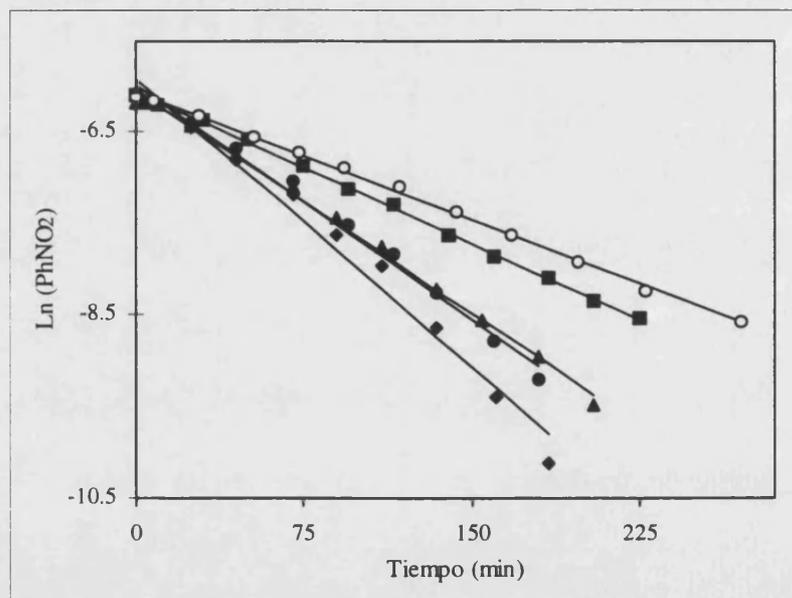


Figura 61.- Representación del ln (PhNO₂) vs tiempo para las experiencias de la Serie C₇₅.

Las pendientes de las rectas de la figura 61 se identificaron con los valores de la constante observada en función de la cantidad de catalizador (tabla 17).

	Exp.	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)	K _{obs} ·10 ³ (min ⁻¹)
Serie C ₇₅	1.- ○	100 ± 1	9.35
	2.- ■	130 ± 1	11.12
	3.- ▲	160 ± 1	16.24
	4.- ●	180 ± 1	17.16
	5.- ◆	200 ± 1	21.01
	6 ^(a)	-	0.0

(a) En este experimento se utilizaron 200 mg de ZnAl-(NO₃).

Tabla 17.- Valores de K_{obs} para las experiencias de la Serie C₇₅, calculados a partir de las pendientes de las rectas de la figura 66.

Se buscó cual era la relación entre la cantidad de catalizador y la constante observada. El mejor ajuste de los datos para la Serie C₇₅, se obtuvo cuando se representó K_{obs} frente a los moles de molibdeno utilizados en cada experiencia, (fig.62). Se observa una dependencia lineal con ordenada nula, expresiones (12, 13).

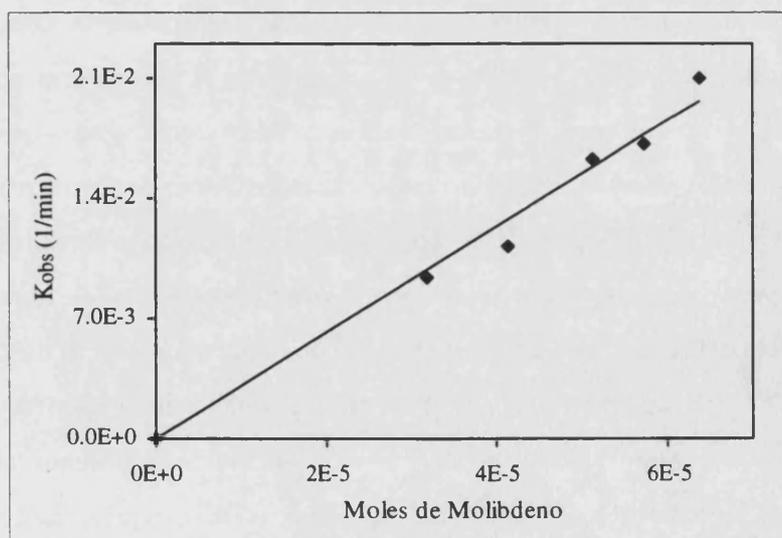


Figura 62.- Representación de la K_{obs} vs los moles de complejo de molibdeno para las experiencias de la Serie C.

$$K_{\text{obs}} = \alpha_5 m_0 \quad (12)$$

$$\frac{-d[\text{PhNO}_2]}{dt} = K_{\text{obs}} [\text{PhNO}_2] = \alpha_5 m_0 [\text{PhNO}_2] \quad (13)$$

siendo $\alpha_5 = 3.0 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

La sustitución de la expresión (11) en la (12), permitió obtener la función que define la variación de la constante observada en función de la concentración de nitrobenzeno, concentración de tiofenol y los moles totales de complejos de molibdeno, [Mo], que equivalen a los moles iniciales de $[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

$$K_{\text{obs}} = \frac{\Delta_0 [\text{PhSH}] [\text{Mo}]}{\Delta_1 [\text{PhSH}] + \Delta_2 [\text{PhNO}_2] + \Delta_3 [\text{PhNO}_2]^2} \quad (14)$$

Deben hacerse ciertos comentarios acerca del mantenimiento de la linealidad de la expresión (6). Obviamente, la expresión (14) es una función de la concentración de nitrobenzeno y, puesto que éste se consume, K_{obs} no debería permanecer constante. Este fue el caso de aquellos experimentos realizados con concentraciones bajas de nitrobenzeno, en los cuales se perdió la linealidad. En el caso de aquellos experimentos en los que se utilizó mayor concentración de nitrobenzeno, debería mantenerse la linealidad durante un tiempo mayor, y así se observó. No obstante, puesto que tanto el numerador como denominador disminuyen al transcurrir el tiempo, puede darse un efecto de compensación que haga permanecer invariable el cociente bajo ciertas condiciones experimentales.

Una vez conocida la dependencia K_{obs} frente a los moles de tiofenol, nitrobenzeno y complejo de Mo(VI), se aceptó como ley empírica de velocidad, expresión (15).

$$\frac{-d[\text{PhNO}_2]}{dt} = \frac{\Delta_0 [\text{Mo}] [\text{PhSH}] [\text{PhNO}_2]}{\Delta_1 [\text{PhSH}] + \Delta_2 [\text{PhNO}_2] + \Delta_3 [\text{PhNO}_2]^2} \quad (15)$$

Estudio de la variación de la temperatura de reacción:

Tras realizar las experiencias que permitieron conocer la ley empírica de velocidad, se llevaron a cabo tres series adicionales de experimentos en los que se varió la concentración inicial de tiofenol, el reactivo en exceso (tabla 18). Entre series se varió la temperatura de trabajo, 70, 65 y 60°C, para las Series A₇₀, A₆₅ y A₆₀, respectivamente; se observó que se reproducía el comportamiento observado en la Serie A₇₅.

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	[PhNO ₂]·10 ³ (mol)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)	T(°C)
Serie A ₇₀	1.- ■	8.741 ± 0.001	5.30 ± 0.01	200 ± 1	70 ± 0.5
	2.- ◆	12.895 ± 0.001	5.27 ± 0.01	201 ± 1	70 ± 0.5
	3.- □	17.114 ± 0.001	5.32 ± 0.01	200 ± 1	70 ± 0.5
	4.- ▲	19.261 ± 0.001	5.30 ± 0.01	200 ± 1	70 ± 0.5
	5.- ●	21.816 ± 0.001	5.34 ± 0.01	201 ± 1	70 ± 0.5
Serie A ₆₅	1.- □	8.959 ± 0.001	5.33 ± 0.01	201 ± 1	65 ± 0.5
	2.- ■	12.983 ± 0.001	5.27 ± 0.01	200 ± 1	65 ± 0.5
	3.- ●	18.180 ± 0.001	5.65 ± 0.01	200 ± 1	65 ± 0.5
	4.- ▲	20.161 ± 0.001	5.52 ± 0.01	200 ± 1	65 ± 0.5
	5.- ◆	22.125 ± 0.001	5.47 ± 0.01	200 ± 1	65 ± 0.5
Serie A ₆₀	1.- □	8.835 ± 0.001	5.26 ± 0.01	200 ± 1	60 ± 0.5
	2.- ■	12.769 ± 0.001	5.20 ± 0.01	200 ± 1	60 ± 0.5
	3.- ●	16.900 ± 0.001	5.25 ± 0.01	201 ± 1	60 ± 0.5
	4.- ◆	19.385 ± 0.001	5.24 ± 0.01	200 ± 1	60 ± 0.5
	5.- ▲	22.334 ± 0.001	5.49 ± 0.01	200 ± 1	60 ± 0.5

Tabla 18.- Cantidades utilizadas en las experiencias de las Series A₇₀₋₆₀ para la reacción entre el nitrobenzeno y el tiofenol.

Siguiendo el método empleado en las series precedentes, se comprobó que la variación de la concentración de nitrobenzeno con el tiempo seguía una cinética de primer

orden. El ajuste por mínimos cuadrados de las rectas de regresión obtenidas al representar el \ln de la concentración de nitrobenzono frente al tiempo (figs. 63-65), permitió obtener el valor de la constante observada, K_{obs} (tabla 19), a partir de las pendientes de dichas rectas.

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	$K_{\text{obs}} \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	T(°C)
Serie A ₇₀	1.- ■	8.741 ± 0.001	4.38	70 ± 0.5
	2.- ◆	12.895 ± 0.001	6.55	70 ± 0.5
	3.- □	17.114 ± 0.001	8.80	70 ± 0.5
	4.- ▲	19.261 ± 0.001	8.36	70 ± 0.5
	5.- ●	21.816 ± 0.001	9.74	70 ± 0.5
Serie A ₆₅	1.- □	8.959 ± 0.001	3.40	65 ± 0.5
	2.- ■	12.983 ± 0.001	5.23	65 ± 0.5
	3.- ●	18.180 ± 0.001	6.23	65 ± 0.5
	4.- ▲	20.161 ± 0.001	5.64	65 ± 0.5
	5.- ◆	22.125 ± 0.001	6.76	65 ± 0.5
Serie A ₆₀	1.- □	8.835 ± 0.001	1.74	60 ± 0.5
	2.- ■	12.769 ± 0.001	2.79	60 ± 0.5
	3.- ●	16.900 ± 0.001	3.78	60 ± 0.5
	4.- ◆	19.385 ± 0.001	3.56	60 ± 0.5
	5.- ▲	22.334 ± 0.001	3.43	60 ± 0.5

Tabla 19.- Valores de K_{obs} para las experiencias de las Series A₇₀₋₆₀ calculados a partir de las pendientes de las rectas de las figuras 63-65.

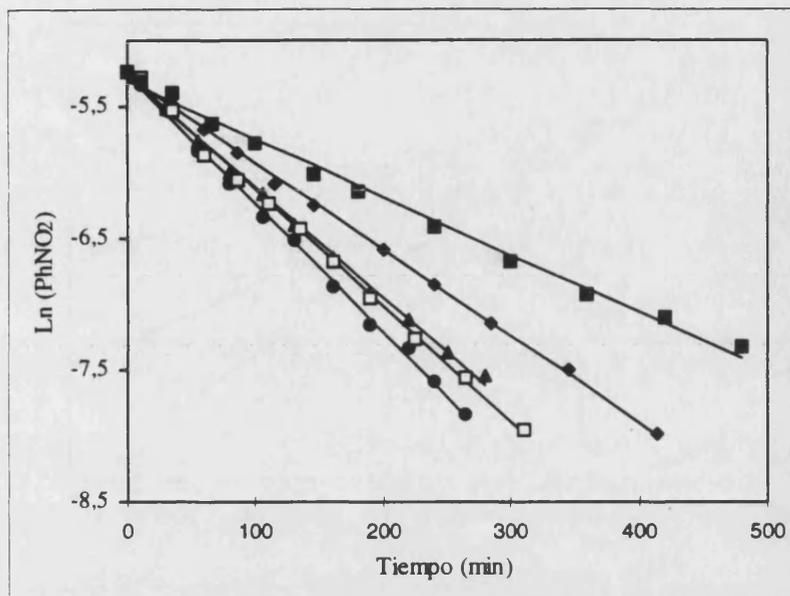


Figura 63.- Representación del $\ln(\text{PhNO}_2)$ vs tiempo para las experiencias de la Serie A_{70} .

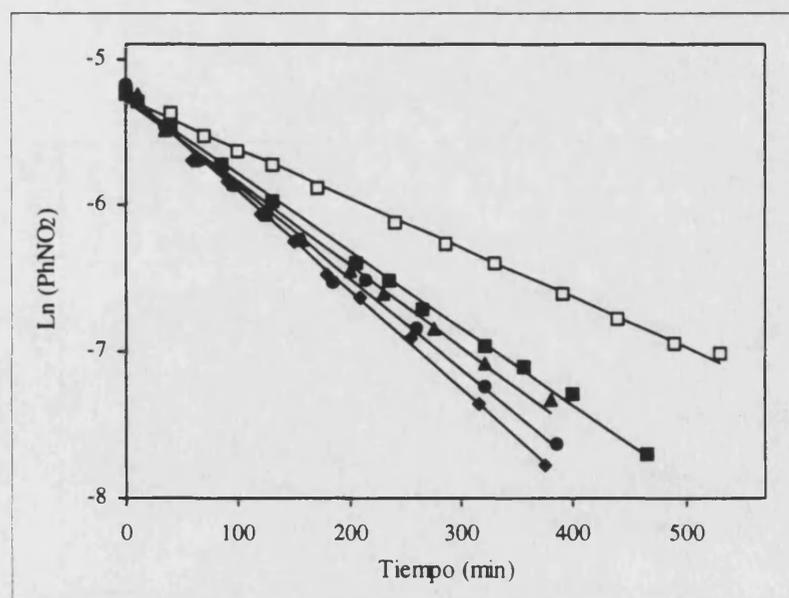


Figura 64.- Representación del $\ln(\text{PhNO}_2)$ vs tiempo para las experiencias de la Serie A_{65} .

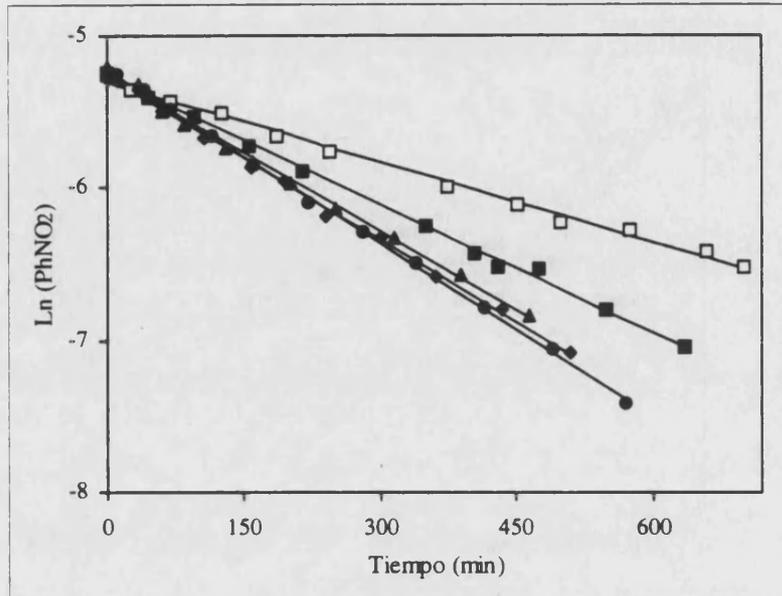


Figura 65.- Representación del $\ln(\text{PhNO}_2)$ vs tiempo para las experiencias de la Serie A_{60}

Dado que para cada temperatura se obtuvieron diferentes valores de K_{obs} en función de la concentración inicial de tiofenol, el paso siguiente consistió en buscar una expresión matemática para representar dicha variación.

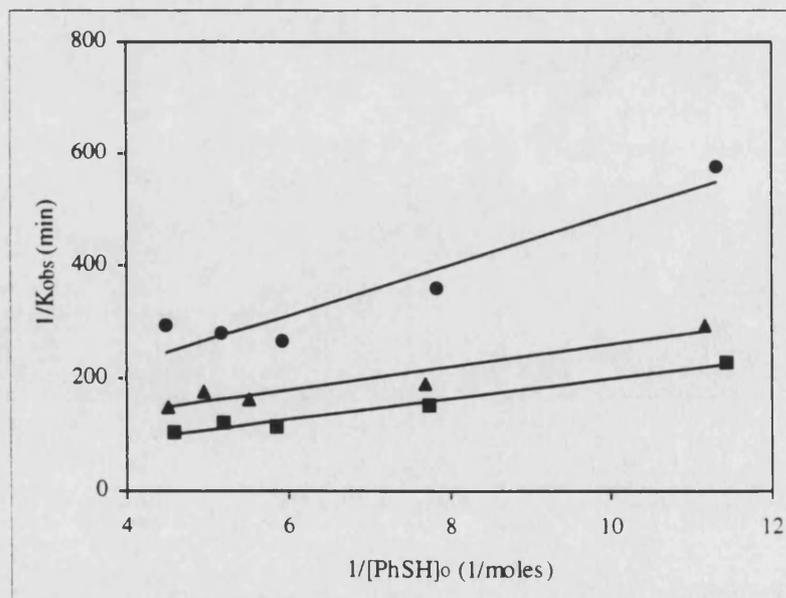


Figura 66.- Representación de la inversa de la K_{obs} vs la inversa de la cantidad inicial de tiofenol para las experiencias de la Serie A_{70} (■), Serie A_{65} (▲) y Serie A_{60} (●).

El mejor ajuste se obtuvo cuando se representó, para cada temperatura, los valores de la inversa de la constante observada, $(K_{obs})^{-1}$, frente a la inversa de la concentración inicial de tiofenol, $([PhSH]_0)^{-1}$, (fig. 66).

El ajuste de los datos experimentales a rectas, ver figura 66, permitió calcular los coeficientes α_0 y α_1 , expresión (7), para las temperaturas de trabajo.

	75°C	70°C	65°C	60°C
α_0 (min)	25	17	56	45
α_1 (mol min)	11.4	18.2	20.4	44.4

Tabla 20.- Valores de los coeficientes cinéticos experimentales α_0 y α_1 con la temperatura.

Los experimentos que se acaba de exponer tienen en común el empleo de una cantidad de tiofenol superior a la estequiométrica, de forma que se pudo considerar su concentración constante durante cada experimento.

Tras exponer las experiencias realizadas durante el estudio cinético, una vez averiguada la ley empírica de velocidad y realizado el estudio de variación con la temperatura, se procederá al análisis de los resultados obtenidos.

Utilización del método de velocidades iniciales:

Recordemos que la aplicación del método de aislamiento⁽²⁴⁸⁾ permitió proponer tres expresiones empíricas que definen la variación parcial de la ley de velocidad con respecto a la concentración de tiofenol, la concentración de nitrobenzeno y la cantidad de centros de molibdeno. A partir de estas tres expresiones, se obtuvo de forma intuitiva la ley empírica de velocidad (15), cuya expresión matemática se apoyó en el hecho de que no entraba en contradicción con cada una de las tres expresiones parciales pero, evidentemente, no era la única expresión que podría proponerse para definir el sistema bajo estudio. Para demostrar la validez de esta expresión se utilizó un método de análisis diferente, método de las velocidades iniciales.⁽²⁴⁹⁾

	[PhSH]·10 ² (mol)	[PhNO ₂]·10 ³ (mol)	V _o ·10 ⁵ (mol min ⁻¹)	T*(°C)
Serie A ₇₅	9.197 ± 0.001	5.33 ± 0.01	3.49	75 ± 0.5
	11.352 ± 0.001	5.52 ± 0.01	4.65	75 ± 0.5
	13.278 ± 0.001	5.33 ± 0.01	4.77	75 ± 0.5
	17.772 ± 0.001	5.37 ± 0.01	5.95	75 ± 0.5
	19.714 ± 0.001	5.44 ± 0.01	6.94	75 ± 0.5
	22.018 ± 0.001	5.35 ± 0.01	6.60	75 ± 0.5
Serie B ₇₅	9.197 ± 0.001	5.33 ± 0.01	3.49	75 ± 0.5
	8.883 ± 0.001	4.08 ± 0.01	3.96	75 ± 0.5
	9.170 ± 0.001	2.99 ± 0.01	4.35	75 ± 0.5
	9.045 ± 0.001	2.16 ± 0.01	4.54	75 ± 0.5
Serie A ₇₀	8.741 ± 0.001	5.30 ± 0.01	2.32	70 ± 0.5
	12.895 ± 0.001	5.27 ± 0.01	3.45	70 ± 0.5
	17.114 ± 0.001	5.32 ± 0.01	4.68	70 ± 0.5
	19.261 ± 0.001	5.30 ± 0.01	4.43	70 ± 0.5
	21.816 ± 0.001	5.34 ± 0.01	5.20	70 ± 0.5
Serie A ₆₅	8.959 ± 0.001	5.33 ± 0.01	1.81	65 ± 0.5
	12.983 ± 0.001	5.27 ± 0.01	2.76	65 ± 0.5
	18.180 ± 0.001	5.65 ± 0.01	3.52	65 ± 0.5
	20.161 ± 0.001	5.52 ± 0.01	3.12	65 ± 0.5
	22.125 ± 0.001	5.47 ± 0.01	3.70	65 ± 0.5
Serie A ₆₀	8.835 ± 0.001	5.26 ± 0.01	0.92	60 ± 0.5
	12.769 ± 0.001	5.20 ± 0.01	1.45	60 ± 0.5
	16.900 ± 0.001	5.25 ± 0.01	1.98	60 ± 0.5
	19.385 ± 0.001	5.24 ± 0.01	1.87	60 ± 0.5
	22.334 ± 0.001	5.49 ± 0.01	1.88	60 ± 0.5

Tabla 21.- Valores de velocidad inicial y concentraciones iniciales de tiofenol y nitrobenzeno para las experiencias de las Series A₇₅, B₇₅, A₇₀, A₆₅ y A₆₀.

En el análisis de los datos experimentales se pudo distinguir dos partes, los experimentos de la Serie B_{75} , donde se trabajó en concentraciones de nitrobenzono variable, y los experimentos de las Series A_{75} - A_{60} donde se varió la concentración de tiofenol a diferentes temperaturas. Para todos los casos se aplicó el método de las velocidades iniciales. La velocidad inicial se calculó como el producto de la constante observada por la concentración inicial de nitrobenzono (tabla 21), dado que experimentalmente se ha comprobado que la velocidad de la reacción sigue una cinética de primer orden, manteniéndose la constancia en el valor de K_{obs} durante prácticamente todo el tiempo observación.

Calculadas las velocidades iniciales para cada uno de las experimentos, se ajustaron los resultados a la expresión (15) que nos daba la velocidad empírica de la reacción. Fue necesario transformar la expresión (15) en otra más adecuada, expresión (16), que facilitó su manejo debido a que fue posible su linealización.

$$\frac{1}{V_o} = \frac{\Delta_1 [PhSH]_o + \Delta_2 [PhNO_2]_o + \Delta_3 [PhNO_2]^2_o}{\Delta_o [Mo] [PhSH]_o [PhNO_2]_o} \quad (16)$$

Posteriormente, la expresión (16) se transformó en la expresión (17), que permitió el tratamiento de los datos deducidos de las experimentos de la Serie B_{75} .

$$\frac{[PhNO_2]_o}{V_o} = \frac{\Delta_1}{\Delta_o [Mo]} + \frac{\Delta_2 [PhNO_2]_o}{\Delta_o [Mo] [PhSH]_o} + \frac{\Delta_3 [PhNO_2]^2_o}{\Delta_o [Mo] [PhSH]_o} \quad (17)$$

El ajuste de los datos experimentales, obtenidos en la Serie B_{75} , a la expresión (17) permitió calcular el valor de los coeficientes que acompañan a $[PhNO_2]_o$, $[PhNO_2]^2_o$ y el término independiente:

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_o [Mo]} = 15.2 \text{ min.} \quad (18)$$

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_o [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_o} = 7.67 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min} \quad (19)$$

$$\frac{\Delta_3}{\Delta_o [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_o} = 3.41 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min} \quad (20)$$

Con objeto de ajustar los datos de las Series A_{75} - A_{60} a la expresión (16) se transformó ésta en la expresión (21). Fue posible entonces ajustar los datos de estas series a una recta, representando la inversa de la velocidad inicial frente a la inversa de la concentración inicial de tiofenol, (fig. 67).

$$\frac{1}{V_o} = \frac{\Delta_1}{\Delta_o [\text{Mo}] [\text{PhNO}_2]_o} + \frac{\Delta_2 + \Delta_3 [\text{PhNO}_2]_o}{\Delta_o [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_o} \quad (21)$$

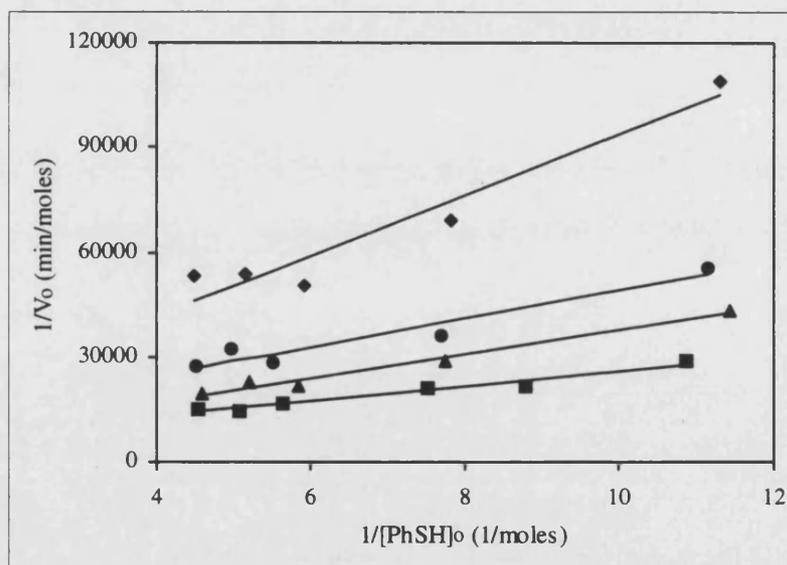


Figura 67.- Representación de la velocidad inicial vs concentración inicial de tiofenol para las experiencias de las Series A_{75} (■), A_{70} (▲), A_{65} (●) y A_{60} (◆).

Del ajuste por mínimos cuadrados de estas rectas se obtuvo el valor de

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_o [Mo] [PhNO_2]_o} \quad (22)$$

y

$$\frac{\Delta_2 + \Delta_3 [PhNO_2]_o}{\Delta_o [Mo]} \quad (23)$$

en función de las distintas temperaturas de trabajo (tabla 22).

	75°C	70°C	65°C	60°C
$\frac{\Delta_1}{\Delta_o [Mo] [PhNO_2]_o} \cdot 10^{-3} \text{ (mol}^{-1} \text{ min)}$	4.53	2.97	8.48	6.99
$\frac{\Delta_2 + \Delta_3 [PhNO_2]_o}{\Delta_o [Mo]} \cdot 10^{-3} \text{ (min)}$	2.13	3.46	4.04	8.65

Tabla 22.- Valores de los coeficientes cinéticos experimentales con la temperatura.

Mecanismo de reacción:

Para dotar a los coeficientes cinéticos calculados en la sección anterior de significado químico, se dedujo una ley de velocidad teórica a partir del siguiente mecanismo químico.

Antes de proponer este mecanismo se tuvieron en cuenta los hechos experimentales y los principios básicos sobre la reactividad de tioles, nitroderivados y complejos de Mo(IV), (V) y (VI) aceptados y descritos en la bibliografía.

Entre los hechos experimentales, resultaron decisivos los experimentos llevados a cabo en fase homogénea entre el complejo de molibdeno y el tiofenol, donde se comprobó por EPR que la reducción con tioles del complejo de Mo(VI) no daba directamente una especie de Mo(IV), como se propone en la bibliografía para algunos complejos de

Mo(VI),^(102,132,173-178) sino que se produce como intermedio de reacción una especie de Mo(V) que posteriormente se consume para dar lugar a una especie de Mo(IV).

Otros hechos experimentales fueron los siguientes:

i) Al añadir tiofenol al sistema $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ se observó por EPR una señal anisotrópica de difícil interpretación, que inicialmente aumentaba hasta alcanzar un máximo y que posteriormente disminuía. Los resultados se interpretaron como que el complejo de Mo(VI) intercalado en la hidrotalcita se reduce a una especie de Mo(V), presumiblemente la especie con uno de los grupos oxo terminales protonado, $\text{ZnAl}[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$, y que posteriormente esta especie es capaz de seguir reaccionando hasta llegar a Mo(IV).

ii) La deducción de una ley empírica que establece que la velocidad de la reacción depende de la concentración de tiofenol, nitrobenzeno y cantidad de catalizador, según una expresión que es un cociente de polinómios dependientes de las concentraciones de tiofenol, nitrobenzeno y complejo de molibdeno.

iii) La obtención de anilina como único producto de la reducción del nitrobenzeno, lo cual conlleva una estequiometría para la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzeno, confirmada *a posteriori*, en la que se requieren 6 moles de tiofenol por cada mol de anilina formado.

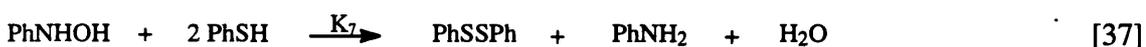
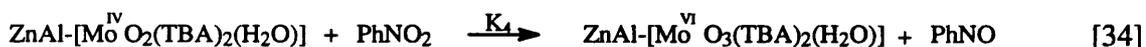
iv) La comprobación de que la reducción hasta anilina no tiene lugar en ausencia de complejo de molibdeno, pero que éste sólo participa en el paso de reducción de nitrobenzeno hasta nitrosobenceno.

v) En cuanto a los intermedios de reducción del nitrobenzeno, hubo que admitir que se formaba nitrosobenceno en un primer paso e hidroxilamina después, como se propone en la bibliografía, ante la imposibilidad de detectar por cromatografía estas especies. Además, estos intermedios fueron los únicos que se pudieron proponer dado que no conocemos la existencia de ningún complejo de Mo(V) que sea reoxidado por substratos como nitrobenzeno, dimetilsulfóxido, N-óxido de amina, etc.; así mismo, no existe evidencia empírica que pueda demostrar claramente que el complejo de Mo(V) intercalado en la hidrotalcita sea capaz de reducir al nitrobenzeno. En cambio, está bien establecida la capacidad del nitrobenzeno para llevar a cabo reacciones de transferencia de grupos oxo,

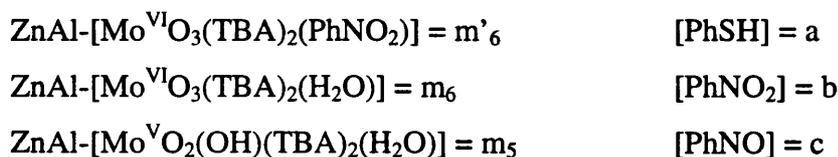
similares a las observadas entre complejos de Mo(IV) y substratos del tipo sulfóxidos, N-óxidos de amina, etc.

vi) Además, conviene tener presente las reacciones que llevan a cabo los molibdoenzimas a los cuales el sistema estudiado pretende imitar. Estos enzimas son capaces de realizar ciclos catalíticos que se cree que transcurren, como se comentó en la introducción, a través de mecanismos que conjugan reacciones de transferencia acoplada electrón-protón y reacciones de transferencia de grupos oxo, de forma que durante el ciclo catalítico se alcanzan los estados de oxidación (VI), (V) y (IV).

Con toda esta información se pudo proponer el siguiente mecanismo de reacción.



Para facilitar el desarrollo matemático se realizaron una serie de cambios en la nomenclatura que facilitaron el manejo de las expresiones y que finalmente fueron traducidos a su forma original.





La ley teórica de velocidad que rige la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzono se dedujo aplicando la hipótesis del estado estacionario a todas las especies de molibdeno que intervenían en el mecanismo,

$$d[m'_6]/dt = K_1 m_6 b - K_{-1} m'_6 \approx 0$$

$$d[m_6]/dt = -K_1 m_6 b + K_{-1} m'_6 - K_2 m_6 a + K_4 m_4 b \approx 0$$

$$d[m_5]/dt = K_2 m_6 a - K_3 m_5 a \approx 0$$

$$d[m_4]/dt = -K_4 m_4 b + K_3 m_5 a \approx 0$$

y también a los intermedios de reacción (nitrosobenceno e hidroxilamina) que se formaban durante la reducción del nitrobenzono, dado que el hecho de no ser observados por cromatografía, pudo ser interpretado como que sus reacciones eran muy rápidas y con velocidades muy similares.

$$d[c]/dt = K_4 m_4 b - K_6 c a \approx 0$$

$$d[d]/dt = K_6 c a - K_7 d a \approx 0$$

Se utilizó, asimismo, el balance de centros activos del catalizador

$$[\text{Mo}] = m'_6 + m_6 + m_5 + m_4$$

para obtener finalmente las expresiones de las concentraciones de las especies de molibdeno en función de las concentraciones medibles y los coeficientes cinéticos, por resolución del sistema de ecuaciones planteado:

$$m'_6 = - [Mo] K_4 K_3 K_1 a b^2 / \Sigma$$

$$m_6 = - [Mo] K_4 K_3 K_1 a b / \Sigma$$

$$m_5 = - [Mo] K_4 K_2 K_1 a b / \Sigma$$

$$m_4 = - [Mo] K_3 K_2 K_1 a^2 / \Sigma$$

siendo $\Sigma = - K_3 K_2 K_1 a^2 - K_4 K_3 K_1 a b^2 - K_4 K_3 K_1 a b - K_4 K_2 K_1 a b$

La sustitución de estas expresiones en la ecuación de la variación de la concentración de nitrobenzeno con el tiempo

$$\frac{-d[PhNO_2]}{dt} = - K_4 m_4 [PhNO_2] \quad (24)$$

dio lugar a ley teórica de velocidad (25, 26)

$$\frac{-d[PhNO_2]}{dt} = \frac{K_{-1} K_2 K_3 K_4 [PhSH] [PhNO_2] [Mo]}{K_1 K_3 K_4 [PhNO_2]^2 + K_{-1} (K_2 + K_3) K_4 [PhNO_2] + K_{-1} K_2 K_3 [PhSH]} \quad (25)$$

$$\frac{-d[PhSH]}{dt} = 6 \frac{K_{-1} K_2 K_3 K_4 [PhSH] [PhNO_2] [Mo]}{K_1 K_3 K_4 [PhNO_2]^2 + K_{-1} (K_2 + K_3) K_4 [PhNO_2] + K_{-1} K_2 K_3 [PhSH]} \quad (26)$$

donde [Mo] es la suma de los moles de todas las especies de molibdeno, que coincide con los moles de complejo intercalado, $ZnAl-[MoO_3(O_2CC(S)(C_6H_5)_2)_2(H_2O)]$, añadidos inicialmente.

La comparación, término a término, entre las expresiones (15) y (25) permitió dotar de significado químico a las constantes de la expresión (15) en función de los coeficientes cinéticos de la expresión (25):

$$\Delta_0 = K_{-1} K_2 K_3 K_4 \quad (27)$$

$$\Delta_1 = K_{-1} K_2 K_3 \quad (28)$$

$$\Delta_2 = K_{-1} (K_2 + K_3) K_4 \quad (29)$$

$$\Delta_3 = K_1 K_2 K_3 \quad (30)$$

Teniendo en cuenta estos valores, se pudieron calcular algunos de los coeficientes cinéticos mediante la combinación de las expresiones descritas. Del cociente entre las expresiones (20) y (18) se obtuvo el valor de la constante del equilibrio entre el complejo de molibdeno (VI) y el nitrobenzeno, teniendo en cuenta que para las experiencias de la Serie *B*₇₅ la concentración de tiofenol había permanecido constante.

$$\frac{\frac{\Delta_3}{\Delta_0 [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_0}}{\frac{\Delta_1}{\Delta_0 [\text{Mo}]}} = \frac{3.41 \cdot 10^6}{15.2} = \frac{K_1}{K_{-1} [\text{PhSH}]_0} = \frac{K_{eq}}{[\text{PhSH}]_0} \quad (31)$$

$$K_{eq} = 2.04 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1}$$

Por otra parte, del desarrollo de la expresión (19) se obtuvo el valor de la media armónica de los coeficientes K_2 y K_3 , $(K_2 + K_3)/(K_2 K_3)$; sabiendo que el valor de la concentración inicial de tiofenol fue constante en la Serie *B*₇₅ y que la hidrotalcita utilizada posee un 20.57% en peso de complejo de molibdeno.

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_0 [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_0} = \frac{K_2 + K_3}{K_2 K_3 [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_0} = 7.67 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min} \quad (32)$$

$$\frac{K_2 + K_3}{K_2 K_3} = 2.65 \text{ mol s}$$

Por último, fue posible calcular K_4 tras despejar de la expresión (22) teniendo en cuenta su variación con la temperatura, y considerando constante la concentración de nitrobencono y los moles de complejo de molibdeno en las Series A_i, según los valores reflejados en la tabla 22 para la expresión (22).

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_0 [Mo] [PhNO_2]_0} = \frac{1}{K_4 [Mo] [PhNO_2]_0} \quad (33)$$

Temperatura (°C)	K_4 (mol ⁻¹ s ⁻¹)
75 ± 0.5	10.8
70 ± 0.5	16.5
65 ± 0.5	5.8
60 ± 0.5	7.0

Tabla 23.- Valores de K_4 obtenidos a partir de las experiencias de las Series A_i, tomando la ordenada en el origen de la representación de la $(V_0)^{-1}$ vs $([PhSH]_0)^{-1}$.

Obtenidos los valores de K_4 para cada temperatura de trabajo (tabla 23) fue posible ajustar estos datos a la ecuación de Eyring (fig. 68) y obtener, a partir de la pendiente el valor de $\Delta H^\ddagger = 10.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y tomando la ordenada en el origen el valor de $\Delta S^\ddagger = -24.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para la reacción entre el nitrobencono y la especie de Mo(IV) intercalada entre las capas de hidróxidos de la hidrotalcita.

Estos valores fueron calculados a partir de K_4 , que a su vez se obtuvo de la ordenada en el origen proporcionada por el ajuste de $(V_0)^{-1}$ vs $([PhSH]_0)^{-1}$, por lo que sus valores estuvieron afectados de una imprecisión importante; no obstante, la buena concordancia de estos resultados con los obtenidos por otros autores para otros complejos de molibdeno,⁽²⁵⁰⁾ permiten considerarlos correctos por lo que son indicativos de una reacción de transferencia de un átomo de oxígeno desde el nitrobencono hasta el complejo de Mo(IV).

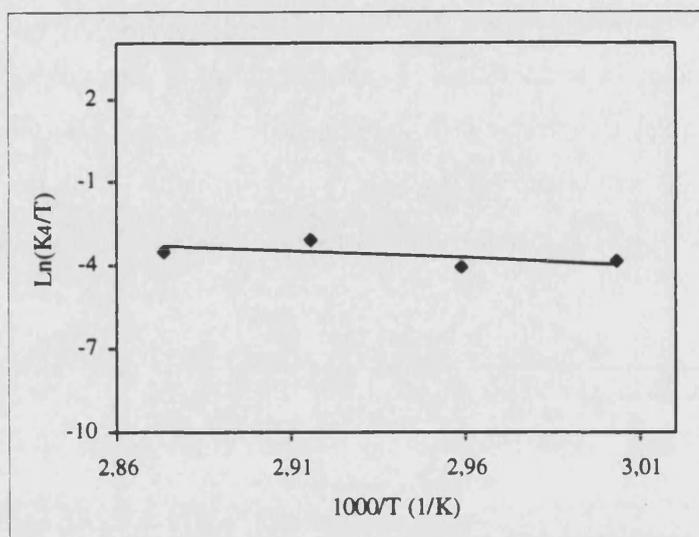


Figura 68.- Representación del $\ln(K_4/T)$ vs temperatura tomando como base de cálculo las experiencias de las Series A₇₅₋₆₅.

Estudio de la estequiometría:

Por último, se diseñó un experimento en el que se utilizaron cantidades supuestas estequiométricas de tiofenol ($9.163 \cdot 10^{-2}$ moles) y nitrobenceno ($1.547 \cdot 10^{-2}$ moles), con objeto de corroborar la estequiometría de la reacción y comprobar si la hipótesis de partida (estequiometría tiol/nitrobenceno 1:6) era correcta. En este experimento se utilizaron 200 mg de $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ y 200 mg de Amberlite IR 120(H) y la temperatura de trabajo fue de 75°C .

Para establecer la estequiometría de la reacción, a partir de este experimento, se representaron los moles de nitrobenceno frente a los moles de tiofenol presentes en el reactor en función del tiempo, (fig.69). Se observó que éstos se ajustaban bien a una recta que pasaba por el origen y cuya pendiente era 6.05. Este resultado indicó que el consumo de tiofenol y nitrobenceno está correlacionado, hecho que puede explicarse si los intermedios propuestos para la reacción están presentes a baja concentración y es posible aplicar la hipótesis del estado estacionario a todos ellos, como ya se indicó en secciones anteriores.

Por otra parte, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto, el valor teórico de la estequiometría para la reacción entre el tiofenol y el nitrobenceno, a partir del cociente $d[PhSH]/d[PhNO_2]$ es (véase expresiones 25 y 26):

$$\frac{d[PhSH]}{d[PhNO_2]} = 6 \quad ; \quad [PhSH]_o - [PhSH] = 6([PhNO_2]_o - [PhNO_2]) \quad (34)$$

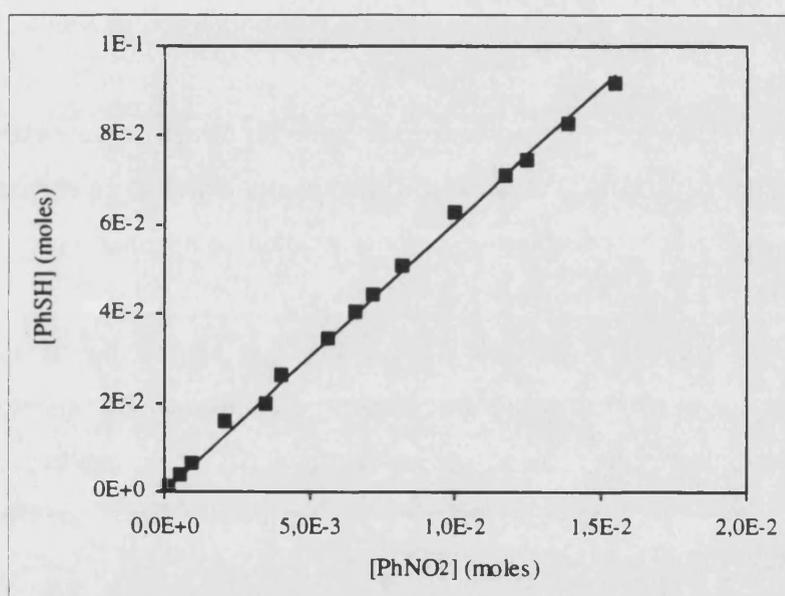


Figura 69.- Representación de los moles nitrobenceno vs moles de tiofenol para una reacción en la que se utilizaron cantidades estequiométricas.

Dado que en la experiencia encaminada a deducir la estequiometría de la reacción se utilizó una cantidad inicial de tiofenol seis veces superior a la cantidad inicial de nitrobenceno la integración de la expresión anterior conduce a:

$$[PhSH] = 6 [PhNO_2] \quad (35)$$

corroborando este resultado que el valor de la estequiometría es 6:1.

Comentarios adicionales:

Concluido el estudio cinético se consiguió por una parte, deducir la ley empírica de velocidad utilizando el método de aislamiento; por otra parte se comprobó esta ley empírica, mediante la utilización del método de las velocidades iniciales; y por último se estableció el mecanismo de la reacción y con ello la ecuación de la ley teórica de velocidad. Además, se calculó la estequiometría de la reacción y se comprobó su validez mediante la representación del número de moles de tiofenol frente al número de moles de nitrobenzono presentes en el reactor. Sin embargo, aún quedó la duda, expresada durante esta exposición, referente a la constancia de la K_{obs} durante un experimento, teniendo en cuenta como se ha demostrado que se trata de una función de la concentración de nitrobenzono y ésta tiende a cero cuando el grado de avance de la reacción es elevado.

La hipótesis propuesta en su momento fue que se trataba de un efecto de compensación, es decir, K_{obs} se mantenía constante durante un experimento por que el numerador y el denominador de dicha expresión disminuían a la vez, con lo cual el valor de K_{obs} permanecía invariable o bien su variación era tan pequeña que quedaba englobada dentro del error experimental.

Para demostrar esta hipótesis se simuló la variación de K_{obs} frente al tiempo. Los valores de K_{obs} fueron calculados integrando numéricamente la expresión (15), para las concentraciones iniciales de tiofenol $9 \cdot 10^{-2}$ moles y nitrobenzono $4 \cdot 10^{-3}$ moles y substituyendo los coeficientes Δ_i , calculados a partir de las expresiones (18-20), y los valores de $[\text{PhNO}_2]$ y $[\text{PhSH}]$, obtenidos de la integración, en la expresión (14).

Calculados los valores de K_{obs} frente el tiempo de reacción se observa en primer lugar que efectivamente la representación de $\ln(\text{PhNO}_2)$ frente al tiempo es, en la práctica, una línea recta durante todo el tiempo de reacción observado. Además, la variación entre el valor mínimo de K_{obs} , obtenido al inicio de la reacción, y el valor máximo, que se obtiene a 70 minutos aprox. después de iniciado el experimento, es inferior al 1% del valor de la constante, es decir, una diferencia despreciable frente al error experimental, con lo cual, a

efectos prácticos, la K_{obs} no varía durante un experimento, (fig. 70). Se comprende por tanto que la constancia en el valor de K_{obs} se debe a efectos de compensación.

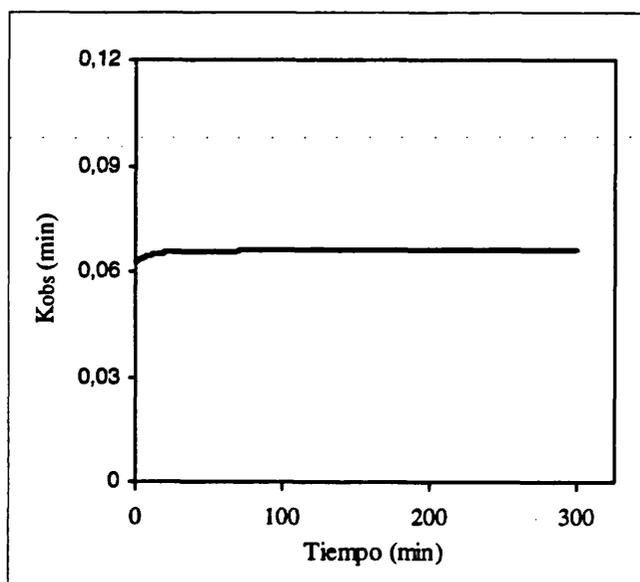


Figura 70.- Representación de los valores simulados de K_{obs} frente al tiempo, para unas concentraciones incluidas dentro del intervalo de trabajo y tomando los coeficientes deducidos empíricamente.

V.B.2.- Reacciones con oxígeno.

En esta sección se describirán las reacciones que tienen lugar entre el tiofenol y el oxígeno, catalizadas por el anión complejo de Mo(VI) intercalado en el espacio interlaminar de la hidrotalcita, $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$. Las reacciones se llevaron a cabo en etanol, a la presión parcial de oxígeno de 1 atm. y en presencia de Amberlite IR 120(H). Estas condiciones se establecieron tras comprobar la influencia de la presión parcial de oxígeno y la presencia de Amberlite en el medio de reacción, sobre la velocidad de la reacción.

Para ello, se llevaron a cabo en primer lugar, cinco experimentos en los que se mantuvo constante la concentración de tiofenol y se varió la presión parcial de oxígeno y el “catalizador” utilizado (tabla 24).

[PhSH]·10 ² (mol)	P _{O₂} (atm)	ZnAl-(NO ₃) (mg)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)	Amberlite (mg)
2.727 ± 0.001	1	250 ± 1	-	-
2.749 ± 0.001	1	250 ± 1	-	250 ± 1
2.785 ± 0.001	1	-	250 ± 1	-
2.702 ± 0.001	1	-	250 ± 1	250 ± 1
2.736 ± 0.001	0.2	-	250 ± 1	250 ± 1

Tabla 24.- Cantidades utilizadas en los experimentos en los cuales se demostró la conveniencia de utilizar la resina protónica Amberlite IR 120(H) y P_{O₂}= 1 atm.

La cinética de las mezclas reactantes fue seguida por cromatografía de gases, tal como se describió previamente, observándose en los cromatogramas la disminución del área del pico correspondiente al tiofenol (tiempo de retención = 8.3 min.).

Se observó que se había consumido una parte importante del tiofenol inicial (20 % aprox.) en la reacción en la que se había utilizado solamente hidrotalcita sin complejo de molibdeno, mientras en la que se trabajó con ZnAl-(NO₃) y Amberlite no se observó consumo de tiofenol. Estos resultados concuerdan con las observaciones realizadas para la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzono, en la cual la utilización de Amberlite evitaba la oxidación del tiofenol, al dificultar la disociación del protón del grupo -SH. En este caso, además, la diferencia producida por la presencia de Amberlite fue más importante debido a la cantidad de oxígeno que existía en el medio de reacción, ya que es el oxígeno el agente oxidante.

Al igual que ocurría en las reacciones entre el tiofenol y el nitrobenzono, el Amberlite provocó un aumento de la velocidad de reacción en los experimentos en los que se utilizó hidrotalcita con complejo, al facilitar el acercamiento del tiofenol hasta los centros activos de molibdeno.

Una vez comprobada la necesidad de utilizar Amberlite se estudió el efecto de la presión parcial de oxígeno. Para ello, se llevaron a cabo los dos últimos experimentos de la tabla ... en los cuales la única diferencia fue la utilización de oxígeno puro o aire a presión atmosférica, lo cual equivale a una presión parcial de oxígeno de 1 y 0.2 atm. respectivamente.

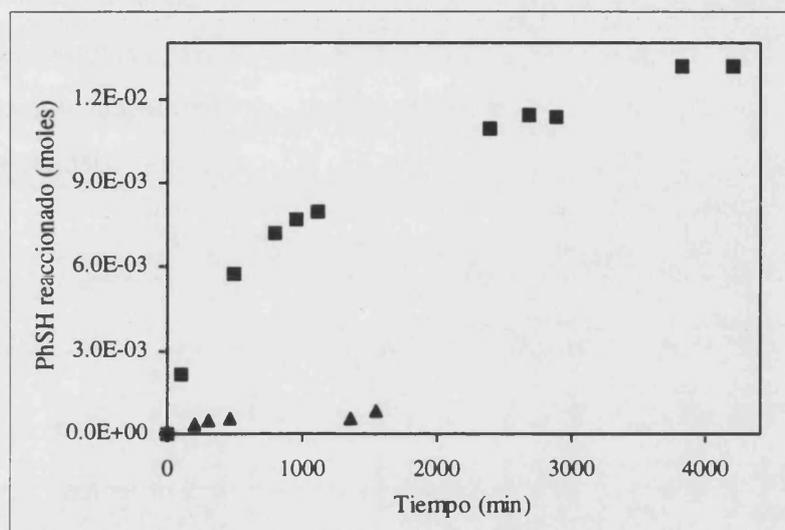


Figura 71.- Cantidad de tiofenol oxidado por oxígeno ($P_{O_2} = 1$ atm) (■) y aire ($P_{aire} = 1$ atm) (▲) vs tiempo de reacción a $80^\circ C$.

Como era de esperar, la cantidad de oxígeno presente en el medio de reacción afectaba de manera importante a la velocidad de la reacción, de forma que al aumentar la presión parcial de oxígeno la velocidad de la reacción fue mucho mayor (fig. 71); en consecuencia, las reacciones se llevaron a cabo en presencia de oxígeno puro a la presión de una atmósfera, para conseguir reacciones rápidas y minimizar de esta forma los efectos de posibles reacciones secundarias.

A continuación se identificó, en la disolución donde había complejo de molibdeno intercalado en la hidrotalcita, Amberlite y $P_{O_2} = 1$ atm, el tiofenol y el disulfuro. Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases equipado con un detector de masas. No se pudieron identificar ni cuantificar el dióxígeno y su producto de reacción por no disponer de los medios y aparatos necesarios.

El estudio de los espectros masas reveló que el único producto detectado era el disulfuro producido por la oxidación del tiofenol, asignación que se basó en la comparación de los espectros masas de estos compuestos con los presentes en la librería del equipo y en el estudio de los espectros obtenidos experimentalmente. Tanto en el espectro masas del tiofenol como en el del disulfuro, se apreció que los picos de los diferentes fragmentos estaban duplicados, observándose picos con n y $n + 2$ unidades másicas, debido a la presencia de los isótopos ^{32}S y ^{34}S . Además, se apreció en el espectro del disulfuro que el pico más importante correspondía a un fragmento de masa 109. Este resultado indicó que se trataba de una escisión simétrica de la molécula, puesto que en caso contrario hubieran aparecido varios fragmentos de diferente masa; además, el valor de la masa asociada a este pico coincidía con la del fragmento PhS.

Variación del reactivo limitante:

Definido el sistema, se llevó a cabo una serie de experimentos (Serie A_{80}) cuyo objetivo fue obtener la ley empírica de velocidad. En estos experimentos se varió la cantidad de tiofenol, manteniendo constante la presión parcial de oxígeno y la cantidad de catalizador (tabla 25). En todos los experimentos se utilizó 20 ml de etanol, se añadieron 250 mg de Amberlite IR 120(H) y se trabajó a una temperatura de $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	PO ₂ (atm)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)
Serie A_{80}	1	2.786 ± 0.001	1	250 ± 1
	2	4.199 ± 0.001	1	251 ± 1
	3	8.199 ± 0.001	1	251 ± 1
	4	16.401 ± 0.001	1	251 ± 1
	5	23.479 ± 0.001	1	249 ± 1
	6	58.416 ± 0.001	1	250 ± 1

Tabla 25.- Cantidades utilizadas en las experiencias de la Serie A_{80} para la reacción entre el tiofenol y el dióxígeno.

Teniendo en cuenta el resultado obtenido para la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzeno, el primer método de análisis que se probó fue ajustar los datos a una ecuación cinética de primer orden. Sin embargo, en este caso no se obtuvieron buenos ajustes al representar el ln [PhSH] frente al tiempo, por lo que hubo que probar otro método de análisis. Se escogió entonces el método de las velocidades iniciales. Así pues, se representó para cada experimento la concentración de tiofenol frente al tiempo, a continuación se ajustaron los tres primeros puntos a una recta y se consideró la pendiente de la misma como la velocidad inicial (tabla 26).

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	V _o ·10 ⁵ (mol/min)
Serie A ₈₀	1	2.786 ± 0.001	2.15
	2	4.199 ± 0.001	3.02
	3	8.199 ± 0.001	4.99
	4	16.401 ± 0.001	8.93
	5	23.479 ± 0.001	11.42
	6	58.416 ± 0.001	16.22

Tabla 26.- Valores de velocidad inicial para los experimentos de la Serie A₈₀.

Se observó, véase tabla (26), que al aumentar la concentración inicial de tiofenol se producía un aumento de la velocidad inicial. La representación de la velocidad inicial frente a la concentración inicial de tiofenol (fig 72), mostró, en primer lugar, que un aumento de la cantidad inicial de sustrato no se correspondía con un aumento lineal en la velocidad inicial de reacción. Este efecto de saturación, un fenómeno típico en las reacciones catalizadas heterogéneamente, se debe a que en las primeras etapas de este tipo de reacciones se requiere que el sustrato se sitúe sobre un centro activo del catalizador. Un aumento en la cantidad de sustrato supone más centros ocupados y se traduce en un aumento de la velocidad, pero llega un momento en que la mayor parte de los centros están ocupados y más cantidad de sustrato no produce un aumento de la velocidad.

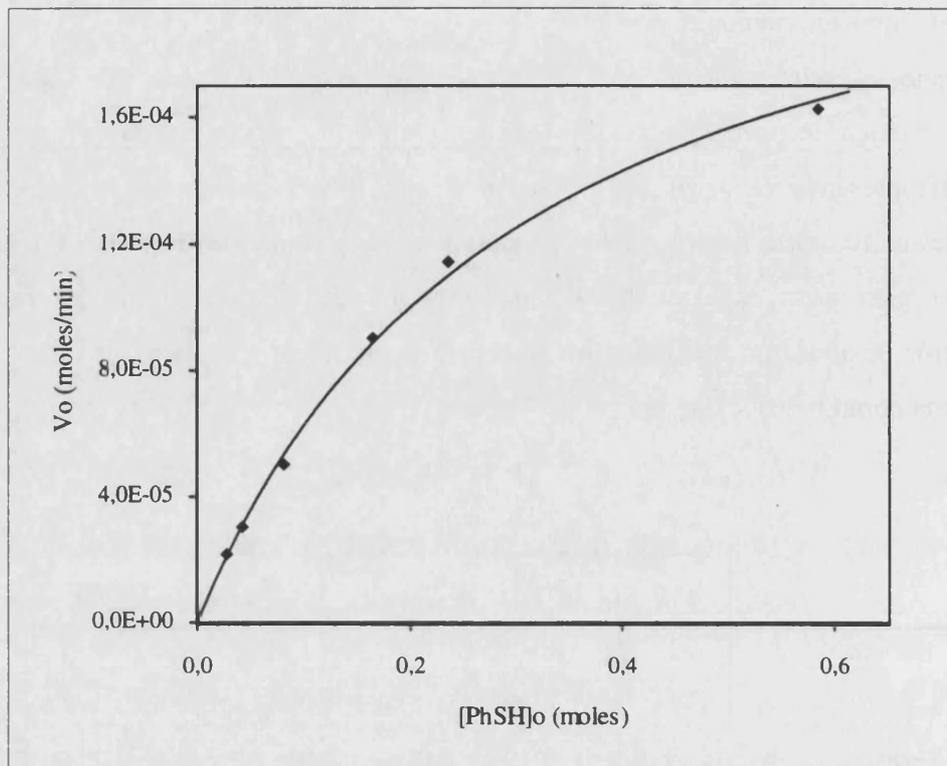


Figura 72.- Variación de la velocidad inicial de oxidación de tiofenol por oxígeno vs cantidad inicial de tiofenol para los experimentos de la Serie A₈₀.

Para encontrar la expresión que relacionaba la velocidad inicial con la concentración inicial de tiofenol se probaron varias ecuaciones, obteniendo el mejor ajuste cuando se utilizó una expresión del tipo (36).

$$\frac{1}{V_o} = \alpha_6 + \frac{\alpha_7}{[PhSH]_o} \quad (36)$$

El buen ajuste obtenido al representar la inversa de la velocidad inicial frente a la inversa de la concentración inicial de tiofenol (fig. 73), hizo posible establecer la expresión de la ley empírica de velocidad, expresión (37), y permitió calcular los coeficientes cinéticos $\alpha_6 = 3.65 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}$ y $\alpha_7 = 1.22 \cdot 10^3 \text{ min}$.

$$V = \frac{\beta_7[\text{PhSH}]}{\beta_6[\text{PhSH}] + 1} \quad (37)$$

siendo $\beta_6 = \alpha_6/\alpha_7 = 2.98 \text{ mol}^{-1}$ y $\beta_7 = 1/\alpha_7 = 8.17 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

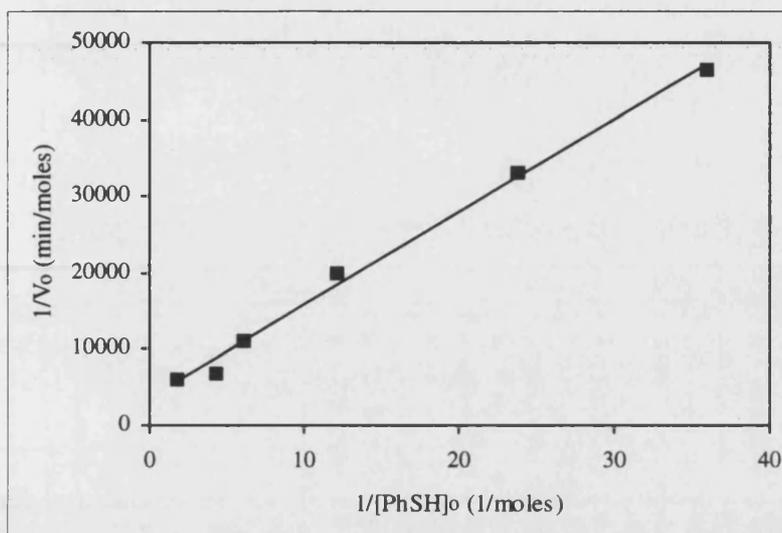


Figura 73.- Representación de la inversa de la concentración inicial de tiofenol vs inversa de la velocidad inicial para los experimentos de la Serie A₈₀.

Estudio de la variación de la temperatura de reacción:

Tras establecer la ley empírica de velocidad a partir de la variación de la concentración del tiofenol, el único reactivo cuantificable, se llevaron a cabo dos series más a 60 ± 0.5 y 40 ± 0.5 °C (tabla 27) en las que se reprodujeron algunos de los experimentos realizados a 80°C.

Siguiendo la metodología empleada en la serie precedente, se calcularon las velocidades iniciales, (tabla 28), a partir de las pendientes de las rectas obtenidas con los tres primeros puntos de las gráficas de concentración de tiofenol frente al tiempo.

Al igual que se hizo en la serie anterior, se representó la velocidad inicial frente a la concentración inicial de tiofenol (fig. 74) y se comprobó que se obtenía una variación no lineal.

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	PO ₂ (atm)	ZnAl-[MoO ₃ (TBA) ₂ (H ₂ O)] (mg)
Serie A ₆₀	1	4.175 ± 0.001	1	250 ± 1
	2	11.214 ± 0.001	1	251 ± 1
	3	24.935 ± 0.001	1	251 ± 1
	4	33.811 ± 0.001	1	251 ± 1
	5	56.892 ± 0.001	1	249 ± 1
Serie A ₄₀	1	4.172 ± 0.001	1	250 ± 1
	2	9.954 ± 0.001	1	250 ± 1
	3	20.001 ± 0.001	1	251 ± 1
	4	25.995 ± 0.001	1	249 ± 1

Tabla 27.- Cantidades utilizadas en los experimentos de las Series A₆₀ y A₄₀ para la reacción entre el tiofenol y el oxígeno.

Además, se observó que para estas series también se producía el fenómeno de la saturación y que este efecto aparecía para temperaturas más bajas a concentraciones de tiofenol más pequeñas.

	Exp.	[PhSH]·10 ² (mol)	V _o ·10 ⁵ (mol/min)
Serie A ₆₀	1	4.175 ± 0.001	1.18
	2	11.214 ± 0.001	2.74
	3	24.935 ± 0.001	5.40
	4	33.811 ± 0.001	6.71
	5	56.892 ± 0.001	8.34
Serie A ₄₀	1	4.172 ± 0.001	0.49
	2	9.954 ± 0.001	1.02
	3	20.001 ± 0.001	1.51
	4	25.995 ± 0.001	1.61

Tabla 28.- Valores de velocidad inicial para los experimentos de las Series A₆₀ y A₄₀.

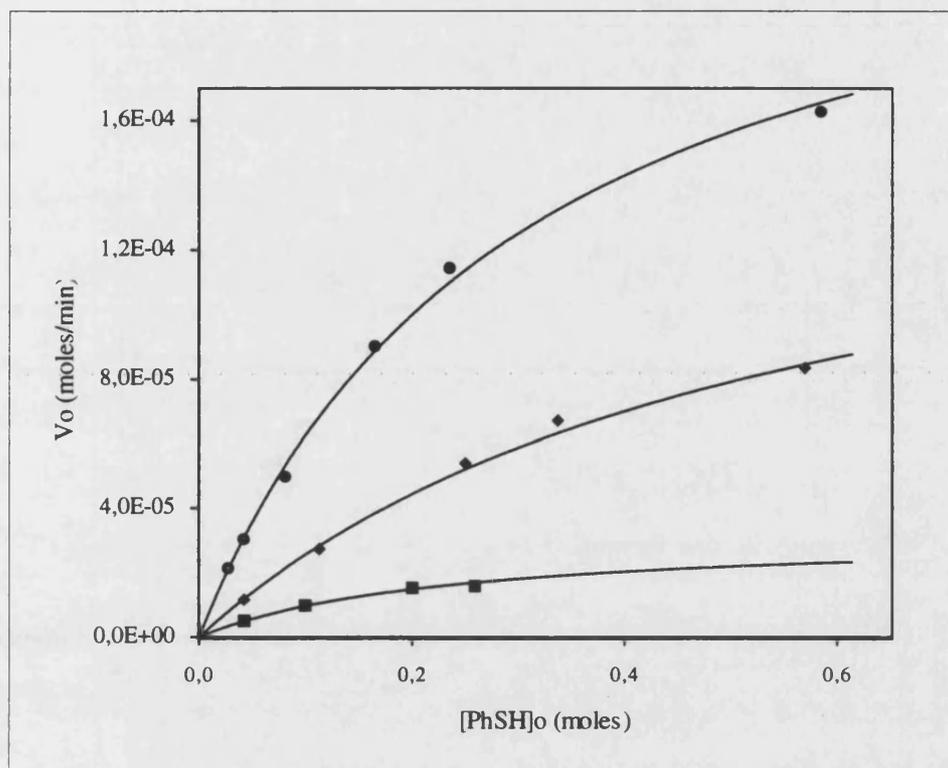


Figura 74.- Variación de la velocidad inicial de oxidación de tiofenol por oxígeno vs cantidad inicial de tiofenol a 80°C (●), 60°C (◆) y 40°C (■).

El ajuste de los datos a la expresión (36) permitió calcular los coeficientes α_6 y α_7 en función de la temperatura (tabla 29) y comprobar que existía una relación lineal entre la inversa de la velocidad inicial y la inversa de la concentración inicial de tiofenol (fig. 75).

	T(°C)	$\alpha_6 \cdot 10^{-3}$ (mol ⁻¹ min)	$\alpha_7 \cdot 10^{-3}$ (min)
Serie A ₈₀	80 ± 0.5	3.65	1.21
Serie A ₆₀	60 ± 0.5	5.75	3.32
Serie A ₄₀	40 ± 0.5	30.90	7.31

Tabla 29.- Resultado del ajuste de los datos a la expresión (36) para las series A₈₀₋₄₀.

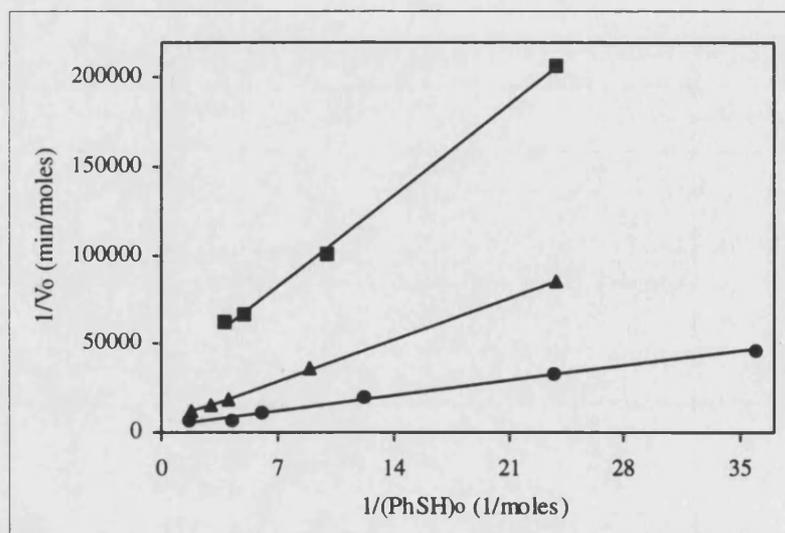


Figura 75.- Representación de la inversa de la concentración inicial de tiofenol vs inversa de la velocidad inicial para los experimentos de las Series A_{80} (■), A_{60} (▲) y A_{40} (●).

Mecanismo de reacción:

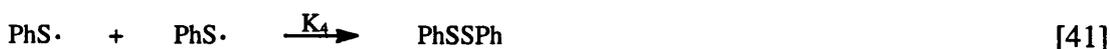
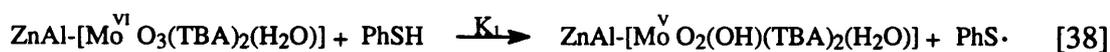
Una vez establecida la ley empírica de velocidad y comprobada la constancia de su forma matemática con la temperatura, se postuló un mecanismo de reacción a partir del cual se pudo calcular la ley de velocidad teórica y dotar de significado químico a los coeficientes cinéticos α_6 y α_7 .

El mecanismo que se propone, a diferencia del expuesto para la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzono, consiste en un ciclo catalítico entre los estados de oxidación (VI) y (V) para el molibdeno, sin llegar a formarse la especie de Mo(IV). Esta diferencia está fundamentada en los resultados que se obtuvieron en las reacciones entre el complejo de Mo(VI) y el tiofenol en fase homogénea, donde se observó que, cuando el sistema estaba en su estado de oxidación (V), era capaz de reaccionar con el oxígeno. Por tanto dado que en el medio de reacción había una cantidad importante de oxígeno y que su reacción con las especies de Mo(V) parecía rápida, no se contempló la posibilidad de que la reducción del complejo de molibdeno llegara hasta el estado de oxidación (IV), tal y como se postuló para la reacción con nitrobenzono.

Además, está bien establecida la facilidad del dioxígeno para llevar a cabo reacciones monoelectrónicas, que dan lugar a especies radicalarias, mientras que el nitrobenzeno es uno de los substratos típicos, junto a dimetil sulfóxido y N-óxidos de amina, capaz de realizar oxidaciones bielectrónicas por transferencia de grupos oxo.

No se pudieron caracterizar las especies intermedias y el producto final de la reducción del dioxígeno, como se comentó anteriormente, sin embargo, dado que en las oxidaciones que llevan a cabo los molibdoenzimas con oxígeno se obtiene como producto final peróxido de hidrógeno o agua en última instancia, se postuló que en la oxidación del tiofenol por el dioxígeno catalizada por ZnAl-[Mo^{VI}O₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂(H₂O)] el producto final era el agua, siendo el peróxido de hidrógeno y el radical hidroperóxido los intermedios de reacción.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y otros resultados obtenidos *a posteriori*, se propuso el siguiente mecanismo de reacción para la oxidación del tiofenol por el dioxígeno catalizada por ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂(H₂O)].



Se realizó una serie de cambios en la nomenclatura de los substratos, intermedios de reacción y especies de molibdeno que facilitaron el manejo de las expresiones y que finalmente fueron deshechos:

$$\text{ZnAl-[Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3(\text{TBA})_2(\text{H}_2\text{O})] = m_6$$

$$[\text{PhSH}] = a$$



$$[\text{O}_2] = b$$

$$[\text{HO}_2\cdot] = c$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = d$$

Se aplicó la hipótesis del estado estacionario a todas las especies de molibdeno que intervenían en el mecanismo,

$$d[m_6]/dt = -K_1 m_6 a + K_2 m_5 b \approx 0$$

$$d[m_5]/dt = K_1 m_6 a - K_2 m_5 b \approx 0$$

y también a los intermedios de reacción que se forman durante la reducción del dióxígeno, dado que se trata de especies muy reactivas, con lo cual las reacciones en las que intervienen se suponen muy rápidas y con velocidades similares.

$$d[c]/dt = K_2 m_5 b - K_3 c a \approx 0$$

$$d[d]/dt = K_3 c a - K_5 d a \approx 0$$

Se utilizó, asimismo, el balance de centros activos del catalizador.

$$[\text{Mo}] = m_6 + m_5$$

La resolución del sistema de ecuaciones planteado permitió establecer las expresiones de las concentraciones de las especies de molibdeno, en función de las concentraciones medibles y los coeficientes cinéticos.

$$m_6 = [\text{Mo}] K_2 b / \Phi$$

$$m_5 = [\text{Mo}] K_1 a / \Phi$$

$$\text{siendo } \Phi = K_1 a + K_2 b$$

La sustitución de estas expresiones en la ecuación de la variación de la concentración de tiofenol con el tiempo

$$\frac{-d[\text{PhSH}]}{dt} = -K_1 a m_6 - 3 K_2 b m_5 \quad (38)$$

dio lugar a ley teórica de velocidad (39, 40)

$$\frac{-d[\text{PhSH}]}{dt} = 4 \frac{K_1 K_2 [\text{PhSH}] [\text{O}_2] [\text{Mo}]}{K_2 [\text{O}_2] + K_1 [\text{PhSH}]} \quad (39)$$

$$\frac{-d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{K_1 K_2 [\text{PhSH}] [\text{O}_2] [\text{Mo}]}{K_2 [\text{O}_2] + K_1 [\text{PhSH}]} \quad (40)$$

donde [Mo] es la suma de los moles de todas las especies de molibdeno, que coincide con los moles de complejo intercalado, ZnAl-[MoO₃(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)(H₂O)], añadidos inicialmente.

Para facilitar el manejo de la ecuación de velocidad se transformó la expresión (39) en otra más adecuada, expresión (41), que permitió establecer una relación lineal entre la inversa de la velocidad de reacción y la inversa de la concentración del tiofenol, reactivo testigo.

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{4 K_2 [\text{Mo}] [\text{O}_2]} + \frac{1}{4 K_1 [\text{Mo}] [\text{PhSH}]_0} \quad (41)$$

Esta expresión es análoga a la obtenida experimentalmente, expresión (36), constantes aparentes que engloban a K_1 y K_2 respectivamente ($K_{a1} = 4 K_1 [\text{Mo}]$, $K_{a2} = 4 K_2 [\text{Mo}] [\text{O}_2]$). A partir de estos valores se pudo calcular el coeficiente cinético K_1 , tomando el valor de 20.57 % (en peso) para calcular los moles totales de complejo de molibdeno, pero no se pudo obtener el valor de K_2 , al no disponer de la concentración de oxígeno disuelto en la disolución.

Temperatura (°C)	$K_{a1} \cdot 10^4 (\text{min}^{-1})$	$K_{a2} \cdot 10^4 (\text{mol min}^{-1})$	$K_1 \cdot 10^2 (\text{mol s}^{-1})$
80 ± 0.5	8.24	2.74	4.31
60 ± 0.5	3.01	1.74	1.57
40 ± 0.5	1.37	0.32	0.72

Tabla 30.- Coeficientes cinéticos para la reacción entre el tiofenol y el dióxígeno.

Sin embargo, si pudo calcularse el valor de $\Delta H^\ddagger = 11.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ para la reacción del complejo de Mo(V) con el dióxígeno y $\Delta H^\ddagger = 9.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -39.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para la reacción entre complejo de Mo(VI) y el tiofenol, tras aplicar la ecuación de Eyring a los valores de K_{a2} y K_1 respectivamente, (fig. 76), suponiendo que la variación de la concentración de oxígeno en la disolución con la temperatura era despreciable.

Los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger obtenidos son muy semejantes a los calculados por otros autores para otros sistemas modelo de molibdoenzimas,⁽²⁵⁰⁾ hecho que es coherente con la capacidad del complejo estudiado para actuar como catalizador de las reacciones típicas de los molibdoenzimas, tras ser intercalado entre las láminas de hidróxidos de una hidrotalcita.

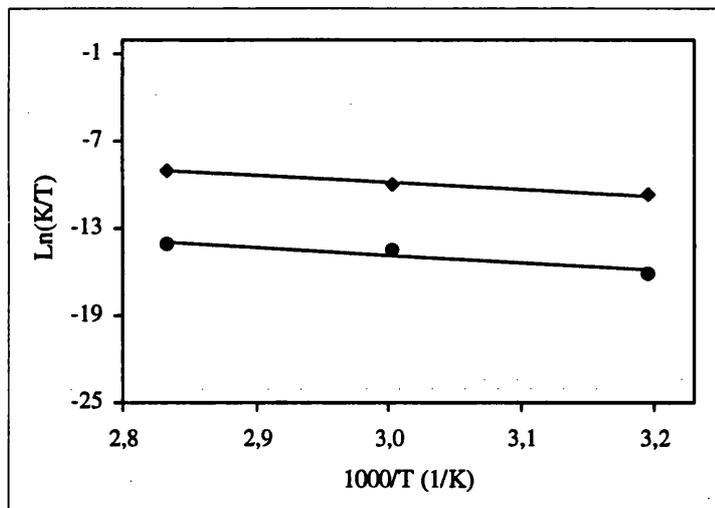


Figura 76.- Representación de $\ln(K_1/T)$ (◆) y $\ln(K_2/T)$ (●) vs $1000/T$ (K) para la reacción entre tiofenol y dióxígeno catalizada por $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

V.C.- CONCLUSIONES.

1.- La intercalación del complejo de Mo(VI) en el espacio interlamilar de la hidrotalcita, $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$, ha permitido llevar a cabo por primera vez la oxidación catalítica de un tiol (tiofenol) utilizando oxígeno molecular, en un medio polar como el etanol, actuando como intermedio una especie de Mo(V) presumiblemente la forma oxo-hidroxo del sistema, $\text{ZnAl}[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Este sistema, ha sido también aprovechado para conseguir reducir el nitrobenzoceno hasta anilina de forma catalítica. El resultado es sumamente importante tanto desde el punto de vista industrial, donde abre una posibilidad de futuro en el proceso de obtención de anilina, que en el presente se desarrolla principalmente utilizando hierro y ácido clorhídrico en un proceso no catalítico, como desde el punto de vista bioquímico, dado que supone un buen modelo simple de enzimas tipo nitrorreductasa.

2.-El estudio cinético de la reacción de oxidación del tiofenol por el dióxígeno proporcionó los valores de K_1 (coeficiente cinético del proceso de reducción de Mo(VI) \rightarrow Mo(V) con tiofenol) y K_{a2} (constante aparente que engloba al coeficiente cinético del proceso de reoxidación de Mo(V) por el oxígeno) en función de la temperatura y permitió calcular los valores de $\Delta H^\ddagger_1 = 9.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger_1 = -39.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\Delta H^\ddagger_2 = 11.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$. La similitud entre los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger deducidos para este sistema y los observados por otros autores en otros sistemas modelo, avala la capacidad del sistema estudiado para llevar a cabo reacciones típicas de los enzimas de molibdeno tipo hidroxilasas.

3.- A partir del estudio cinético llevado a cabo para la reacción entre el tiofenol y el nitrobenzoceno catalizada, por el complejo de Mo(VI) intercalado en la hidrotalcita, $\text{ZnAl}[\text{MoO}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$, se pudo calcular: i) El coeficiente cinético del equilibrio entre el complejo de Mo(VI) y el nitrobenzoceno para dar un aducto que en principio parece ser inactivo, $K_{eq} = 2.04 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1}$. ii) La media armónica de los coeficientes cinéticos de los procesos en los que el complejo de Mo(VI) se reduce a Mo(V) y posteriormente a Mo(IV), por reacción con el tiofenol, $(K_2 + K_3) / (K_2 K_3) = 2.65 \text{ mol s}$. iii) El coeficiente cinético,

en función de la temperatura, del proceso de reoxidación de Mo(IV) a Mo(VI) llevado a cabo por el nitrobenzono que se reduce a nitrosobenceno, lo cual ha permitido conocer el valor de $\Delta H^\ddagger = 10.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -24.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos para el proceso de reoxidación de la especie de Mo(V) con dióxígeno, tratándose por tanto de valores lógicos en los procesos desarrollados por los sistemas modelo de las molibdoenzimas.

4.- Según se desprende de los mecanismos propuestos para las reacciones entre el tiofenol/nitrobenzono y tiofenol/dióxígeno, se ha conseguido un sistema que es capaz de realizar reacciones de transferencia de grupos oxo y reacciones de transferencia acoplada electrón-protón, formando ciclos catalíticos en los cuales están presentes especies de Mo(VI), Mo(V) y Mo(IV), tal y como sucede en las enzimas de molibdeno tipo hidroxilasas.

5.- Con la intercalación del sistema en el espacio interlaminar de la hidrotalcita se consigue evitar la formación de especies de Mo(V) que rompen la posibilidad de crear ciclos catalíticos, al impedir las dos posibilidades conocidas que pueden dar lugar a su formación. La primera vía de formación de estas especies, a través de la reacción de comproportación, queda eliminada al separar físicamente las especies de Mo(VI) y Mo(IV); la segunda posibilidad que se protone un ligando oxo terminal hasta ser retirado de la esfera de coordinación del molibdeno como una molécula de agua, se previene al disponer de un medio alrededor de los complejos con abundantes grupos hidróxidos.

6.- Todos los logros comentados han sido posibles por la intercalación del complejo en el espacio interlaminar de la hidrotalcita, lo cual supone no sólo la consecución de un nuevo sistema catalítico, sino una nueva estrategia utilizable para todos los complejos aniónicos de molibdeno. Esta nueva estrategia evitaría la necesidad de utilizar ligandos tan voluminosos, puesto que la red de hidróxidos puede ejercer de soporte de la misma forma que la cadena proteica hace lo propio con el Mo-cofactor. Así, sería posible utilizar ligandos más pequeños y reactivos, con la condición de que se formaran complejos

aniónicos y a ser posible que los ligandos dispusieran de grupos carboxílicos para facilitar la ubicación del complejo en el espacio interlaminar de la hidrotalcita.

7.- Además de las ventajas que se han comentado la intercalación del complejo en la hidrotalcita ha supuesto la posibilidad de conseguir un catalizador heterogéneo, con todas las ventajas que esto supone, desde el punto de vista catalítico, y abre la posibilidad de utilizar disolventes más polares e incluso agua como medio de reacción, al igual como sucede en la mayoría de las reacciones de los molibdoenzimas.

**VI.- SISTEMA Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂]:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.**

A pesar del notable éxito que ha supuesto la intercalación del complejo [MoO₂(O₂CC(S)(C₆H₅)₂)₂]²⁻ entre las capas de la hidrotalcita ZnAl-(NO₃), el sistema sigue teniendo una limitación importante, no es posible utilizar sustratos aniónicos, puesto que permitirían la salida del espacio interlamina del complejo de molibdeno, por intercambio iónico.

Dada la importancia de sustratos aniónicos como el nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, etc. en la bioquímica del molibdeno, se pensó en preparar un sistema que permitiera también la utilización de estos reactivos. El mejor sistema que se conoce para intercalar un complejo y evitar que esté expuesto a fenómenos de intercambio iónico es utilizar una zeolita, en la que el complejo se encuentre físicamente retenido en su interior.

En este tipo de matrices inorgánicas, a diferencia de lo que sucede en las hidrotalcitas, resulta difícil intercalar en su interior complejos aniónicos, por lo que se buscó un complejo de molibdeno neutro para intercalarlo en las cavidades de la zeolita.

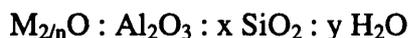
VI.A.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS.

Entre las hidrotalcitas y las zeolitas es posible establecer una serie de analogías. Ambas clases de materiales son de origen mineral, aunque pueden obtenerse de forma sintética en el laboratorio, poseen importantes cantidades de H₂O en su composición, y se obtienen a partir de elementos comunes (aluminio, metales alcalinos y alcalinotérreos y pequeñas cantidades de otros metales como el hierro o titanio). También poseen propiedades comunes, siendo la más importante su capacidad de intercambio iónico, con la diferencia de que en el caso de las hidrotalcitas dicho intercambio es aniónico y en las zeolitas el intercambio es catiónico. En ambos materiales esta habilidad intrínseca aparece como consecuencia de la sustitución isomórfica de parte de los cationes que forman su estructura, siendo en las hidrotalcitas una sustitución de cationes divalentes por trivalentes, mientras en las zeolitas se sustituyen parte de sus cationes tetravalentes por trivalentes. Como consecuencia de esta sustitución aparece una carga en la red, positiva en el caso de las hidrotalcitas y negativa en las zeolitas que debe ser neutralizada por aniones o cationes respectivamente.

Desde el descubrimiento de la primera zeolita natural por Cronsted en 1756,⁽²⁵¹⁾ quien dio el nombre a estos sólidos (del griego piedra que hierve), hasta la actualidad, se han descubierto unas 40 zeolitas naturales distintas.⁽²⁵²⁾ En la década de los 50, grupos de investigadores de EE.UU., consiguieron las primeras zeolitas sintéticas^(253,254) y a partir de entonces la síntesis de nuevas zeolitas ha ido en aumento. En la actualidad se conocen más de 150 zeolitas sintéticas,⁽²⁵⁵⁾ algunas de ellas isoestructurales con zeolitas naturales y cada año aparece un elevado número de patentes y artículos describiendo nuevas zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura tridimensional constituida por átomos de silicio y aluminio rodeados por cuatro oxígenos, formando tetraedros que comparten los cuatro vértices. La presencia de aluminio crea un defecto de carga formal que es compensado por distintos cationes que no forman parte de la red cristalina. La disposición de estos tetraedros a lo largo de las tres direcciones del espacio da lugar a las distintas estructuras de las zeolitas, cuya característica común más importante es la existencia de canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicos de cada estructura. El agua zeolítica, situada junto a los cationes de compensación en el interior de los canales y cavidades, puede ser eliminada reversiblemente por calentamiento. Cuando así se hace, la zeolita deshidratada posee una gran capacidad de adsorción, como consecuencia de la alta superficie específica interna que posee. Esta capacidad, unida a la presencia de poros uniformes de dimensiones moleculares, les confiere un comportamiento de auténticos “tamices moleculares”.

La fórmula general de una zeolita es:



donde y es el número de moléculas de agua por celda unidad y M es un catión con carga n que suele pertenecer al grupo de los alcalinos o alcalinotérreos o ser un catión orgánico $(NR_4)^+$. La relación SiO_2/Al_2O_3 de la zeolita, representada por x en la fórmula, es siempre igual o superior a dos, no encontrándose nunca dos tetraedros AlO_4^- compartiendo un vértice de la red, es decir, no existen enlaces Al-O-Al en este tipo de materiales. Esto se

conoce como regla de Lowenstein⁽²⁵⁶⁾ y se interpreta como una consecuencia de la inestabilidad que surgiría por la repulsión entre las cargas negativas de tetraedros AlO₄⁻ adyacentes.⁽²⁵⁷⁾

La relación Si/Al determina en gran medida las propiedades del material. En función del contenido en silicio, las zeolitas se clasifican en zeolitas de baja, media y alta relación Si/Al. En algunas zeolitas no existe un límite superior para la relación Si/Al, habiéndose obtenido incluso dos tipos de sílice isoestructurales a zeolitas: silicalitas I y II. Sin embargo, en muchas otras zeolitas parece existir un límite superior para esta relación. Así, por ejemplo, la zeolita A se sintetiza típicamente con una relación Si/Al = 1, la zeolita Y con una relación Si/Al ≈ 2.5, y la zeolita Beta con una relación Si/Al ≤ 100. Esta relación Si/Al de síntesis puede ser modificada posteriormente por procesos de desaluminización (tratamiento hidrotérmico, reacción con SiCl₄ o reacción con SiF₆[NH₄]₂). No obstante, en algunos casos se han encontrado métodos de síntesis para sobrepasar estos límites, especialmente mediante el uso de aditivos orgánicos.^(258,259)

Aunque la unidad estructural primaria de las zeolitas es el tetraedro TO₄ (donde T puede ser silicio o aluminio), la diversidad estructural de las zeolitas es tan grande que se recurre a unidades mayores para describir y sistematizar sus topologías. En 1968 Meier⁽²⁶⁰⁾ propuso ocho unidades estructurales de construcción secundaria, llamadas SBUs (Secondary Building Units), consistentes en pequeñas agrupaciones de tetraedros TO₄ a partir de las cuales es posible construir las topologías zeolíticas conocidas. Posteriormente la obtención y determinación de nuevas estructuras zeolíticas ha obligado a introducir nuevas unidades secundarias (fig. 77).

Diferentes combinaciones y disposiciones espaciales de las unidades de construcción secundarias pueden dar lugar a una gran variedad de estructuras zeolíticas hipotéticas diferentes, de las cuales se han determinado más de 60 en zeolitas naturales y sintéticas.⁽²⁶¹⁾ Estas estructuras se nombran mediante un código convencional de tres letras mayúsculas,⁽²⁶²⁾ independiente de su composición química; por ejemplo, FAU designa a todos los tamices moleculares con estructura tipo faujasita, como las zeolitas X, Y o el zeotipo SAPO-37, que se consideran variantes o subespecies del tipo estructural FAU.⁽²⁶³⁾

Uno de los aspectos más importantes de las zeolitas es el sistema interno de canales que la estructura de su red cristalina determina. Este sistema puede ser muy variable en

tamaño de poro, disposición espacial y grado de interconexión. Para describir el sistema de canales de una zeolita se hace referencia al número de tetraedros que forman el anillo que delimita cada canal, al diámetro interior de este anillo, la disposición mono-, bi- o tridireccional de los canales y a la presencia o ausencia de interconexiones entre éstos, indicando si dan lugar a ensanchamientos del volumen interno (supercajas).

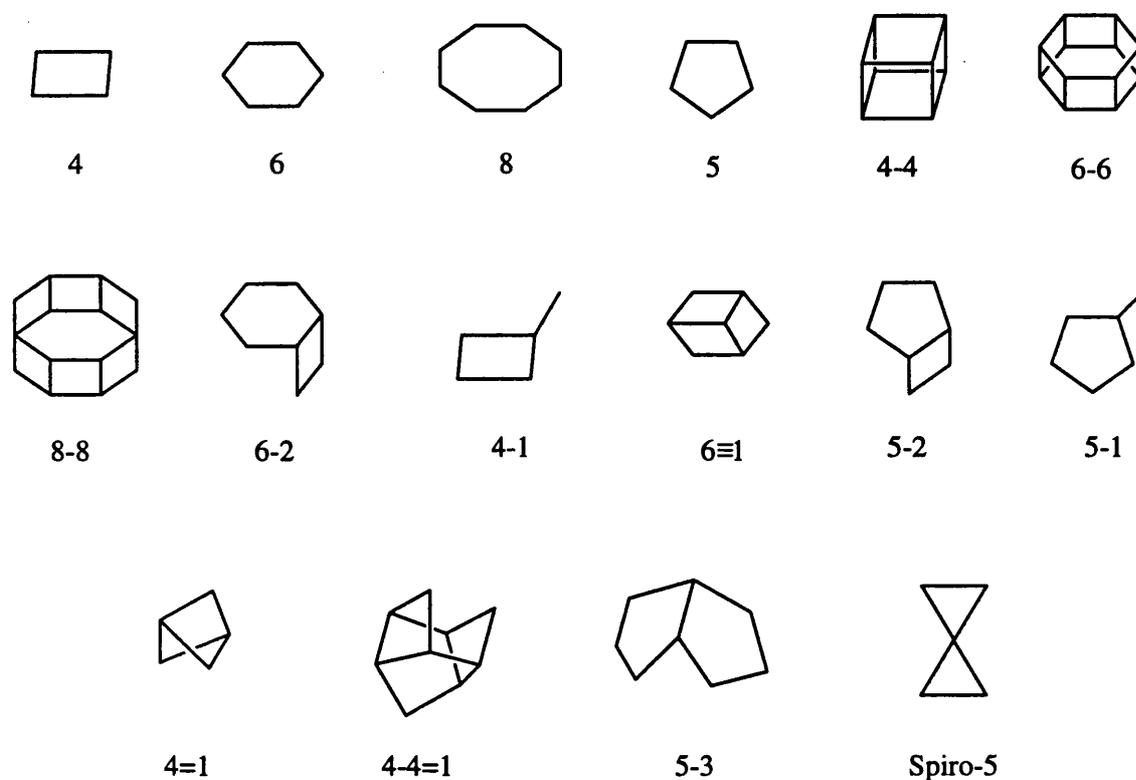


Figura 77.- Unidades de construcción secundaria de las zeolitas (los vértices representan los átomos tetraédricos, estando los oxígenos en mitad de los segmentos).

Las aplicaciones de las zeolitas se basan en cuatro propiedades fundamentales, que son función tanto de la estructura como de su composición química:

- i) Capacidad de adsorción. Las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes selectivos vienen determinadas tanto por el tamaño de los canales, como por la relación carga/radio del catión de intercambio.⁽²⁶⁴⁾ Además la

composición química de la zeolita determina las características de hidrofobicidad/hidrofilicidad de su superficie, que puede dar lugar a procesos de adsorción selectiva. En general, el carácter hidrófobo aumenta al aumentar la relación Si/Al de la zeolita.⁽²⁶⁵⁾

Las aplicaciones más usuales de estos materiales como adsorbentes incluyen procesos tales como secado de gas natural, extracción de CO₂ del gas natural y en la separación criogénica del aire, extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, separación de normal e iso-parafinas, xilenos, olefinas, etc.

ii.- Capacidad de intercambio iónico: Las zeolitas poseen una gran capacidad de intercambio catiónico, que está determinada por la situación de los cationes en canales y cavidades y por la relación Si/Al, así como por la carga y tamaño del catión. La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas aumenta con el contenido en Al de las mismas, siendo máxima para relaciones Si/Al = 1, las cuales poseen el máximo contenido en cationes de compensación.

Las aplicaciones más importantes de las zeolitas como intercambiadores iónicos son:^(266,267) aditivo a detergentes para extraer Ca²⁺ y Mg²⁺, recuperación de metales, extracción de NH₄⁺ en aguas residuales, recogida de productos nocivos en procesos de fusión nuclear, alimentación de rumiantes, acuicultura, etc.

iii.- Características ácido-base: Las propiedades ácido-base de las zeolitas vienen determinadas por el número de cargas existentes en la red, siendo por tanto, cada átomo de aluminio de la red un centro ácido potencial. En general, la acidez en este tipo de materiales depende del catión de intercambio, del tipo de estructura y de la composición de la red.⁽²⁶⁸⁾

Para estudiar los centros ácidos activos en estos materiales se han empleado los modelos clásicos de acidez Brønsted y Lewis.⁽²⁶⁹⁾ Un centro ácido Brønsted es un centro con capacidad para donar un H⁺; este tipo de centros se crea cuando los cationes de compensación de la red aniónica son protones. Un centro ácido de Lewis es un centro aceptor de electrones; así, por ejemplo, un átomo de Al tricoordinado es un centro Lewis potencial.

Existen dos métodos en la literatura para transformar las zeolitas a su forma ácida. Uno consiste en el intercambio directo de los distintos cationes de compensación con un ácido diluido. Este proceso está limitado a las zeolitas con alta relación Si/Al, las cuales son bastante estables al ataque con ácidos. Un segundo método alternativo, es el intercambio indirecto a través de una sal de amonio. El proceso consiste en un intercambio previo de los cationes alcalinos y alcalinotérreos de la zeolita por iones amonio y posterior descomposición de éste último mediante calcinación a 773-873 K, liberando NH_3 y dejando la zeolita en forma protónica. La temperatura de descomposición del catión amonio es bastante crítica, ya que a partir de una temperatura determinada, y característica de cada zeolita, se producen procesos de deshidroxilación que pueden dar lugar a pérdidas de cristalinidad y desaluminización, quedando este aluminio como EFAI (*extra framework aluminium*).

La acidez de zeolitas, tanto de tipo Brønsted como Lewis, ha sido ampliamente estudiada, dada su importancia industrial en aplicaciones catalíticas.⁽²⁷⁰⁻²⁷⁴⁾ Los métodos más usados para el estudio de la acidez de zeolitas se basan en medidas espectroscópicas utilizando moléculas sonda. Estos métodos dan información acerca de la naturaleza, densidad, localización y entorno de los centros ácidos. El entorno químico de los centros ácidos asociados a los Al de la red es uno de los factores que afectan a la fortaleza de los mismos.⁽²⁷⁵⁾ Se ha comprobado que la carga positiva sobre el protón varía según el número de Al en la segunda esfera de coordinación del átomo de Al asociado.⁽²⁷⁶⁾

Se puede calcular una distribución del número de centros de distinta fuerza, en función del contenido de Al en la red de cada zeolita. Para ello es necesario conocer el número de centros ácidos diferentes, considerando el número de Al en la segunda esfera de coordinación. En la Faujasita, se ha comprobado que este número es 9. En la figura 78 se ha representado la distribución del número de centros con distinta fuerza ácida según su entorno químico en función del número total de Al en la red, asumiendo una distribución al azar de los centros.

De esta forma los centros ácidos más fuertes son los que no tienen ningún átomo de Al en la segunda esfera de coordinación, siendo los menos fuertes

aquellos con 9 Al en la segunda esfera de coordinación. En general, para una misma estructura zeolítica, a mayor relación Si/Al, menor número de centros pero de mayor fortaleza ácida.

Además de los centros ácidos asociados a los Al de la red, existen otros tipos de centros ácidos asociados a aluminio extrarred, generado durante los diferentes tratamientos sufridos por la zeolita en su activación. En algunos casos, estos centros demuestran tener una fuerza ácida extremadamente alta.⁽²⁷⁷⁻²⁷⁹⁾

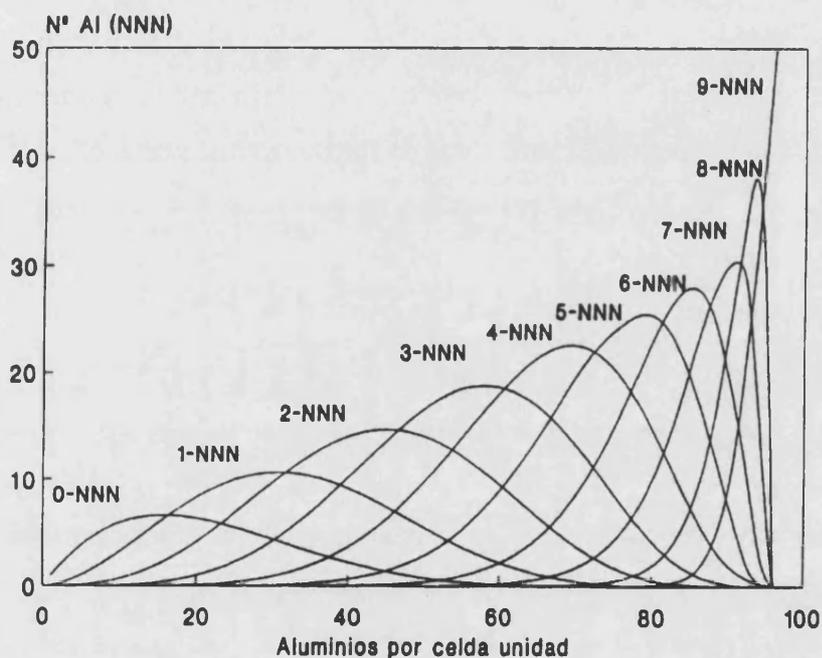


Figura 78.- Distribución del tipo de Al (NNN) en función del N° de Al en la red de Faujasitas.

Si en vez de protones la zeolita tiene otros cationes monovalentes de compensación, por ejemplo cationes alcalinos, presentará propiedades menos ácidas o incluso básicas. El número de centros básicos será mayor cuanto mayor sea el número de estos cationes, es decir, cuanto menor sea la relación Si/Al. La fortaleza básica de estos centros es, en general, mayor cuanto menor sea la relación Si/Al y cuanto menor sea la relación carga/radio del catión.⁽²⁸⁰⁾

Una de las aplicaciones más importantes de las características ácido-base de las zeolitas es su uso como componentes activos de catalizadores en multitud de procesos,⁽²⁸¹⁻²⁹²⁾ isomerización de hidrocarburos, craqueo catalítico de gasoil, craqueo selectivo de n-parafinas para obtener gasolina de alto octanaje y gases ligeros, hidrocrqueo, hidrogenación-deshidrogenación, conversión de metanol a gasolinas, obtención de furanos 2,5-disustituidos a partir de 1,4-dicetonas,⁽²⁹³⁾ etc. Las aplicaciones que se acaban de enumerar requieren de los centros ácidos de las zeolitas, sin embargo las zeolitas en su forma básica puede catalizar reacciones orgánicas que transcurren a través de carbaniones, presentando un gran potencial para su uso en Química Fina. Recientemente se han utilizado reacciones de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y derivados de ésteres malónicos como test para medir la fortaleza básica de zeolitas.⁽²⁸⁰⁾ Otros ejemplo de catálisis básica sobre zeolitas es la ciclación de dicetonas sobre ZSM-5, la deshidrogenación de *i*-propanol a acetona y la alquilación de la cadena del tolueno con metanol.

iv.- Selectividad de forma: Se trata de una propiedad inherente a su naturaleza, la posesión en su estructura de canales y cavidades. Este hecho, en primer lugar, facilita la concentración de reactantes en su interior favoreciendo enormemente la velocidad de reacciones bimoleculares.

Por otra parte, la distribución y tamaño de los canales y cavidades de las zeolitas impone a reactivos, productos y estados intermedios una selectividad de forma responsable de que estos tamices moleculares sean componentes activos de catalizadores selectivos. La selectividad debida a la estructura de cada zeolita se puede manifestar de tres formas (fig. 79): selectividad frente a los reactivos, referente a los estados de transición intermedios y referente a los productos.⁽²⁸⁹⁾

En el primer caso, la zeolita es capaz de seleccionar, por su tamaño, los compuestos que van a poder reaccionar dentro de sus canales, por lo que es posible hacer reaccionar mezclas, de forma que selectivamente se transformen determinadas moléculas de la mezcla reactiva. Una aplicación de este tipo de

selectividad viene dado por el craqueo de hidrocarburos saturados, lineales y ramificados de igual número de carbonos.

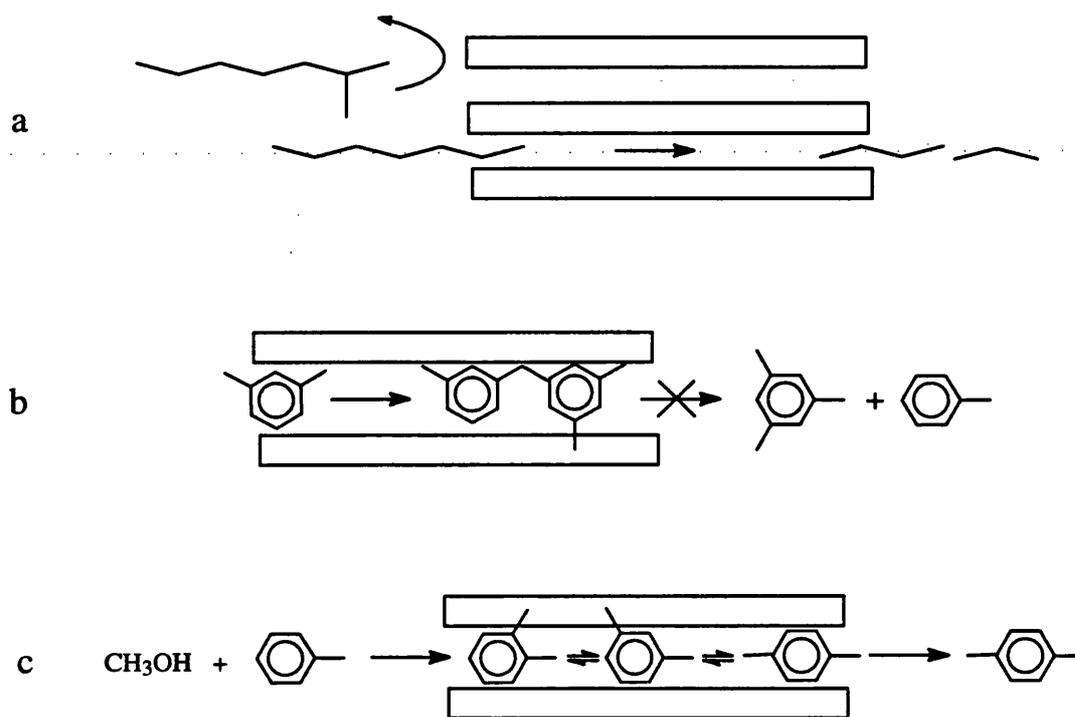


Figura 29.- Distintos tipos de selectividad en zeolitas referente a reactivos (a), intermedios de transición (b) y productos (c).

En el caso de la selectividad del estado de transición, los intermedios de reacción demasiado voluminosos no se pueden formar dentro de las zeolitas, evitando en ciertos casos reacciones paralelas no deseadas. Un efecto de este tipo se observa durante la reacción de isomerización de m-xileno en zeolitas de poro medio, donde la zeolita evita la reacción de desproporción.

El tercer tipo de selectividad que puede observarse en zeolitas, es la que afecta a la difusión de los productos de reacción hacia el exterior de los canales. Este tipo de selectividad se puede observar durante la isomerización de m-xileno en zeolitas de poro medio y, más específicamente con ZSM-5.

Los dos productos de esta reacción son el o- y el p-xileno, que poseen diámetros cinéticos muy distintos (7.4 Å el o- y 6.7 Å el p-xileno). La mayor velocidad de difusión del p-xileno permite obtener rendimientos a este producto, superiores a los que cabría esperar del equilibrio termodinámico.⁽²⁹⁴⁾

Además de las aplicaciones mencionadas, se están empezando a desarrollar otras basadas en la formación de microcristales con propiedades electrónicas, ópticas o magnéticas especiales en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas.⁽²⁹⁵⁾ Se pueden así conseguir, por ejemplo, superredes semiconductoras de microcristales de CdS (clusters (CdS)₄ en el interior de las cajas sodalita de las zeolitas A, X e Y) o sales de Ag incluidas en sodalita y zeolita X, con aplicaciones como sondas de fluorescencia o en procesos fotográficos, producción de imágenes de alta resolución y almacenaje de datos ópticos.

En la actualidad, las zeolitas están siendo utilizadas también en catálisis bifuncional. La presencia de elementos con actividad catalítica diferente a la de ésta puede dar lugar a catalizadores bifuncionales. La conjunción de la selectividad de forma, proporcionada por la uniformidad de los canales y cajas de las zeolitas, con la reactividad de los complejos metálicos, confiere a estos materiales propiedades muy interesantes desde el punto de vista catalítico. Además, en el caso de las zeolitas existe la ventaja de que los complejos metálicos quedan físicamente atrapados y no necesitan enlazarse a la superficie del óxido como en otros sistemas catalíticos heterogéneos, manteniendo de esta forma la posibilidad de moverse libremente en el interior de la caja de la zeolita.

Desde este punto de vista los sistemas zeolita-complejo pueden ser vistos como un puente entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos. En 1985 Herron y col.⁽²⁹⁶⁾ designaron estos sistemas como complejos “*ship-in-a-bottle*”, nombre que hoy en día se ha hecho popular en la descripción de complejos metálicos encapsulados en zeolitas.⁽²⁹⁷⁻³¹⁴⁾ En el caso particular de la química bioinorgánica la utilización de complejos encapsulados en zeolitas ha sido de gran importancia en catálisis oxidativa y sistemas transportadores de oxígeno, llegando a hablar incluso de proteínas inorgánicas^(315,316) y zeozimas para describir estos sistemas.⁽³¹⁷⁾

En 1977, Romanovsky y col. describieron la primera síntesis de ftalocianinas en zeolitas Na-Y,⁽³¹⁸⁻³²¹⁾ siendo en la actualidad muchos los grupos de investigación involucrados en la inclusión de estos y otros complejos metálicos en zeolitas, cuyas únicas restricciones estriban en la propia naturaleza de las zeolitas y complejos a intercalar y en el método de intercalación utilizado. Los métodos de intercalación descritos en la bibliografía pueden agruparse en cuatro grupos generales:

i.- Síntesis de clusters metálicos: Clusters metálicos de carbonilos con nuclearidad mayor de tres pueden ser encapsulados en zeolitas tipo FAU. La reacción de CO/H₂ o CO/H₂O con iones metálicos intercalados en una zeolita conduce a la encapsulación de Rh₆(CO)₁₆,⁽³²²⁻³²⁶⁾ Rh₄(CO)₁₂,⁽³²⁶⁾ Ir₄(CO)₁₂,⁽³²⁶⁾ Pd₁₃(CO)_x^(327,328) e incluso complejos bimetálicos Rh_{6-x}Ir_x(CO)₁₆ (x= 0-6).^(329,330) La presencia de agua o hidrógeno parecen necesarios para producir la carbonilación reductiva de los iones metálicos intrazeolíticos y la formación de clusters.

La utilización de este método ha permitido intercalar en zeolitas complejos aniónicos, de forma relativamente fácil, pese al impedimento que supone la carga negativa de la red de aluminosilicatos. Se trata generalmente de especies metálicas aniónicas obtenidas por complejación con el ligando cianuro, dando lugar a complejos tales como [Co(CN)₄]²⁻⁽³³¹⁻³³³⁾ y [Fe(CN)₄]²⁻⁽³³⁴⁾ aunque también se han caracterizado en zeolitas Na-Y especies complejas como [HFe₃(CO)₁₁]⁻,^(319,330,335) [HOs₃(CO)₁₁]⁻,^(336,337) [Ir₆(CO)₁₅]²⁻,^(338,339) [Co₆(CO)₁₅]²⁻⁽³⁴⁰⁾ y complejos tipo Chini, [Pt₃(CO)₃(μ₂-CO)₃]_n²⁻ (n= 3, 4, 5).⁽³⁴¹⁻³⁴⁴⁾ Además, ha sido posible obtener una especie aniónica bimetálica, [Rh₄Fe₂(CO)₁₆]²⁻, por reacción de CO/H₂ con una zeolita intercambiada con Rh(III)/Fe(II) o por reacción de Rh₄(CO)₁₂ con [HFe₃(CO)₁₁]⁻ encapsulado.^(329,330)

En algunas ocasiones pequeños clusters metálicos de carbonilos encapsulados en zeolitas, como Ir(CO)₂(acac) o Co₂(CO)₈, son utilizados como precursores para obtener especies de mayor nuclearidad Ir₄(CO)₁₂,^(345,346) Ir₆(CO)₁₆⁽³⁴⁷⁾ o Co₄(CO)₁₂⁽³⁴⁸⁾ respectivamente.

Las numerosas posibilidades de los clusters metálicos de carbonilos les convierten en perfectos precursores para obtener nuevas especies intrazeolíticas de interés.

ii.- Método de ligando flexible: Este método implica la difusión de un ligando a través de los poros de la zeolita, el cual una vez coordina al ion metálico llega a ser demasiado grande y rígido para salir. El ejemplo más típico de este método es la obtención de complejos encapsulados con el ligando SALEN. Este ligando cuando está libre puede difundir a través de los canales de zeolitas con aperturas de 12 miembros, como es el caso de la zeolita Y y complejar al ion metálico que está en la supercaja, obteniendo complejos del tipo M-SALEN que quedan atrapados. Con este método se han encapsulado complejos con Co,^(315,349,350) Fe,⁽³⁵¹⁾ Mn,^(351,352) Rh,⁽³⁵³⁾ Ru,⁽³⁵⁴⁾ Pd,^(355,356) partiendo de zeolitas tipo X o Y deshidratadas o parcialmente deshidratadas, previamente intercambiadas con el ion metálico requerido, que se agitan con el ligando libre, SALEN, fundido.

El mayor problema de este método es la interferencia producida por el exceso de ligando libre o de iones metálicos no coordinados. Sin embargo, existen más inconvenientes como el requisito impuesto a los ligandos, lo cual reduce seriamente el número de ligandos que pueden ser utilizados, y el hecho de que la complejación intrazeolítica debe tener lugar desde la parte externa del cristal hacia la parte interna, acarreando problemas como la heterogeneidad de la distribución de complejos, debido al bloqueamiento de los poros. Pese a estos inconvenientes, este método de encapsulamiento de complejos en zeolitas, es en la práctica uno de los métodos más fáciles.

iii.- Método de síntesis con precursores de ligando: Este método implica la difusión a través de los poros de la zeolita de precursores del ligando que en el interior de la zeolita se ensamblan alrededor del ion metálico para formar el complejo, actuando el metal como base o plantilla. El ejemplo más representativo

de este método sintético es la encapsulación de complejos metal-ftalocianinas en las supercajas de zeolitas tipo FAU.

Como paso previo se lleva a cabo la intercalación del ion metálico, metaloceno (Cp₂Ni, Cp₂Ru, CpMn(CO)₃, Cp₂Fe) o complejo carbonílico (Ni(CO)₄, Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉, Co₂(CO)₈, Os₃(CO)₁₂), que en un segundo paso reacciona con dicianobenceno (DCB) a 150-350°C, para formar el complejo intrazeolítico metal-ftalocianina (MPC), teniendo en cuenta que la zeolita debe estar parcialmente deshidratada. Con este método se ha conseguido sintetizar en el interior de una zeolita complejos de ftalocianinas con metales como el Mn,⁽³⁷⁸⁻³⁸¹⁾ Fe,^(316,317,357,360-368) Co,^(318-321,369-377) Ni,^(318-321,366-368,370-375,378,379) Rh,⁽³⁸⁰⁾ Ru,^(357,360,366-368,378,381) Cu,^(318,319,321,365,370-376,378,382) Os^(366-368,383) y Ti.⁽³⁶⁰⁾

La condensación de cuatro moléculas de DCB alrededor del ion metálico para formar el complejo MPC requiere de dos equivalentes de reductor, cuya procedencia es aún tema de debate. Estos electrones pueden provenir del agua, de ahí la importancia de no deshidratar totalmente la zeolita, o de los iones metálicos, en el caso de precursores organometálicos. Esta hipótesis se basa en que los complejos intrazeolíticos MPC se forman más fácilmente a partir de complejos metálicos carbonílicos, seguidos de metalocenos e iones metálicos.

Este método de encapsulamiento de complejos metálicos en zeolitas ha permitido además, intercalar metal-ftalocianinas perhalogenadas,^(384,385) t-butilftalocianinas,^(386,387) nitroftalocianinas⁽³⁶⁰⁾ y complejos con ligandos porfirínicos. En este último apartado se incluyen complejos como Fe- y Mn-tetrametilporfirinas^(360,388) al igual como complejos con tetrafenilporfirinas⁽³⁵⁷⁾ encapsulados en Na-Y. La intercalación de porfirinas utilizando este método resulta más complicado porque se requieren dos precursores para la síntesis del ligando porfirínico, pirrol y formaldehído, acetaldehído o benzaldehído.

iv.- Síntesis de la zeolita alrededor del complejo. Este método, como su nombre indica, consiste en construir la zeolita tomando como patrón el complejo, que de esta forma queda atrapado en su interior. Con este método se pretende evitar la principal desventaja de métodos anteriores, la contaminación de la

muestra con ligando libre o metal no coordinado que quedan atrapados en la zeolita. Sin embargo, existe el inconveniente de la falta de estabilidad de algunos complejos en el gel de síntesis requerido para la preparación de la zeolita.

Con todo se han obtenido zeolitas como ZSM-5 o mordenita en presencia de complejos metal-ftalocianinas.^(389,390) Aunque se plantea la duda de cómo estarán situados estos complejos a la vista de su tamaño y las dimensiones de estas zeolitas. Más recientemente, complejos metálicos de éteres corona han sido utilizados como plantilla para la síntesis de zeolitas con estructura EMT.⁽³⁹¹⁾ En estos casos aunque se parte de un complejo metálico, en el gel de síntesis se forma el complejo sódico que acaba actuando como plantilla.

Se ha demostrado que complejos metal-ftalocianinas⁽³⁹²⁻³⁹⁴⁾ y perfluoroftalocianinas^(384,385) han sido encapsulados durante el proceso de cristalización de la zeolita Na-X, aunque se requieren condiciones especiales en el orden de mezcla de los reactivos, agitación, tiempo de cristalización y cantidad y tipo de complejo MPC. Además, se ha comprobado que el encapsulamiento de complejos catiónicos con este método es más favorable.^(395,396)

Este método resulta de gran interés en aquellos casos en que la síntesis de la zeolita requiere de un agente director de estructura como el caso de la zeolita ZSM-51⁽³⁹⁷⁾ o el zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$,⁽³⁹⁸⁾ donde se han encapsulado complejos como $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$.

La Zeolita Y es una zeolita sintética pero con una estructura igual a una natural, la Faujasita. A esta familia (tipo estructural FAU) pertenece también la Zeolita X, cuya única diferencia con la Y es su menor relación Si/Al de síntesis. La Faujasita cristaliza en el sistema cúbico y su estructura pertenece al grupo espacial de simetría $Fd\bar{3}m$.

La celdilla unidad del mineral Faujasita^(399,400) viene determinada por el parámetro $a = 24.7 \text{ \AA}$, la densidad de la red es de $12.7 \text{ T} / 1000 \text{ \AA}^3$ y su fórmula se expresa como:



Su estructura está formada por anillos de 4 y 6 tetraedros dispuestos de manera que dan lugar a octaedros truncados, unidad geométrica denominada sodalita o β cavidad. La unidad sodalita está formada por 24 tetraedros y posee un diámetro de ventana de 2.6 Å y un diámetro de poro interno de 6.6 Å.⁽⁴⁰¹⁾

La unión de unidades sodalita entre sí a través de anillos de 6 tetraedros, a lo largo de las tres direcciones del espacio, da lugar a un sistema de canales tridimensional con un diámetro de poro de 7.4 Å interconectados entre sí, formando en su intersección una supercavidad de 12 Å de diámetro (fig.30). Los canales están constituidos por anillos de 12 tetraedros. Así, su celdilla unidad comprende 192 elementos T y 384 átomos de oxígeno que dan lugar a 8 unidades sodalita y 8 supercavidades.

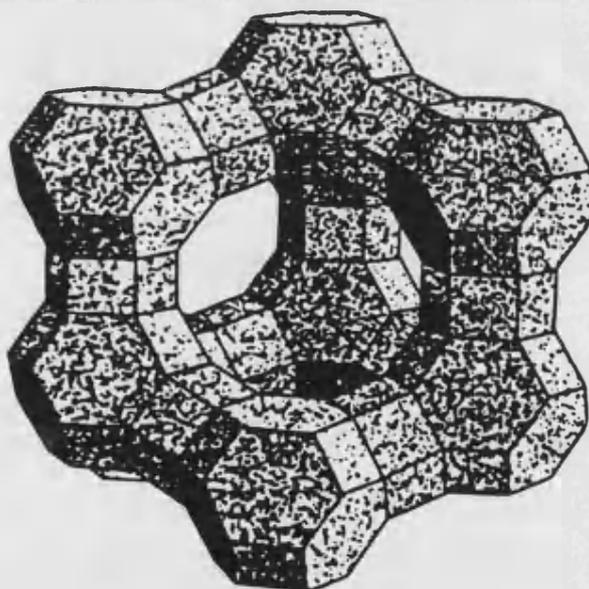


Figura 80.- Estructura de la zeolita Y. Disposición de las unidades sodalita dando lugar a la supercavidad.

VI.B.- SÍNTESIS DEL SISTEMA Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂].

Como zeolita en la que intercalar el complejo de molibdeno se eligió la Zeolita Y, porque tiene un sistema tridimensional de canales de poro grande que evita problemas de bloqueamiento, posee supercajas con un tamaño lo suficientemente grande como para poder alojar en ellas el complejo de molibdeno y por ser una zeolita muy estable y disponible comercialmente. Todas estas consideraciones han hecho de la Zeolita Y, la más estudiada y empleada como matriz.

En cuanto al complejo de molibdeno a intercalar en las supercajas de la zeolita Y, se eligió el complejo más estudiado de todos los sintetizados como modelos enzimáticos de los molibdoenzimas. Se trata del complejo de molibdeno con el ligando dietil ditiocarbamato, MoO₂(S₂CNEt₂)₂, el complejo al que siempre se hace referencia en la presentación de un nuevo complejo de molibdeno. Su interés radica en que fue el primero que se aceptó como un buen modelo de los enzimas de molibdeno y que de no ser por su tendencia a dimerizar (al reaccionar las especies de Mo(IV) y Mo(VI)) y por su baja solubilidad en medio polares como el agua (donde desarrollan su actividad los molibdoenzimas) se trataría quizás del mejor complejo en imitar la actuación de dichos enzimas.

Para la intercalación del complejo de molibdeno en las supercajas de la zeolita Y se siguió un procedimiento similar al descrito como método del ligando flexible. Se intercaló en primer lugar el complejo MoO₂(acac)₂, que es un complejo neutro y suficientemente pequeño para poder acceder hasta las supercajas de la zeolita, a través de las aperturas de 12 miembros de los canales. Una vez situado el molibdeno en la zeolita se añade al ligando dietil ditiocarbamato, que proporciona por sustitución de ligandos un complejo de molibdeno con un mayor tamaño, factor que impide que pueda salir de la supercaja de la zeolita.

VI.B.1.- Tratamientos previos de las Zeolitas:

La Zeolita Y utilizada fue suministrada por PQ Zeolites B.V., bajo la referencia CBV 500, zeolita Y ultra estable en forma amónica, cuyo tamaño de celda unidad era de 24.53 Å, la relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 5.2, el porcentaje en peso de Na₂O de 0.18%, el tamaño de cristal de 0.4 μm y el área superficial 750 m²/g. Esta zeolita previamente a su comercialización ha sido tratada con vapor de agua a 500°C para crear mesoporosidad en su estructura, lo cual ha hecho que parte del aluminio de la red zeolítica salga fuera de ésta como EFAl.

Este Al queda en forma de cationes compensando parte de la carga negativa de la estructura zeolítica y obstruyendo los canales. En estas condiciones el proceso de intercalación está muy impedido, por lo que se requirió como paso previo a la utilización de la zeolita, la limpieza de estos canales, utilizando para ello hexafluorosilicato amónico.

Para llevar a cabo el tratamiento con hexafluorosilicato amónico se dispuso de un matraz esférico de 500 ml con tres bocas, en el cual se suspendieron 15 gramos de CBV 500 en una disolución 3 M de acetato amónico, preparada de forma que la relación CH₃CO₂NH₄(s)/CBV 500 = 3 (en peso). En la boca central se adaptó un refrigerante, en una de las bocas laterales se dispuso un termómetro en el que poder verificar la temperatura real de la muestra y en la otra se colocó un septum, a través del cual se adicionó con ayuda de una jeringa la disolución de hexafluorosilicato.

La disolución de hexafluorosilicato amónico fue preparada de forma que su concentración fuera 0.4 M, añadiendo la cantidad necesaria para eliminar todo el EFAl, teniendo en cuenta que cada mol de hexafluorosilicato eliminaba un “mol de EFAl”. Para saber cuantos moles de EFAl existían en la muestra se disponía de la relación SiO₂/Al₂O₃ total y del parámetro de celda unidad que nos permitió calcular por medio de esta expresión, el número de Al que formaban parte de la estructura:

$$N_{\text{FAL}} = \frac{a_0 - 24.233}{0.00889}$$

Se calentó la mezcla en un baño de silicona a 75°C provisto de agitador y se inició la adición de la disolución de hexafluorosilicato a una velocidad constante de 30 ml/hr.

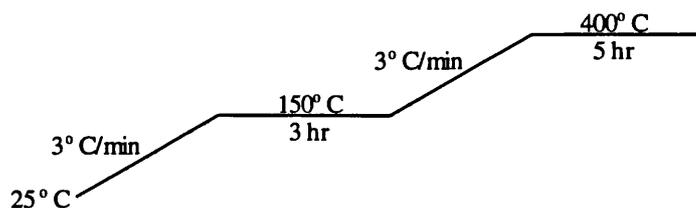
Terminada la adición se aumentó la temperatura del baño hasta 95°C, de forma que la muestra estuviera a dicha temperatura hasta completar un período de 3 hr, desde el inicio de la adición de hexafluorosilicato.

Transcurrido este tiempo se filtró la muestra en caliente, para evitar la precipitación del hexafluoroaluminato formado, y se lavó con agua caliente sobre el mismo büchner. Posteriormente se transvasó el sólido a un vaso de precipitados de 600 ml, se añadieron 300 ml de agua caliente (una relación líquido/sólido \approx 20) y se dejó la muestra agitando durante unos 20 min. Luego se filtró y lavó la zeolita con agua caliente sobre el büchner, repitiendo a continuación el mismo proceso hasta completar cinco lavados. Terminado el último lavado se dejó en una estufa a 100°C durante una noche para que se secase.

Tras el tratamiento con hexafluorosilicato amónico, la zeolita continúa manteniendo el ion amonio como catión de compensación por lo que hubo que calcinar, para dejar la muestra en su forma ácida. Este proceso es importante en cuanto que es conveniente que los canales y supercajas de la zeolita estén lo más libre posibles y el protón es el catión de compensación más pequeño que se puede utilizar. Además, el proceso de sustitución de ligando requiere la presencia de protones que faciliten la salida del acetilacetato como acetilacetona.

La calcinación se realizó en un reactor tubular de cuarzo, provisto de una placa porosa que permitía mantener un vacío de 10^{-2} - 10^{-3} mm Hg en el interior del reactor. El vacío es muy importante durante el proceso de calcinación, dado que el propio agua que lleva la zeolita puede ejercer un efecto similar al producido por el vapor de agua a altas temperaturas, es decir, puede producir mesoporosidad rompiendo parte de la estructura zeolítica y creando de nuevo EFAl.

Una vez asegurado el vacío en el interior del reactor, se inició la calefacción con el siguiente programa:



Terminado este tiempo se desconectó el horno de forma que la zeolita fue gradualmente enfriándose. Cuando el sistema estuvo totalmente frío se rompió el vacío y se recuperó la zeolita.

VI.B.2- Intercalación de MoO₂(acac)₂ en las Zeolitas:

La intercalación de MoO₂[S₂CN(CH₂CH₃)₂]₂ en la zeolita se inició con la ubicación en sus cavidades del complejo MoO₂(acac)₂, preparado según el procedimiento descrito por Chakravorti y Bandyopadhyay.⁽⁴⁰²⁾ Dado que el MoO₂(acac)₂ se descompone con relativa facilidad, por efecto conjugado de los rayos ultravioleta y el oxígeno atmosférico, la totalidad de este proceso, incluida la disolución del complejo de molibdeno, se llevó a cabo bajo atmósfera de Ar, en el interior de una caja de atmósfera inerte y preservando la mezcla de la luz.

Para llevar a cabo la intercalación de MoO₂(acac)₂ se intentaron varios métodos: i) Impregnación de la zeolita hasta volumen de poro con una disolución del citado complejo en cloroformo, y posteriormente dejar la zeolita en el desecador a vacío para eliminar todo el cloroformo. ii) repetir el proceso de impregnación pero dejando esta vez la zeolita en un recipiente cerrado, cuya atmósfera esta saturada de cloroformo, para facilitar la entrada del complejo. iii) Agitación de la zeolita en una disolución de MoO₂(acac)₂ en cloroformo durante 24 hr y posteriormente filtrar la zeolita y secar a vacío. iv) Repetir el proceso anterior pero en lugar de filtrar evaporar todo el cloroformo a vacío, de forma que la disolución se va concentrando y se favorece al intercalación.

El análisis elemental indicó que de todas las muestras, sólo la que se había obtenido dejando 24 hr de agitación y eliminación del disolvente a vacío, permitía disponer de molibdeno intercalado en la zeolita, por lo que este fue el método utilizado.

El procedimiento experimental se llevó a cabo empleando un matraz esférico de 25 ml, en el cual se suspendió 1 g de la zeolita en una disolución obtenida con 52 mg de MoO₂(acac)₂ (0.16 mmoles) y 5 ml de cloroformo. Después de 24 hr de agitación se evaporó todo el cloroformo haciendo vacío y sin calentar. Cuando la zeolita estuvo suficientemente seca se sacó de la caja inerte.

VI.B.3.- Impregnación con la sal sódica del dietilditiocarbamato, NaS₂CNEt₂:

La sustitución del acetilacetato por el ligando dietilditiocarbamato, en las supercajas de la zeolita Y, se llevó a cabo utilizando la técnica de impregnación de la muestra hasta volumen de poro, con una disolución acuosa de la sal sódica del ligando. Se utilizó este procedimiento dado que los ligando ditiocarbamato no son estables en su forma protonada y hubo que utilizar su sal sódica, que por su carácter iónico es difícil de introducir en las supercajas de una zeolita. Además, esta técnica proporciona una distribución homogénea del ditiocarbamato.

En un vaso de precipitados se preparó la disolución de la sal sódica del dietilditiocarbamato, pesando 108 mg de Nadtc (0.48 mmoles) y 950 mg de H₂O. Esta disolución se añadió gota a gota sobre la zeolita con MoO₂(acac)₂ intercalado en su interior. Al terminar la adición la zeolita quedó impregnada y para evaporar el agua y favorecer la difusión del ligando hasta las cavidades interiores de la zeolita, se dejó la muestra en un desecador a vacío.

Al día siguiente se lavó la zeolita suspendiéndola en agua, repitiendo el proceso con metanol y utilizando por último acetona, hasta que las aguas de lavado quedaban incoloras, asegurándose que el color amarillo de la zeolita se debía a que el complejo MoO₂(S₂CN(CH₂CH₃)₂)₂ estaba en su interior y no en la superficie. Esta muestra se denominó Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂].

VI.C.- CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂].

Aunque la zeolita que se utilizó era comercial, la realización de procesos previos como el tratamiento con hexafluorosilicato amónico y calcinación a vacío, obligaron a una pre-caracterización de la zeolita antes de ser utilizada, para comprobar en qué medida estos procesos habían modificado factores tan importantes como la relación Si/Al, el parámetro de celda o la cristalinidad.

Según las especificaciones del distribuidor la zeolita elegida poseía, cuando se compró, una relación Si/Al = 2.6, lo cual equivale a 53 átomos de aluminio por celda unidad, sin embargo, su parámetro de celda ($a_0 = 24.53 \text{ \AA}$) indica que en la red de aluminosilicatos tan sólo hay 33 átomos de aluminio por celda unidad. La diferencia entre ambos parámetros estriba en el aluminio EFAI que posee la muestra.

Tras el tratamiento con hexafluorosilicato amónico para eliminar el EFAI y la calcinación para conseguir que la zeolita se encontrara en forma ácida, se analizó la cantidad de Na y Al, por absorción atómica, según se describe en la parte experimental. Los datos obtenidos (53.1 ppm de Al y 0.4 ppm de Na) dan como resultado una relación Si/Al = 5.45, lo cual equivale a una zeolita con 30 átomos de aluminio en su celda unidad.

Por otra parte, el estudio del difractograma de Rayos X a ángulos altos (fig. 81) permitió averiguar el valor del parámetro de celda unidad ($a_0 = 24.50 \text{ \AA}$). Calculado el parámetro a_0 , se pudo deducir, por aplicación de la fórmula anteriormente expresada, que existen 30 átomos de aluminio en la red de aluminosilicatos, es decir, todo el aluminio de la muestra forma parte de la red de aluminosilicatos.

El tercer factor que se estudió sobre esta muestra pretratada fue la cristalinidad, para ello se compararon los espectros a ángulos bajos de la muestra en estudio (fig. 81) y una zeolita patrón (CBV 100). Se comprobó así, que la zeolita después del tratamiento para eliminar el EFAI y la posterior calcinación para transformarla en su forma ácida, no había alterado la cristalinidad, siendo esta del 100% respecto de una zeolita CBV100 que se tomó como patrón.

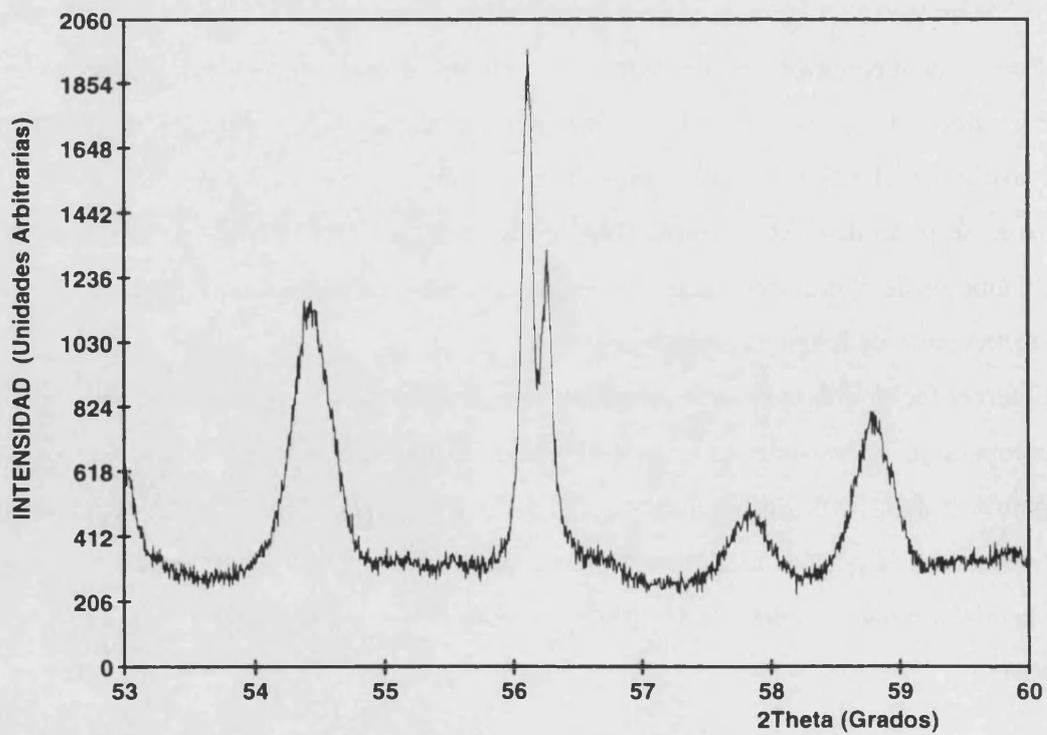
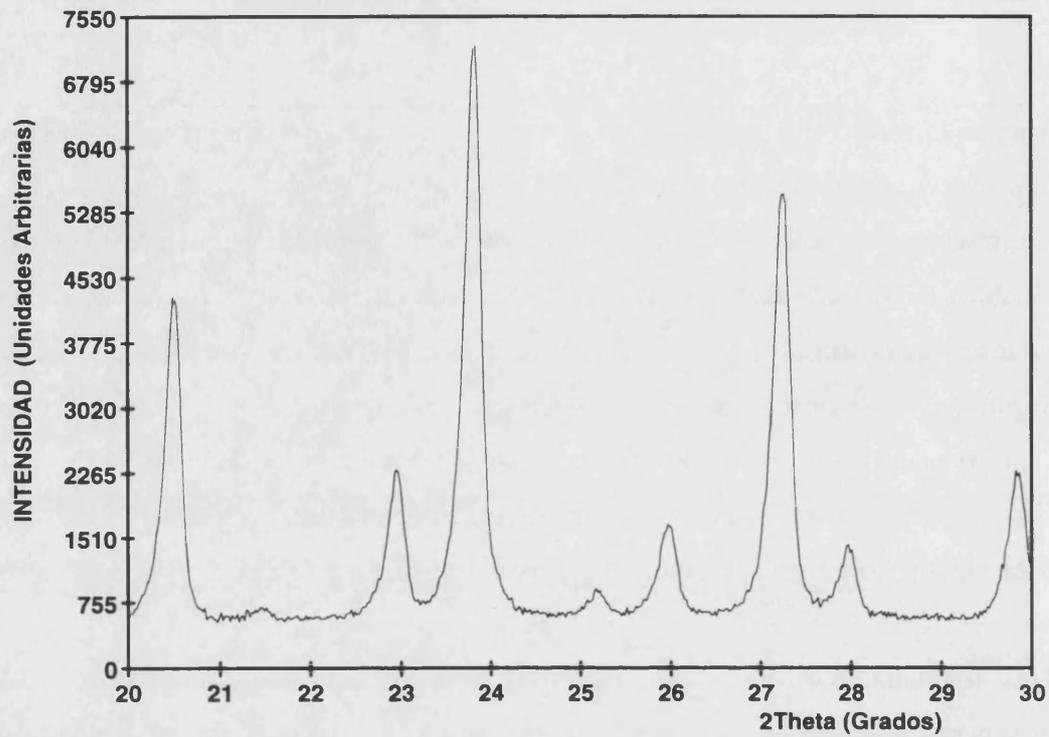


Figura 81.- Difractogramas a ángulos bajos (parte superior) y altos (parte inferior) de la zeolita tras el tratamiento con hexafluorosilicato y la calcinación.

Una vez establecidas las características de la zeolita pretratada se procedió a la intercalación del complejo de molibdeno según se ha descrito, pasando a continuación a exponer la caracterización del material obtenido.

VI.C.1.- Análisis elemental.

El primer paso para llevar a cabo la caracterización del sistema zeolita-complejo de molibdeno fue al análisis elemental del material obtenido. Dicho análisis incluye dos partes en una se analizó la materia orgánica (C, S, N, H) y en la otra los metales (Na, Al, Mo).

En esta ocasión el análisis de los metales se realizó por absorción atómica, sobre la zeolita disgregada en una mezcla 1:1 de HNO₃ y HF pero sin calcinación previa de la zeolita, como se indica en la parte experimental. De esta forma tan sólo el análisis de molibdeno (2.8 ppm, 0.34%) es totalmente correcto, pero dado que el tratamiento para intercalar el complejo de molibdeno fue muy suave (temperatura ambiente) y la cantidad de aluminio no varió (52.8 ppm), el análisis es suficiente para afirmar que la estructura de la red de aluminosilicatos no ha sufrido ninguna variación.

El estudio analítico de la muestra Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂] se realizó suponiendo que la composición de la red de aluminosilicatos, no varía con la intercalación del complejo de molibdeno y calculando la cantidad de complejo que ha sido intercalado. Para este cálculo se tomaron además de la cantidad de molibdeno, los datos del porcentaje en peso de C (0.43%), S (0.45%), H (1.82%) y N (0.93%), aunque de éstos tan sólo los correspondientes al C y S pudieron ser utilizados para calcular la cantidad de complejo intercalado. Puesto que el dato del nitrógeno se ve alterado por restos de iones amonio que no fueron totalmente eliminados al calcinar y el hidrógeno no pudo determinarse por la gran cantidad de agua que mantiene adsorbida la zeolita.

Con los resultados obtenidos se calcularon las relaciones S/Mo = 3.98 y C/Mo = 10.11 que coinciden con los esperados para el complejo MoO₂(S₂CNEt₂)₂ (4 y 10 respectivamente) y la cantidad de complejo intercalado en la zeolita (1.5% en peso). Esta cantidad de complejo equivale a 0.575 moles de MoO₂(S₂CNEt₂)₂ por celda unidad, con lo cual, teniendo en cuenta que existen 8 supercajas por celda unidad para una zeolita Y, se

establece que aproximadamente el 7% de las supercajas contienen un complejo de molibdeno.

VI.C.2.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X se utilizó, para comparar el espectro del complejo intercalado en las cavidades de la zeolita con los espectros de los complejos $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ y $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ puros (fig. 82).

La observación del espectro del sistema zeolita-complejo revela en primer lugar, que la cantidad de molibdeno intercalado es relativamente pequeña, lo cual dificultó el estudio por la baja intensidad de los picos observados. Además, el pico del molibdeno es demasiado ancho para deberse a un sólo estado de oxidación, por lo que se procedió a la deconvolución de los picos. El mejor ajuste entre los datos experimentales y los picos deconvolucionados se obtuvo al suponer una distribución 80:20 entre $\text{Mo}(\text{VI})/\text{Mo}(\text{IV})$. Este resultado es perfectamente explicable teniendo en cuenta la naturaleza del ligando, éste además de coordinar al molibdeno puede actuar como reductor y dado que existía un ligero exceso durante el proceso de sustitución de ligando, producir la reducción del complejo de $\text{Mo}(\text{VI})$ hasta el correspondiente $\text{Mo}(\text{IV})$.

La comparación entre los valores de energía de enlace obtenidos para el sistema zeolita-complejo tras la deconvolución y los obtenidos para los complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ y $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ puros, permitió considerar que el molibdeno podría poseer en ambos casos el mismo entorno de coordinación.

Además de los picos correspondientes al molibdeno se midieron otros picos interesantes para poder caracterizar el material obtenido (tabla 31). La cuantificación de estos picos permitió calcular las relaciones $\text{Mo}/\text{Al} = 0.019$, $\text{Mo}/\text{Si} = 0.0035$, $\text{Si}/\text{Al} = 5.6$ y $\text{Si}/\text{O} = 0.45$ y comprobar que concuerdan con los resultados obtenidos en el análisis elemental.

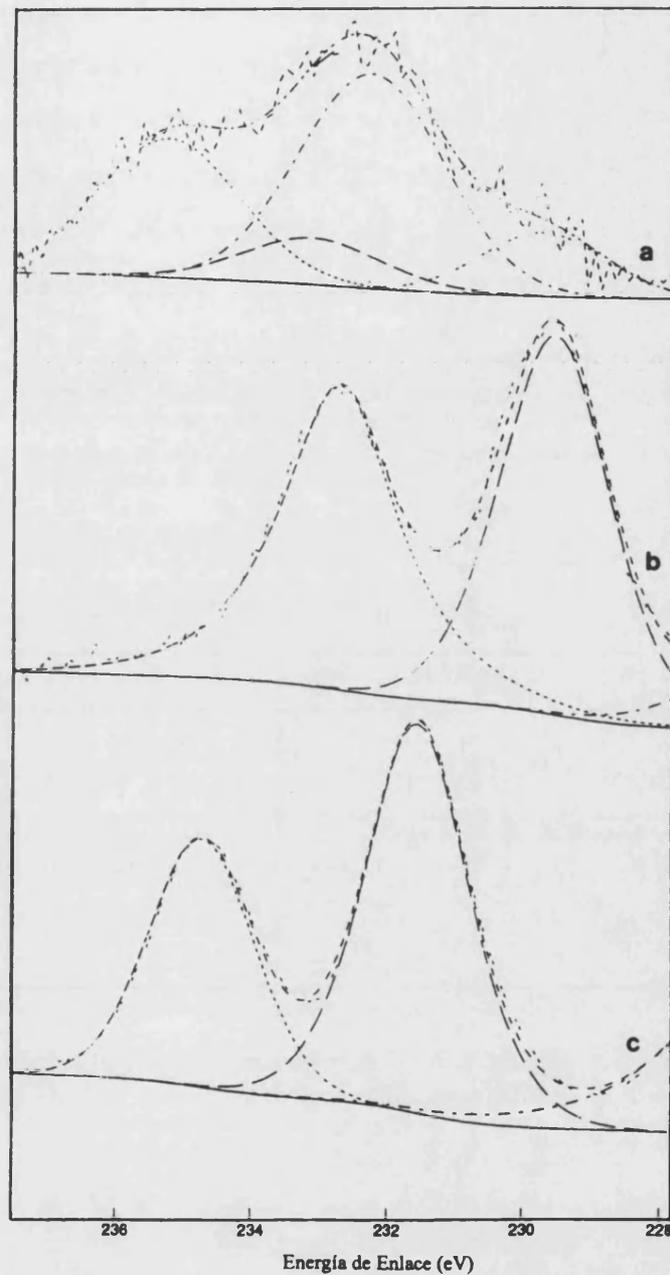


Figura 82.- Espectros XPS de Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂] (a), Mo^{IV}O(S₂CNEt₂)₂ (b) y Mo^{VI}O₂(S₂CNEt₂)₂ (c).

Dado que el interés del material se centraba, en conseguir que el complejo de molibdeno intercalado en la zeolita estuviera homogéneamente distribuido, se realizó un estudio de cómo variaban las relaciones antes reseñadas con el radio de una partícula cristalina. Para llevar a cabo este estudio, se “bombardeó” la muestra con iones Ar⁺,

produciendo un efecto de decapado que permitió observar la variación de la señal del espectro XPS con la “profundidad” de la muestra. Con esta técnica se pudo comprobar que las relaciones Si/Al, Mo/Al, Mo/Si y O/Si se mantenían constantes hasta una profundidad de 150 Å. Teniendo en cuenta que el radio medio de las partículas cristalinas es de unos 2000 Å (considerando partículas esféricas), la observación del material hasta una profundidad de 150 Å puede parecer insuficiente, sin embargo, considerando que no se observó variación alguna en las relaciones estudiadas hasta dicha profundidad y que el valor de estas relaciones coincidía con el obtenido por análisis elemental, se pudo asegurar que el molibdeno está homogéneamente distribuido por toda la muestra y que se encuentra principalmente como Mo(VI) y Mo(IV).

	MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂	Y-[MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂] ₂	MoO(S ₂ CNEt ₂) ₂	Y-[MoO(S ₂ CNEt ₂) ₂] ₂
Mo _{3d5/2}	231.5(1.8)	232.2(2.4)	229.5(2)	229.7(2.2)
Mo _{3d3/2}	234.7(1.7)	235.2(2.4)	232.6(2)	233.1(2.4)
Al _{2p}	-	74.3(2.5)	-	74.3(2.5)
Si _{2p}	-	102.7(2.3)	-	102.7(2.3)
O _{1s}	-	531.7(2.5)	-	531.7(2.5)

Tabla 31.- Energías de enlace (eV) obtenidas del espectro XPS para el complejo de molibdeno puro e intercalado en la hidrotalcita.

VI.C.3.- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).

Del estudio realizado por espectroscopía fotoelectrónica se pudo sacar como conclusión más importante que el molibdeno en la zeolita está homogéneamente distribuido, y que se encuentra principalmente en los estados de oxidación (VI) y (IV), siendo mayoritario el primero. Sin embargo, dicho estudio no especifica si la coordinación del molibdeno es la esperada cis-dioxo bis(dietilditiocarbamato) puesto que la técnica de XPS no es sensible a los cambios en la esfera de coordinación del molibdeno. Así, aunque el análisis elemental indicaba que la proporción S/Mo era la adecuada, no se tenía la

certeza de que dentro de las cavidades zeolíticas se hubiera formado el complejo MoO₂(S₂CNEt₂)₂.

Para demostrar si se ha sintetizado el complejo cis-dioxo-Mo(VI) con dos ligandos dietilditiocarbamato en el interior de la zeolita, se pensó en realizar un estudio por EPR de las especies reducidas del molibdeno intrazeolítico, dada la sensibilidad de esta técnica al entorno de coordinación del molibdeno. Considerando la dificultad que entrañaba la caracterización de un sistema intercalado en el interior de las cavidades de la zeolita, se abordó como paso previo el estudio de la reducción por tioles del complejo MoO₂(S₂CNEt₂)₂ en fase homogénea.

En un tubo de EPR se preparó una disolución $1.2 \cdot 10^{-2}$ M de MoO₂(S₂CNEt₂)₂, pesando 1 mg de complejo y añadiendo 0.2 ml de benceno previamente desoxigenado. Sobre esta disolución se añadieron 6.5 mg de tiofenol (relación molar PhSH/complejo = 25) y se registraron espectros de forma periódica. La observación de estos espectros mostró la aparición y posterior aumento en intensidad de una única señal central, flanqueada por las seis señales características del acoplamiento hiperfino del electrón con los núcleos magnéticos ⁹⁵Mo y ⁹⁷Mo. El resultado indica que se trata de una especie de Mo(V) monómera y supone la observación, por vez primera, de una especie de este tipo en un sistema en el que no existe impedimento estérico, y para el que hasta el presente, según los conocimientos de que se dispone, sólo se habían identificado las especies de Mo(VI), Mo(IV) y una especie dímica de Mo(V) en equilibrio con las anteriores.

La simulación de un espectro representativo (fig. 83), con el programa P.E.S.T.WinSIM versión 0.96, permitió calcular el valor de $\langle g \rangle = 1.972$. Dado que el tiofenol es un reductor monoelectrónico que transfiere simultáneamente un protón sería fácil pensar que la especie de Mo(V) formada podría contener un grupo oxo y otro hidroxilo en la esfera de coordinación del molibdeno. Sin embargo, la observación detallada del espectro EPR mostró que la señal obtenida era relativamente ancha y con un valor de $\langle g \rangle$ bajo, características típicas de especies de Mo(V) con dos grupos oxo en la esfera de coordinación. Puesto que la morfología del espectro apuntaba a que la especie mayoritaria era un dioxo Mo(V), cabría también plantearse que el protón, acoplado a la transferencia electrónica, se situara sobre el nitrógeno de uno de los ligandos ya que no lo hacía sobre uno de los grupos oxo terminales.

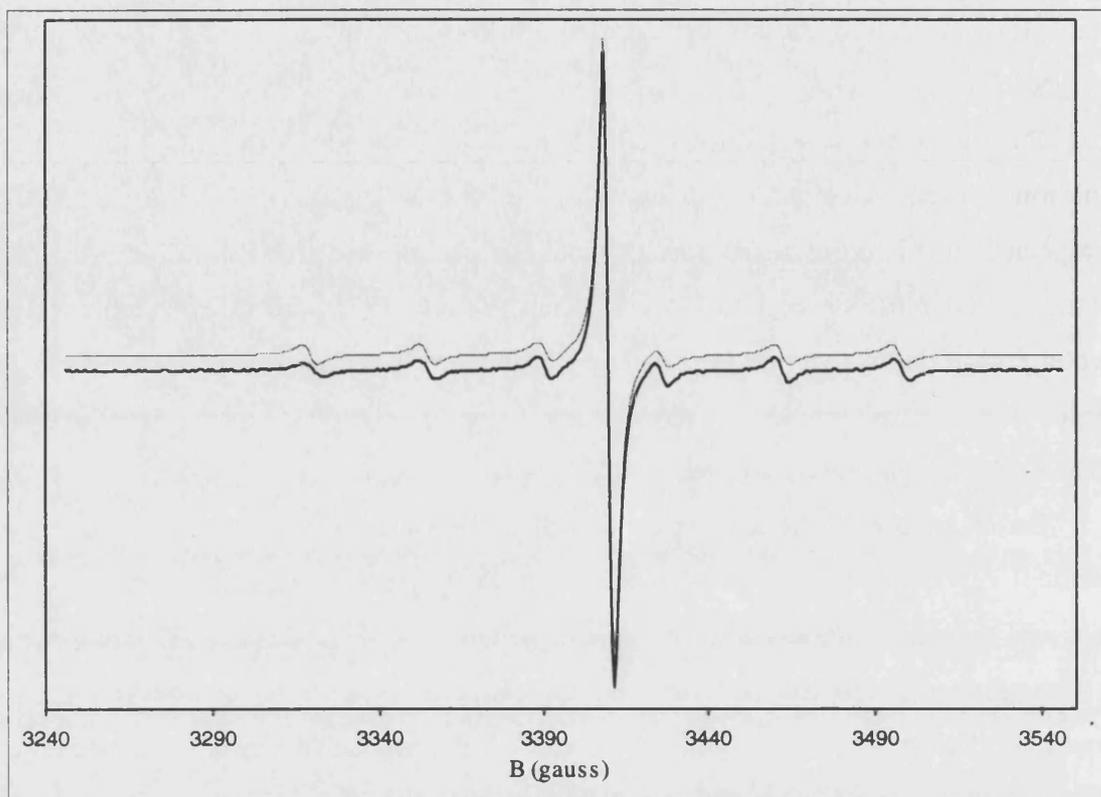


Figura 83.- Espectro EPR para la reducción de $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ con ligero exceso de tiofenol en benceno, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

Para comprobar esta hipótesis se buscaron las condiciones que permitieran observar las especies $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})]^{2+}$ y $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$ y comprobar así que se cumplen las variaciones en los valores de $\langle g \rangle$ observadas en la bibliografía⁽⁸¹⁾ para las diferentes especies de Mo(V).

En este sentido, se preparó un tubo de EPR idéntico al del experimento anterior (1 mg de $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ disuelto en 0.2 ml de benceno desoxigenado) salvo en la cantidad de tiofenol, que se incrementó a fin de mejorar la disponibilidad de protones en el medio de reacción (52 mg, relación molar $\text{PhSH}/\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 = 200$). En estas condiciones el espectro registrado (fig. 84) mostraba tres señales de diferente intensidad, cuyos valores de $\langle g \rangle = 1.988, 1.982$ y 1.970 fueron calculados por simulación del espectro experimental.

De este espectro hay que destacar en primer lugar que, tal y como se esperaba, al variar la disponibilidad de protones en el medio de reacción se alteró la proporción de las especies de Mo(V) formadas. Así, mientras en el primer experimento se obtenía

únicamente la especie con un valor de $\langle g \rangle = 1.970$, en este segundo se aprecia que la especie mayoritaria es la que posee un valor de $\langle g \rangle = 1.982$, observándose además dos señales con valores de $\langle g \rangle = 1.988$ y 1.970 pertenecientes a especies minoritarias.

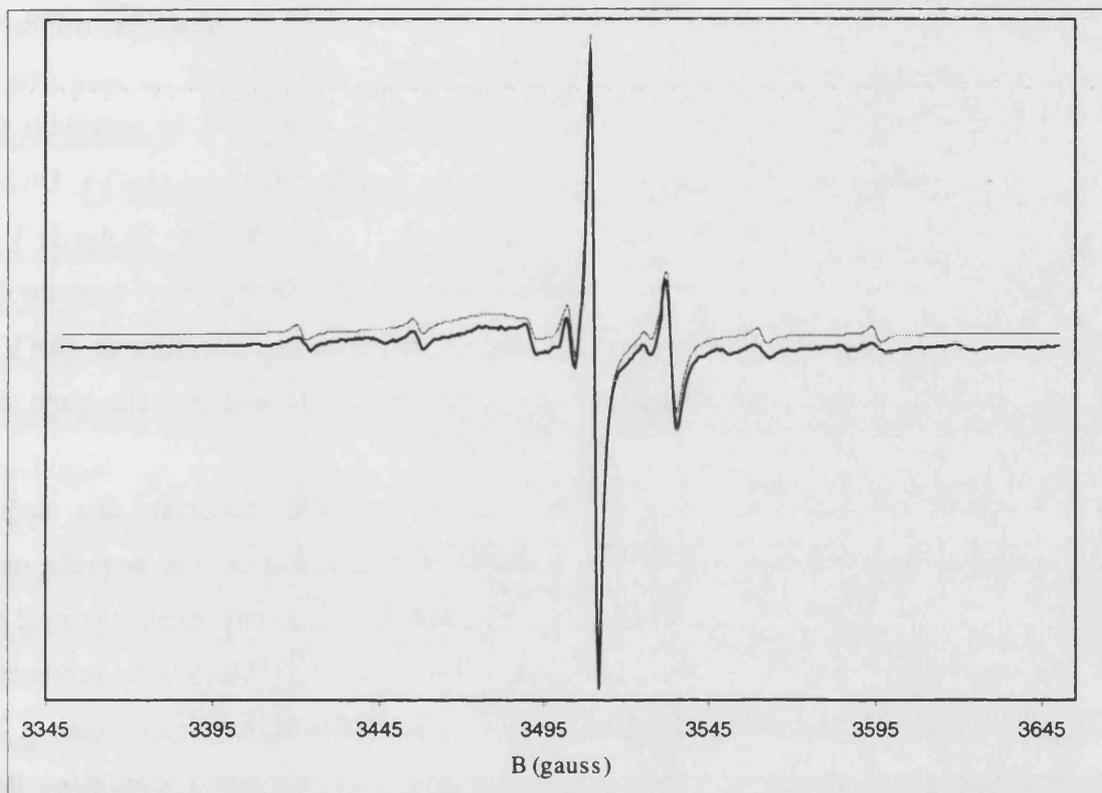


Figura 84.- Espectro EPR para la reducción de [MoO₂(S₂CNEt₂)₂] con gran exceso de tiofenol en benceno, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

Además, la comparación de las tres señales pone claramente en evidencia que la señal con el valor de $\langle g \rangle$ más pequeño es la más ancha, pudiendo por tanto asignarla a la especie de Mo(V) con dos grupos oxo terminales coordinados al molibdeno, tal como se había sugerido. Según este razonamiento la señal con $\langle g \rangle = 1.981$ correspondería a la especie oxo-hidroxo, mientras la señal con $\langle g \rangle = 1.987$ definiría a la especie mono-oxo, de acuerdo con las variaciones de $\langle g \rangle$ predichas en la bibliografía para las especies [Mo^VO₂]⁺,

$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})]^{2+}$ y $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$. Se trataría, de tres especies de Mo(V) relacionadas a través de un equilibrio pH-dependiente, tal como sucede en el sistema $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^{2-}$.

La importancia de los resultados obtenidos reside en que han permitido caracterizar las tres especies de Mo(V) que se forman al reducir el complejo $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ con un tiol. De esta manera se demuestra que, previamente a la formación de la especie de Mo(IV) descrita en la bibliografía, hay que contabilizar hasta tres especies de Mo(V), que se forman en distintas proporciones dependiendo del medio de reacción.

Caracterizado el sistema en fase homogénea, se inició el estudio del complejo de molibdeno intercalado en la zeolita, una vez reducido con el tiol hasta Mo(V). Dicho estudio comenzó con la preparación de un tubo de EPR en el que se pesaron 50 mg de Y- $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ y se le añadió una cantidad similar de benceno. Se registró el espectro de EPR para comprobar si durante el proceso de síntesis se había formado algo de Mo(V), dado que el XPS indicaba que inicialmente en la muestra existe una pequeña parte de Mo(IV).

Un espectro realizado en estas condiciones permitió observar una señal perteneciente a una especie de Mo(V). Sin embargo, su intensidad era tan pequeña que resultaba difícil obtener el valor de sus parámetros característicos, lo cual explica porqué el espectro XPS pudo deconvolucionarse suponiendo tan sólo Mo(IV) y Mo(VI). La presencia de especies reducidas de molibdeno en el interior de la zeolita se explica en base a la naturaleza del ligando dietilditiocarbamato, el cual, además de actuar como coordinante del molibdeno puede ser también un reductor. No obstante, el hecho de que estas especies reducidas permanezcan en la muestra, cuando la mayor parte de su preparación se realizó en presencia de aire, resulta un tanto extraño.

Este hecho experimental tuvo su explicación al observar que, si se suspende la muestra en etanol y se burbujea dióxígeno puro a la presión atmosférica durante varios días, las especies de Mo(IV) y Mo(V) consiguen ser reoxidadas, ya que de esta manera se facilita la afluencia del oxígeno molecular hasta los centros de molibdeno, indicando que el aporte del oxígeno necesario hasta el interior de la zeolita, puede ser cinéticamente muy lento en las condiciones en que se encuentra la zeolita tras su preparación.

A la muestra de EPR anteriormente preparada se añadió un poco de tiofenol (5 mg, relación molar PhSH/molibdeno = 25, suponiendo que existe un 1.5 % de

MoO₂(S₂CNEt₂)₂ en el interior de la zeolita), después de haber pasado una corriente de Ar para evitar la presencia de oxígeno y se siguió la evolución del sistema con el tiempo. La observación de los espectros permitió comprobar el aumento de la señal presente en la muestra antes de añadir tiol y la aparición de dos señales más, con una intensidad menor que la de la especie inicial, que es con diferencia la mayoritaria. La simulación de un espectro representativo (fig. 85) permitió calcular los valores de $\langle g \rangle = 1.987, 1.981$ y 1.972 para las tres especies de Mo(V), observadas al reducir el complejo de molibdeno intercalado en la zeolita con tiofenol.

La comparación de los valores de $\langle g \rangle$ de las especies de Mo(V) en la zeolita, con los calculados para las especies que resultan de reducir el complejo MoO₂(S₂CNEt₂)₂ con tiofenol en fase homogénea, demuestra que en las cavidades zeolíticas se han formado las mismas especies de Mo(V) que se observaron en disolución. Este resultado es de gran importancia, puesto que confirma que el complejo sintetizado en el interior de las cavidades de la zeolita es el complejo *cis*-dioxo bis(dietilditiocarbamato) Mo(VI), MoO₂(S₂CNEt₂)₂, el cual cuando se reduce da lugar a tres especies de Mo(V), que forman parte, según los resultados observados en disolución, de un sistema pH-dependiente, en el cual las condiciones del medio de reacción marcan la especie mayoritaria.

En este sentido, se observó una pequeña diferencia entre las especies obtenidas en fase homogénea y en el interior de la zeolita. En el primer caso, cuando el exceso de tiofenol no era muy elevado (relación molar PhSH/MoO₂(S₂CNEt₂)₂ = 25), se observó una especie de Mo(V) dioxo en la que se había protonado uno de los nitrógenos de los ligandos ditiocarbamato; en cambio, en el interior de la cavidad zeolítica la especie mayoritaria para un exceso de tiofenol similar resultó ser la especie oxo-hidroxo. Esta diferencia debe ser achacada a que la zeolita utilizada como soporte tiene carácter ácido, con lo cual, durante el proceso de síntesis del complejo en las cavidades, pueden resultar protonados los nitrógenos de los ligandos ditiocarbamato. De esta forma, el protón acoplado a la transferencia electrónica debe situarse sobre uno de los ligandos oxo terminales, mientras que en la reducción homogénea se sitúa sobre el nitrógeno del ligando por su mayor carácter básico.

La protonación de los nitrógenos de los ligandos resulta de suma importancia para la estabilidad del sistema Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂]. En efecto, se puede comprender ahora que

el confinamiento del complejo formado en el interior de las cavidades de la zeolita se debe, a que el complejo está físicamente atrapado y además, se encuentra retenido por fuerzas electrostáticas, al adquirir el complejo carga positiva en el interior de una red negativa de aluminosilicatos.

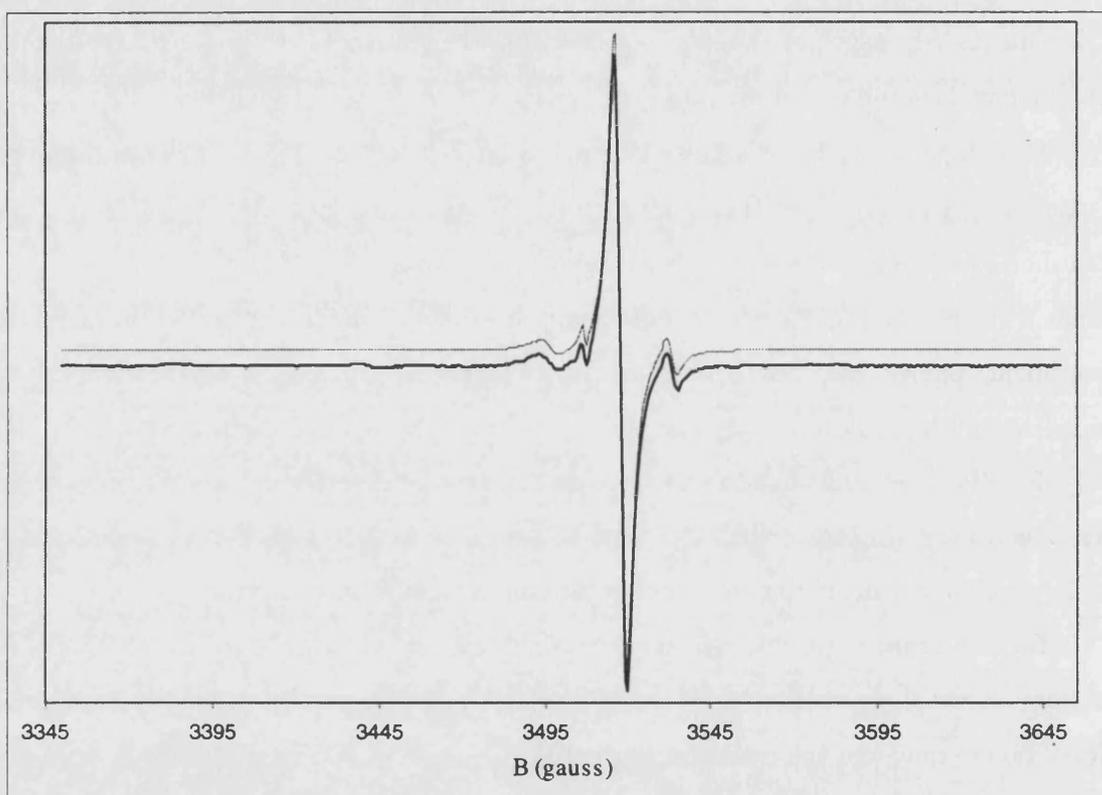


Figura 85.- Espectro EPR para la reducción de $Y-[MoO_2(S_2CNEt_2)_2]$ con tiofenol en benceno, (en trazo más fino se ha dibujado el espectro simulado).

VI.C.4.- Ciclovoltamperometría.

Los ciclovoltamperogramas sobre electrodos modificados con el sistema $Y-[MoO_2(S_2CNEt_2)_2]$ en acetonitrilo (0.10M Et_4NClO_4) muestran (fig. 86), un pico catódico a -1120 mV acompañado de un pico anódico menos marcado a -780 mV, definiendo probablemente un proceso intrazeolítico⁽⁴⁰³⁻⁴⁰⁵⁾ de transferencia monoeléctrica reversible a un potencial de equilibrio de -950 mV.

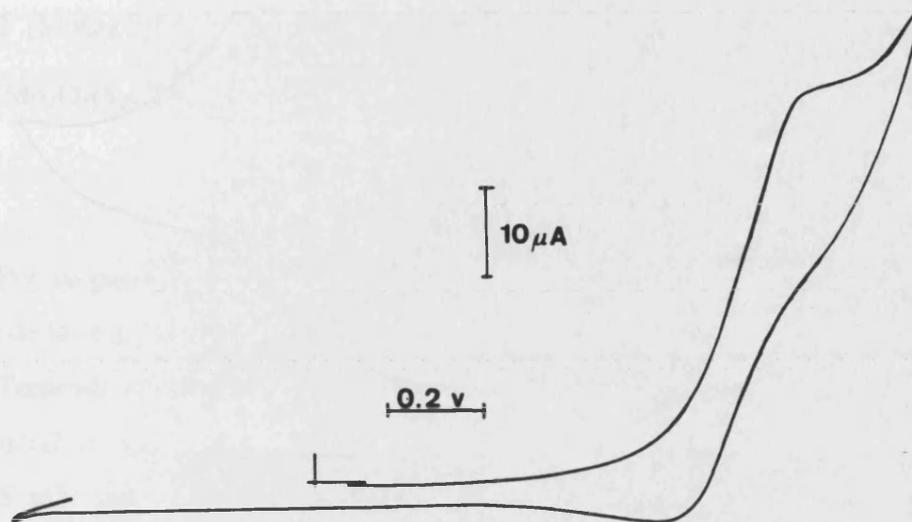
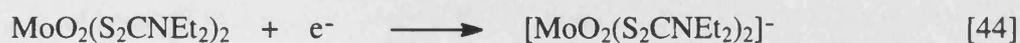
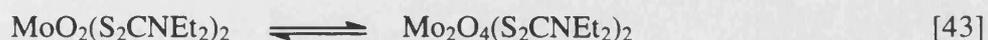


Figura 86.- Ciclovoltograma del sistema Y-[MoO₂(S₂CNEt₂)₂] en acetonitrilo utilizando como sal de fondo Et₄NClO₄ 0.10 M. Velocidad de barrido 100 mV s⁻¹.

Este comportamiento electroquímico contrasta con el observado para el complejo disuelto en acetonitrilo (0.10M Et₄NClO₄) (fig. 87). En este ciclovoltamperograma puede observarse un pico catódico a -770 mV seguido de un segundo pico, menos marcado, a -1020 mV. Tras ellos, y en un barrido reverso, picos anódicos a +110 y +580 mV. Los picos catódicos van seguidos de inflexiones anódicas a -540 y -840 mV, lo que sugiere que se trata de procesos de transferencia electrónica reversible seguidos de reacciones químicas relativamente rápidas.

Los potenciales formales o de equilibrio serían, respectivamente, de -655 y -930 mV frente al Electrodo de Calomelanos Saturado. De acuerdo con la bibliografía,⁽⁴⁰⁶⁾ este comportamiento electroquímico responde a la reducción de las especies monómera y dímera del complejo que se hallan en equilibrio (Ecs. [43-45]).



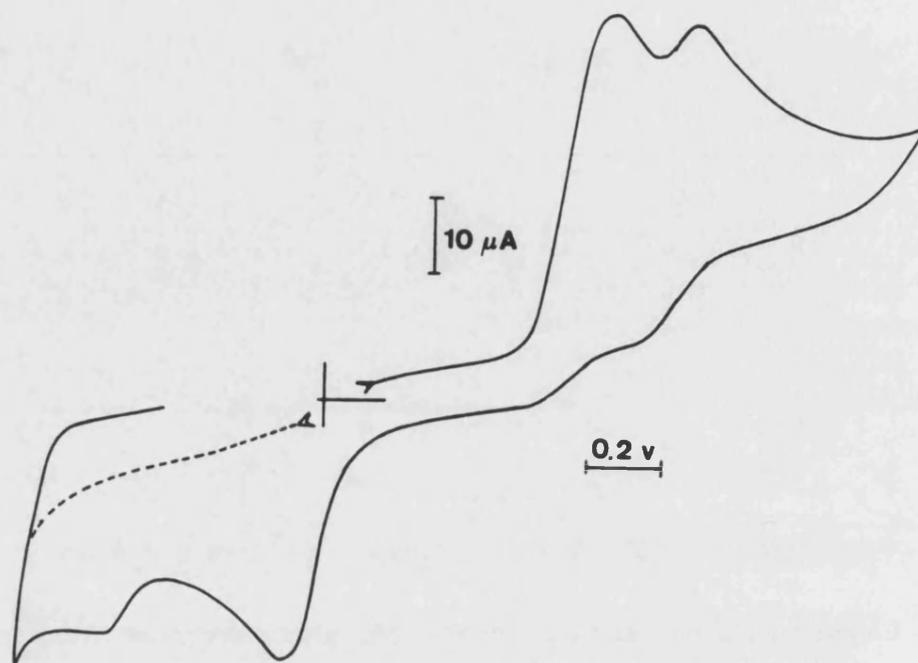
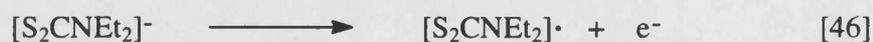


Figura 87.- Ciclovoltamperograma del complejo $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ puro en acetonitrilo, utilizando como sal de fondo Et_4NClO_4 0.10 M. Velocidad de barrido 100 mV s^{-1} .

Además, la presencia del pico anódico +110 mV, correspondiente a la oxidación de ligando libre según un proceso monoelectrónico seguido de rápida dimerización (Ecs. [46,47]), sugiere que el proceso de reducción de los complejos de Mo(VI) va acompañado de la pérdida de ligando y eventualmente ulterior dimerización.



De hecho, la relación entre las intensidades de pico anódico y la suma de los catódicos se mantiene prácticamente igual a 0.5 a bajas velocidades de barrido, sugiriendo la liberación de un mol de ligando por cada dos moles de molibdeno (Ecs. [48,49]).



Por su parte, el pico anódico observado a +580 correspondería a la reoxidación a Mo(VI) de las especies formadas de Mo(V).

Teniendo en cuenta que la reducción de la especie dímera de Mo(VI) tendría lugar a un potencial menos negativo que la monómera,⁽⁴⁰⁶⁾ podemos atribuir potenciales formales de -655 mV para la dímera y de -950 mV para la monómera. Este segundo valor concuerda con el obtenido para el sistema zeolita-complejo.

Podemos concluir por tanto que el complejo MoO₂(S₂CNEt₂)₂ se encuentra exclusivamente como monómero en la zeolita. Su reducción tiene lugar en una etapa monoelectrónica quasi-reversible dando una especie de Mo(V) monómera, cuyo potencial formal es de -950 mV frente al Electrodo de Calomelanos Saturado, idéntico al calculado en disolución. Además, en la zeolita la ausencia del pico anódico a +110 mV confirma que no existe ligando libre en la zeolita y además no se produce pérdida de ligando en la reducción electroquímica del complejo intercalado, lo cual apoya el carácter intrazeolítico del mecanismo de reducción electroquímica.

VI.D.- CONCLUSIONES

1.- Según los resultados expuestos en este trabajo, se ha conseguido sintetizar en el interior de las cavidades de una Zeolita Y el complejo de molibdeno, $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, utilizando el método del ligando flexible ligeramente modificado. La variación consistió en el uso de un complejo neutro de pequeño tamaño, en lugar de un catión metálico como fuente de molibdeno, procediendo posteriormente a la sustitución de ligandos. La importancia de este resultado radica, en que supone una nueva estrategia en la síntesis de complejos intrazeolíticos para los cuales no sea posible intercalar el catión metálico, respecto de lo que se lleva a cabo en otros elementos (manganeso, cobre, hierro) en donde la facilidad con la que se intercalan los cationes en la zeolita, ha prodigado la síntesis intrazeolítica de los correspondientes complejos metálicos.

2.- Para comprobar que el complejo sintetizado en el interior de la zeolita era el *cis*-dioxo bis(dietilditiobarbamato) Mo(VI), se llevó a cabo la caracterización del material preparado, destacando por su transcendencia los resultados obtenidos en espectroscopía fotoelectrónica y resonancia de espín electrónico. La primera técnica confirmó que el molibdeno está homogéneamente distribuido en la matriz zeolítica y que se encuentra principalmente en los estados de oxidación (VI) y (IV). Por su parte, los espectros de EPR fueron utilizados para corroborar el entorno de coordinación del molibdeno, en base a las especies de Mo(V) formadas cuando el complejo intrazeolítico es reducido con tiofenol.

3.- El estudio de EPR realizado paralelamente sobre el complejo $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ puro (disuelto en benceno) e intercalado en las cavidades de la zeolita, mostró que en ambos casos se obtienen las tres mismas especies, interconvertibles por equilibrios pH-dependientes, con valores de $\langle g \rangle = 1.988, 1.981$ y 1.972 y asignadas a las especies mono-oxo, oxo-hidroxo y dioxo de Mo(V) respectivamente. Sin embargo, se observó una diferencia en la proporción de las especies obtenidas en determinadas condiciones, que se achacó a la protonación de los nitrógenos de los ligandos cuando el complejo está intercalado, en cuyo caso se obtiene mayoritariamente la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})]^{2+}$ y no la $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2]^+$, como sucede con el complejo puro. Esta conclusión permite afirmar que el

complejo queda físicamente atrapado en las cavidades zeolíticas y además retenido por fuerzas electrostáticas, al tratarse de un complejo catiónico en una red negativa.

4.- El estudio de EPR realizado sobre el complejo puro disuelto en benceno, además de posibilitar la caracterización de las especies obtenidas en la zeolita, por comparación de los valores de $\langle g \rangle$, permitió comprobar que a diferencia de lo expuesto en la bibliografía el complejo MoO₂(S₂CNEt₂)₂ no se reduce directamente a Mo(IV), sino que la reducción del sistema transcurre a través de especies monómeras de Mo(V), siendo el primer estudio donde se observan especies de este tipo, para un complejo en el que no existe impedimento estérico por parte de los ligandos.

5.- La caracterización del sistema zeolita/MoO₂(S₂CNEt₂)₂ establecida principalmente por EPR y XPS fue corroborada por ciclovoltamperometría. La comparación de la respuesta electroquímica proporcionada por el complejo en disolución o intercalado en la zeolita resultó muy significativa. Mientras en disolución se observan picos de reducción asociados a las formas dímera y monómera de Mo(VI), indicando la existencia de un equilibrio de dimerización, en la zeolita sólo se aprecia el pico de reducción de la especie monómera, confirmando que el complejo intrazeolítico se encuentra exclusivamente en forma monómera. Además, en disolución se observa un pico asociado a la oxidación de ligando libre, proveniente de la disociación del complejo, que no se aprecia cuando se utiliza el complejo intercalado en la zeolita, lo cual indica que la ubicación del complejo en las cavidades zeolíticas impide la disociación y sobre todo que el exceso de ligando, utilizado durante el proceso de síntesis, ha sido totalmente eliminado en los sucesivos lavados.

VII.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Coughlan, M.P., ed., "Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes". Pergamon, Oxford, (1980).
- 2.- Cramer S.P., Wahl R., Rajagopalan K.V., J. Am. Chem. Soc. (1981) **103** 7721.
- 3.- R.H. Holm, *Coor. Chem. Rev.* (1990) **100** 183.
- 4.- Bray R.C., in "The Enzymes" (P.D. Boyer, ed.), 3rd ed., Vol. 12, Part B, p. 299. Academic Press, New York, (1975).
- 5.- J.H. Cohen, I. Fridovich, J. Biol. Chem., (1971) **246** 359.
- 6.- J.L. Johnson, K.V. Rajagopalan, J. Clin. Invest., (1976) **58** 543.
- 7.- J.L. Johnson, K.V. Rajagopalan, J. Biol. Chem., (1977) **252** 2017.
- 8.- F. Toghrol, W.M. Southerland, J. Chem. Biol., (1983) **258** 6762.
- 9.- N.R. Bastian, C.J. Kay, M.J. Barber, K.V. Rajagopalan, J. Biol. Chem., (1991) **266** 45.
- 10.- A.G. McEvan, S.J. Ferguson, J.B. Jackson, J. Biochem., (1991) **274** 305.
- 11.- T. Satoh, F.N. Kurihara, J. Biochem., (Tokyo) (1987) **102** 191.
- 12.- A. del Campillo-Campbell, A. Campbell, J. Bacteriol., (1982) **149** 469.
- 13.- M.W.W. Adams, L.E. Mortenson, "Metal Ions in Biology, Molybdenum Enzymes" (T.G. Spiro, ed.), p.519-594. Wiley, New York, (1985).
- 14.- I. Yamamoto, N. Okubo, M. Ishimoto, J. Biochem., (Tokyo) (1986) **99** 1773.
- 15.- R.C. Bray, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.*, (1980) **51** 107.
- 16.- R.C. Bray, *Quart. Rev. Biophysics.*, (1988) **21** 299-329.
- 17.- J.L. Johnson, "Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes" (M.P. Coughlan, ed.), p. 345. Pergamon, Oxford, (1980).
- 18.- R. Hille, V. Massey, "Metal Ions in Biology, Molybdenum Enzymes" (T.G. Spiro, ed.), p. 443-518. John Wiley and Sons, New York, (1985).
- 19.- J.M. Barber, M.P. Coughlan, K.V. Rajagopalan, L.M. Siegel, *Biochemistry*, (1982) **21** 3561.
- 20.- L.G. Ljungdahl, "Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes" (M.P. Coughlan, ed.), p. 463. Pergamon, Oxford, (1980).

- 21.- O. Meyer, H.G. Schlegel, *Annu. Rev. Microbiol.*, (1983) **37** 277.
- 22.- W.E. Newton, S. Otsuka, eds., "Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes". Pergamon, Oxford, (1980).
- 23.- T.G. Spiro, ed., "Molybdenum Enzymes". Wiley, New York, (1985).
- 24.- J. Kim, D.C. Rees, *Science* (1992) **257** 1677.
- 25.- E.I. Stiefel, D. Coucouvanis, W.E. Newton, eds., "Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems", ACS Symp. Ser. 535. Am. Chem. Soc. Washington, D.C., (1993).
- 26.- J.A. Pateman, D.J. Cove, B.M. Rever, D.B. Roberts, *Nature*, (1964) **201** 58-60.
- 27.- A. Nason, A.D. Antoine, P.A. Ketchum, W.A. Frazier III, D.K. Lee, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (1970) **65** 137.
- 28.- P.A. Ketchum, H.Y. Cambier, W.A. Frazier III, C.H. Madansky, A. Nason, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (1970) **66** 1016.
- 29.- A. Nason, K.Y. Lee, S.S. Pan, P.A. Ketchum, A. Lamberti, J. DeVries, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (1971) **68** 3242.
- 30.- A. Nason, K.Y. Lee, S.S. Pan, R.H. Ericson, *J. Less-Common Met.*, (1974) **36** 449.
- 31.- K.V. Rajagopalan, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.*, (1991) **64** 215.
- 32.- J.L. Johnson, B.E. Hainline, K.V. Rajagopalan, *J. Biol. Chem.*, (1980) **255** 1783.
- 33.- J.L. Johnson, K.V. Rajagopalan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. (1982) **79** 6856.
- 34.- J.L. Johnson, B.E. Hainline, K.V. Rajagopalan, B.H. Arison, *J. Biol. Chem.*, (1984) **259** 5414.
- 35.- K.V. Rajagopalan, *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, (A. Meister, Ed.), John Wiley and Sons Inc., New York, (1991) 215-289.
- 36.- M. Karrasch, G. Boerner, R.K. Thauer, *FEBS Lett*, (1990) **274** 48-52.
- 37.- J.L. Johnson, N.R. Bastian, K.V. Rajagopalan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. (1990) **87** 3190.
- 38.- M. Karrasch, G. Börner, M. Enssle, R.K. Thauer, *Eur. J. Biochem*, (1990) **194** 367.
- 39.- J.L. Johnson, K.V. Rajagopalan, O. Meyer, *Arch. Biochem. Biophys.*, (1990) **283** 542-544.

- 40.- B. Kruger, O. Meyer, *Eur. J. Biochem.*, (1986) **157** 121-128.
- 41.- G. Börner, M. Karrasch, R.K. Tauer, *FEBS Lett.*, (1991) **290** 31.
- 42.- R.V. Hageman, K.V. Rajagopalan, "Nitrogen Fixation and CO₂ Metabolism", P.W. Ludden, J.E. Burris, Eds., Elsevier Science Publishing Co., New York, (1985), 133-141.
- 43.- M.J. Romão, M. Archer, I. Moura, J.J.G. Moura. J. LeGall, R. Engh, M. Schneider, P. Hof, R. Huber, *Science*, (1995) **270** 1170-1176.
- 44.- R.C. Bray, *Biol. Magn. Reson.*, (1980) **2** 45.
- 45.- R.C. Bray, B.G. Malmström, T. Vänngård, *Biochem. J.*, (1959) **73** 193.
- 46.- L.S. Meriwether, W.F. Marzluff, W.G. Hodgson, *Nature (London)* (1966) **212** 465.
- 47.- S.P. Cramer, *Chem. Anal. (N.Y.)* 1988 **92** 257; S.P. Cramer, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* (1983) **2** 259.
- 48.- G.N. George, C.A. Kipke, R.C. Prince, R.A. Sunde, J.H. Enemark, S.P. Cramer, *Biochemistry* (1989) **28** 5075.
- 49.- G.N. George, W.E. Cleland (Jr.), J.H. Enemark, B.E. Smith, C.A. Kipke, S.A. Roberts, S.P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112** 2541.
- 50.- J.T. Spence, M.J. Barber, L.P. Solomons, *Biochem. J.*, (1988) **250** 921.
- 51.- J.T. Spence, M.J. Barber, L.M. Siegel, *Biochemmistry*, (1982) **21** 1656.
- 52.- J.T. Spence, C.A. Kipke, J.H. Enemark R.H. Sunde, *Inorg. Chem.*, (1991) **30** 3011.
- 53.- M.J. Barber, R.C. Bray, R. Cammack, M.P. Coughlan, *Biochem. J.*, (1977) **163** 279-289.
- 54.- M.J. Barber, L.M. Siegel, *Biochemistry*, (1982) **21** 1638.
- 55.- M.J. Barber, M.P. Coughlan, K.V. Rajagopalan, L.M. Siegel, *Dev. Biochem.*, (1982) **21** 805-809.
- 56.- R. Cammack, J.M. Barber, R.C. Bray, *Biochem. J.*, (1976) **157** 469-478.
- 57.- C.J. Kay, M.J. Barber, *Anal. Biochem.*, (1989) **184** 11-15.
- 58.- S. Gruber, L. Kilpatrick, N.R. Bastian, K.V. Rajagopalan, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112** 8179.

- 59.- M. Minelli, J.H. Enemark, R.T.C. Brownlee, J.M. O'Connor, A.G. Wedd, *Coord. Chem. Rev.*, (1985) **68** 169.
- 60.- N. Benson, J.A. Farrar, A.G. McEwan, A.J. Thomson, *FEBS Lett.*, (1992) **307** 169.
- 61.- M.G. Finnegan, J. Hilton, K.V. Rajagopalan, M.K. Johnson, *Inorg. Chem.*, (1993) **32** 2616.
- 62.- M.D. Carducci, J.H. Enemark, E.I. Solomon, *Abstr. 203rd Nat. Meet., Am. Chem. Soc., San Francisco*, (1992), INOR-513 (1992).
- 63.- T.D. Tullius, D.M.J. Kurtz, S.D. Conradson, K.O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979) **101** 2776-2779.
- 64.- J.M. Berg, K.O. Hodgson, S.P. Cramer, J.L. Corbin, A. Elsberry, N. Pariyadath, E.I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979) **101** 2774-2776.
- 65.- J. Bordas, R.C. Bray, C.D. Garner, S. Gutteridge, S.S. Hasnain, *J. Inorg. Biochem.*, (1979) **11** 181.
- 66.- J. Bordas, R.C. Bray, C.D. Garner, S. Gutteridge, S.S. Hasnain, *Biochem. J.*, (1980) **191** 499.
- 67.- S.P. Cramer, R. Hille, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107** 8164.
- 68.- N.A. Turner, R.C. Bray, G.P. Diakun, *Biochem. J.*, (1989) **260** 563.
- 69.- R.J.P. Williams, R.A.D. Wentworth, *Chem. Uses Molybdenum, Proc. Int. Conf., 1st*, (1973), p. 212 (1973).
- 70.- G.N. George, R.C. Bray, *Biochemistry*, (1983) **22** 5443-5542.
- 71.- R.C. Wahl, R.V. Hageman, K.V. Rajagopalan, *Arch. Biochem. Biophys.*, (1984) **230** 264-273.
- 72.- M.P. Coughlan, K.V. Rajagopalan, P. Handler, *J. Biol. Chem.*, (1969) **244** 2658-2663.
- 73.- R.C. Bray, *Polyhedron*, (1986) **5** 591-595.
- 74.- S.P. Cramer, J.L. Johnson, K.V. Rajagopalan, T.N. Sorrell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, (1979) **91** 434-439.
- 75.- H.J. Cohen, I. Fridovich, K.V. Rajagopalan, *J. Biol. Chem.* (1971) **246** 374-382.
- 76.- M.T. Lamy, S. Gutteridge, R.C. Bray, *Biochem. J.*, (1980) **185** 397-403.

- 77.- S. Gutteridge, M.T. Lamy, R.C. Bray, *Biochem. J.*, (1980) **191** 285-288.
- 78.- R.C. Bray, S. Gutteridge, M.T. Lamy, T. Wilkinson, *Biochem. J.*, (1983) **211** 227-236.
- 79.- D.L. Kessler, K.V. Rajagopalan, *J. Biol. Chem.*, (1972) **247** 6566.
- 80.- D.L. Kessler, K.V. Rajagopalan, *Biochim. Biophys. Acta*, (1974) **370** 389.
- 81.- W.E. Cleland (Jr), K.M. Barnhart, K. Yamanouchi, D. Collison, F.E. Mabbs, R.B. Ortega, J.H. Enemark, *Inorg. Chem.* (1987) **26** 1017.
- 82.- G.N. George, *J. Magn. Reson.*, (1985) **64** 384.
- 83.- S.P. Cramer, L.P. Solomonson, M.W.W. Adams, L.E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984) **106** 1467-1471.
- 84.- G.N. George, N.A. Turner, R.C. Bray, F.F. Morpeth, D.H. Boxer, S.P. Cramer, *Biochem. J.*, (1989) **259** 693-700.
- 85.- M.J. Barber, L.P. Solomonson, *Polyhedron*, (1986) **5** 577-580.
- 86.- H.J. Bosma, R. Wever, R.J. Van't, *FEBS Lett.*, (1978) **90** 107-11.
- 87.- S.P. Vicent, R.C. Bray, *Biochem. J.*, (1978) **171** 639-647.
- 88.- M.J. Barber, B.A. Notton, C.J. Kay, L.P. Solomonson, *Plant. Physiol.*, (1989) **90** 70-94.
- 89.- R.C. Bray, S.P. Vicent, D.J. Lowe, R.A. Clegg, P.B. Garland, *Biochem. J.*, (1976) **155** 201-203.
- 90.- P. Forget, D.V. Dervartanian, *Bacterial Nitrate Reductase. Biochim. Biophys. Acta*, (1972) **256** 600-606.
- 91.- G.N. George, R.C. Bray, F.F. Morpeth, D.H. Boxer, *Biochem. J.*, (1985) **227** 925-931.
- 92.- C. Godfrey, C. Greenwood, A.J. Thomson, R.C. Bray, G.N. George, *Biochem. J.*, (1984) **224** 601-608.
- 93.- S. Gutteridge, R.C. Bray, B.A. Notton, R.J. Fido, E.J. Hewitt, *Biochem. J.*, (1983) **213** 137-142.
- 94.- C.J. Kay, M.J. Barber, *Biochemistry*, (1989) **28** 5750-5758.
- 95.- N. Turner, A.L. Ballard, R.C. Bray, S. Ferguson, *Biochem. J.*, (1988) **252** 925-926.

- 96.- R. Hille, H. Sprecher, *J. Biol. Chem.*, (1987) **262**, 10914.
- 97.- E.I. Stiefel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (1973) **70** 988.
- 98.- R.J.P. Williams, *Biochem. Soc. Trans.*, (1973) **1** 1.
- 99.- C.D. Garner, M.R. Hyde, F.E. Mabbs, V.I. Routledge, *Nature (London)*, (1974) **252** 579.
- 100.- R.A.D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, (1976) **18** 1.
- 101.- E.J. Hewitt, B.A. Notton, C.D. Garner, *Biochem. Soc. Trans.*, (1979) **7** 629.
- 102.- R.Barral, I. Bocard, I. Sérée de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron Lett*, (1972), p.1693.
- 103.- R.Barral, I. Bocard, I. Sérée de Roch, L. Sajus, *Kinet. Catal. (Engl. Trans.)*, (1973) **14** 130.
- 104.- R.C. Bray, P.F. Knowles, F.M. Pick, T. Vanngard, *Biochem. J.*, (1968) **107** 601-602.
- 105.- S. Gutteridge, S.J. Tanner, R.C. Bray, *Biochem. J.*, (1978) **175** 887-897.
- 106.- B.D. Howes, N.M. Pinhal, N.A. Turner, R.C. Bray, G. Anger, A. Ehrenberg, J.B. Raynor, D.J. Lowe, *Biochemistry*, (1990) **29** 6120-6127.
- 107.- B.D. Howes, B. Bennet, D.J. Lowe, R.C. Bray, "Flavins and Flavoproteins: Int. Symp., 10th, Meeting, (B. Curtis, S. Ronchi, G. Zanetti, Eds.), Walter de Gruyter Co., New York, 691-694 (1990).
- 108.- C.D. Garner, I. Buchanan. D. Collison, F.E. Mabbs, T.G. Porter, C.H. Wynn, *Chem. Uses Molybdenum, Proc. Int. Conf.*, 4th, 1982, p.163 (1982).
- 109.- K.V. Rajagopalan, "Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes" (M.P. Coughland, ed.), p.241. Pergamon, Oxford, 1980.
- 110.- C.A. Kipke, M.A. Cusanovich, G. Tollin, R.A. Sunde, J.H. Enemark, *Biochemistry*, (1988) **27** 2918.
- 111.- E.P. Sullivan (Jr.), J.T. Hazzard, G. Tollin, J.H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992) **114** 9662.
- 112.- C.C. Moser, J.M. Keske, K. Warncke, R.S. Farid P.L. Dutton, *Nature (London)*, (1992) **355** 796.
- 113.- E.I. Steifel, *Prog. Inorg. Chem.*, (1977) **22** 1.
- 114.- C.D. Garner, J.M. Charnock, *Compre. Coord. Chem.*, (1987) **3** 1329.

- 115.- C.D. Garner, *Compre. Coord. Chem.*, (1987) **3** 1421.
- 116.- C.D. Garner, S. Bristow. "Metal Ions in Biology, Molybdenum Enzymes, (T.G. Spiro, Ed.), John Wiley and Sons, New York, (1985) 343-410.
- 117.- E.I. Stiefel, *Compre. Coord. Chem.*, (1987) **3** 1375.
- 118.- S.P. Cramer, H.B. Gray, K.V. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979) **101** 2772.
- 119.- J.L. Corbin, D.E. Work, *Can. J. Chem.*, (1974) **52** 1054.
- 120.- N. Kim, S. Kim, P.A. Vella, J. Zubieta, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, (1978) **14** 457.
- 121.- J.K. Gardner, N. Pariyadath, J.L. Corbin, E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, (1978) **17** 897.
- 122.- C. Pickett, S. Kumar, P.A. Vella, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, (1982) **21** 908.
- 123.- S. Bruce, J.L. Corbin, P.L. Dahlstrom, J.R. Hyde, M. Minelli, E.I. Stiefel, J.T. Spence, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* (1982) **21** 917.
- 124.- P. Subramanian, B. Kaul, J.T. Spence, *J. Mol. Catal.*, (1984) **23** 163.
- 125.- B.B. Kaul, J.H. Enemark, S.L. Merbs, J.T. Spence, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107** 2885.
- 126.- C.J. Hinshaw, G. Peng, R. Singh, J.T. Spence, J. H. Enemark, M. Bruck, J. Kristofzski, S.L. Mebs, R.B. Ortega, P.A. Wexler, *Inorg. Chem.*, (1989) **28** 4483.
- 127.- J.T. Spence, *Coord. Chem. Rev.*, (1983) **48** 59.
- 128.- G.L. Wilson, R.J. Greenwood, J.R. Pilbrow, J.T. Spence, A.G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) **113** 6803-6812.
- 129.- S.A. Roberts, C.G. Young, C.A. Kipke, W.E. Cleland (Jr.), K. Yamanouchi, M.D. Carducci, J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, (1990) **29** 3650.
- 130.- Z. Xiao, C.G. Young, J.H. Enemark, A.G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992) **114** 9194.
- 131.- S.A. Roberts, C.G. Young, W.E. Cleland (Jr.), R.B. Ortega, J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, (1988) **27** 3044.
- 132.- J.M. Berg, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107** 917.
- 133.- J.M. Berg, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107** 925.

- 134.- P. Palanca, T. Picher, V. Sanz, P. Gómez-Romero, E. Llopis, A. Doménech, A. Cervilla, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 531.
- 135.- V. Sanz, T. Picher, P. Palanca, P. Gómez-Romero, E. Llopis, J.A. Ramírez, D. Beltrán, A. Cervilla, *Inorg. Chem.* (1991) **30** 3113.
- 136.- E. Llopis, A. Doménech, J.A. Ramírez, A. Cervilla, P. Palanca, T. Picher, V. Sanz, *Inorg. Chim. Acta*, (1991) **29** 189.
- 137.- S.F. Gheller, B.E. Schultz, M.J. Scott, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992) **114** 6934; B.E. Schultz, S.F. Gheller, M.C. Muetterties, M.J. Scott, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115** 2714.
- 138.- E. Diemann, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.*, (1973) **10** 79.
- 139.- A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1981) **20** 934.
- 140.- E. Hofer, W. Holzbach, K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1981) **20** 282.
- 141.- K. Wieghardt, M. Hahn, J. Weiss, W. Swiridoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1982) **492** 164.
- 142.- S. Bristow, C.D. Garner, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta*, (1983) **76** L261.
- 143.- S. Bristow, D. Collison, C.D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2495.
- 144.- S. Bristow, C.D. Garner, C.J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1617.
- 145.- P.R. Traill, E.R.T. Tiekink, M.J. O'Connor, M.R. Snow, A.G. Wedd, *Aust. J. Chem.*, (1986) **39** 1287.
- 146.- J.W. Faller, Y. Ma, *Organometallics*, (1989) **8** 609.
- 147.- E.I. Stiefel, K.F. Miller, A.E. Bruce, J.L. Corbin, J.M. Berg, K.O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980) **102** 3624.
- 148.- J.M. Berg, D.J. Spira K.O. Hodgson, A.E. Bruce, K.F. Miller J.L. Corbin, E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, (1984) **23** 3412.
- 149.- José Molla Landete. Tesis de Licenciatura (1990).
- 150.- H. Fricke, *Phys. Rev.*, (1920) **16** 202.
- 151.- G. Hertz, *Z. Phys.*, (1920) **3** 19.

- 152.- D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, Phys. Rev., (1971) **27** 1204.
- 153.- F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, Phys. Rev., (1975) **11** 4825.
- 154.- C. Gerthsen, H. Kneser, H. Vogel, Physik, Ed. Springer, Berlin, (1986) **15** 604.
- 155.- H. Bertagnolli, T.S. Ertel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1994) **33** 45-66
- 156.- G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH, Weinheim, (1985).
- 157.- P.K. Ghosh, "Introduction to Photoelectron Spectroscopy", Wiley, New York, (1983).
- 158.- T.A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum, New York, (1975).
- 159.- B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis (Eds.), "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, Wiley, New York, (1978).
- 160.- M. Cardona, L. Ley (Eds.), "Photoemission in Solids", Springer, Berlin, (1978).
- 161.- D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, New York, (1983).
- 162.- H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", Ed. Wiley, New York, 1954.
- 163.- R.N. De Guzmán, Y.F. Shen, B.R. Shaw, S.L. Suib, C.L. O'Young, Chem. Mater., (1993) **5** 1395. (b) D.R. Rolison, Stud. Surf. Sci. Catal., (1994) **85** 543.
- 164.- L.H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Ed. Academic Press, New York, (1966).
- 165.- W.B. White, "The Infrared Spectra of Minerals", Ed. V.C. Farmer, Mineralogical Society), (1974) **Cap. 17**, 409.
- 166.- J.L. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Ed. Chapman & Hall Ltd., (1978) **Cap. 17** 332.
- 167.- P. Tartre, Spectrochim. Acta, (1967) **23A** 2127.
- 168.- K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. Jhon Wiley & Sons, (1970).
- 169.- J. Hyde, L. Magin, J. Zubiela, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 204.

- 170.- S. Boyde, C.D. Garner, J.H. Enemark, R.B. Ortega, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 297.
- 171.- J.F. Martin, J.T. Spence, *J. Phys. Chem.*, (1970) 74 3589.
- 172.- A. Cervilla, E. Llopis, J.A. Ramírez, A. Doménech, P. Palanca, M.T. Picher, C.A. Ghilardi, A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 175.
- 173.- F.W. Moore, M.L. Larson, *Inorg. Chem.*, (1967) 6 998.
- 174.- R.N. Jowitt, P.C. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2632.
- 175.- R.N. Jowitt, P.C. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1702.
- 176.- W.E. Newton, J.C. Corbin, D.C. Bravard, J.E. Searles, J.W. McDonald, *Inorg. Chem.*, (1974) 13 1100.
- 177.- L.A. McAuliffe, B.J. Sayle, *Inorg. Chem. Acta*, (1978) 30 35.
- 178.- W.E. Newton, J.W. McDonald, K. Yamanouchi, J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, (1979) 18 1621.
- 179.- P.C.H. Mitchell, R.D. Scarle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2552.
- 180.- M.S. Reynolds, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, (1984) 23 3057.
- 181.- X. Lu, J. Sun, X. Tao, *Synthesis*, (1982) 185.
- 182.- K. Tamaka, M. Honjo, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* (1985) 24 2668.
- 183.- E.W. Harlan, J.M. Berg, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, (1986) 108 6992-7000.
- 184.- D. Dowerah, J.T. Spence, R. Singh, A.G. Wedd, G.L. Wilson, F. Farchione, J.H. Enemark, J.G. Kristofzski, M. Bruck, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) 109 5655.
- 185.- R.J. Greenwood, G.L. Wilson, J.R. Pilbrow, A.G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) 115 5385.
- 186.- G.L. Wilson, M. Kony, E.R.T. Tiekink, J.R. Pilbrow, J.T. Spence, A.G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) 110 6923.
- 187.- A.G. Wedd, J.T. Spence, *Pure Appl. Chem.* (1990) 62 1055.
- 188.- L.J. Laughlin, C.G. Young, *Inorg. Chem.*, (1996) 35 1050-1058.
- 189.- Z. Xiao, R. W. Gable, A.G. Wedd, C.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) 118 2912-2921.

- 190.- T.J. Pinavaia, *Science*, (1983) **220** 365.
- 191.- H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, (1973) **39** 377.
- 192.- R. Allmann, H.H. Lohse, *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, (1966) 161.
- 193.- L. Ingram, H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, (1967) **36** 465.
- 194.- R. Allmann, *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, (1968) 140.
- 195.- R. Allmann, *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, (1969) 552.
- 196.- R. Allmann, H.P. Jepsen, *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, (1969) 544.
- 197.- (a) F.J. Bröcker, L. Kainer, U.K. Pat. 1,342.020 (1971). (b) F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today*, (1991) **11** 173.
- 198.- W.T. Reichle, U.S. Pat. 4,165.339 (1979).
- 199.- E. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, (1938) **18** 555.
- 200.- E. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, (1945) **25** 131.
- 201.- M.M. Mortland, M.G. Gastuche, *C.R. Acad. Sci. Paris*, (1962) **255** 2131.
- 202.- H.F.W. Taylor, *Clay Miner.*, (1984) **19** 591.
- 203.- S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, (1980) **28** 50.
- 204.- S. Miyata, *Clay Miner.*, (1980) **19** 591.
- 205.- S. Miyata, A. Okada, *Clays Clay Miner.*, (1977) **25** 14.
- 206.- G.W. Brindley, S. Kikkawa, *Amer. Min.*, (1979) **64** 836.
- 207.- T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *React. Solids*, (1988) **5** 219.
- 208.- I. Pausch, H.H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann, *Clays Clay Miner.*, (1986) **34** 507.
- 209.- F. Thevenot, R. Szymansky, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, (1989) **37** 396.
- 210.- S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* (1975) **23** 369.
- 211.- S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* (1983) **31** 305.
- 212.- T. Kwon, G.A. Tsigdinos, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110** 3653.

- 213.- H. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, (1977) **16** 265.
- 214.- R. Schöllhorn, B. Otto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1222.
- 215.- H. Hopka, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Colloid Interf. Scien.*, (1988) **123** 427.
- 216.- M.A. Drezdon, *Inorg. Chem.*, (1988) **27** 4268.
- 217.- M.A. Drezdon, U.S. Pat. 4,774.212 (1988).
- 218.- A. Mendiboure, R. Schöllhorh, *Revue Chim. Minérale*, (1986) **23** 819.
- 219.- D.L. Bish, *Bull. Mineral.*, (1980) **103** 170.
- 220.- T. Known, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, (1989) **1** 381.
- 221.- T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, (1986) **25** 89.
- 222.- K. Chibwe, W. Jones, *Chem. Mater.*, (1989) **1** 489.
- 223.- J. Wang, Y. Tian, R.C. Wang, J.L. Colon, A. Clearfield, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (1991) **233** 63.
- 224.- M.E. Pérez-Bernal, R. Ruano-Casero, J.T. Pinnavaia, *Catal. Letter*, (1991) **11** 55.
- 225.- K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 926.
- 226.- K. Chibwe, J.B. Valim, W. Jones, *Prep.- Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, (1989) **34** 507.
- 227.- E.I. Stiefel, in "Molybdenum and Molybdenum-containing Enzymes", pag. 46; M.P. Coughlan (Ed.). Pergamon, Oxford (1980).
- 228.- R.J. Butcher, B.R. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.*, (1976) **6** 13.
- 229.- C.D. Garner, E. Pidcock, D. Collison, *J. Inorg. Biochem.*, (1995) **59** 330.
- 230.- J.J. Park, M.D. Glick, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968) **91** 391.
- 231.- L.R. Nassimbeni, M.L. Niven, J.J. Cruywagen, B.B. Heyns, *J. Cryst. Spectr. Research*, (1987) **17** 99.
- 232.- W. Liu, H.H. Thorp, *Inorg. Chem.* (1993) **32** 4102.

- 233.- (a) F.A. Schultz, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, (1965) **10** 95. (b) T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.* (1964) **36** 241. (c) H.A. Gemborys, B.R. Shaw, *J. Electroanal. Chem.* (1986) **208** 95.
- 234.- M.T. Paffett, F.C. Anson, *Inorg. Chem.*, (1981) **20** 3967.
- 235.- F. Ragaini, S. Cenini, S. Tollari, *J. Molecular Catalysis*, (1993) **85** L1-L5.
- 236.- K. Nomura, *J. Molecular Catalysis*, (1992) **73** L1-L4.
- 237.- K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1991) **64** 2624.
- 238.- K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, *J. Molecular Catalysis*, (1991) **66** L11-L13.
- 239.- S. Bhaduri, H. Khwaja, N. Sapre, K. Sharma, A. Basu, P.G. Jones, G. Carpenter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1313
- 240.- P. Gurevich, A. Oren, S. Sarig, Y. Henis, *Wat. Sci. Tech.*, (1993) **27** 89-96.
- 241.- S.F. Nishino, J.C. Spain, *Applied and Environmental Microbiology*, (1993) **59** 2520.
- 242.- M.A. Glaus, C.G. Heijman, R.P. Schwarzenbach, J. Zeyer, *Applied and Environmental Microbiology*, (1992) **58** 1945.
- 243.- K. Valli, B.J. Brock, D.K. Joshi, M.H. Gold, *Applied and Environmental Microbiology*, (1992) **58** 221.
- 244.- A. Oren, P. Gurevich, Y. Henis, *Applied and Environmental Microbiology*, (1991) **57** 3367.
- 245.- C. Bryant, M. DeLuca, *J. Biological Chemistry*, (1991) **266** 4119.
- 246.- J.P. Mathew, M. Srinivasan, *Polymer International*, (1992) **29** 179.
- 247.- Tijani, B. Coq, F. Figueras, *Applied Catalysis*, (1991) **76** 255.
- 248.- J.C. Jungers, J.C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. LePrice, G.E. Limido, "Cinétique Chimique Appliquée", Editions Technip, Paris (1958).
- 249.- J. Casado, M.A. López-Quintela, F.M. Lorenzo-Barral, *J. Chem. Educ.*, (1986) Vol. **63**, 450.
- 250.- B.E. Schultz, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, (1993) **32** 4244-4248.
- 251.- A.F. Cronsted, *Akad. Handl. Stockolm.*, (1756) **17** 120.

- 252.- D.E.W. Vaughan, "Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use", L.P. Sand, P.A. Mumpton Eds., London, Pergamon, (1978).
- 253.- D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., (1956) **78** 5963.
- 254.- R.M. Milton, U.S. Pat. 2,882.243 y 2,882.244 (1959).
- 255.- R.M. Barrer, "Advanced Studies in Zeolites", NATO inst. Portugal, (1983).
- 256.- W. Lowenstein, Amer. Mineral., (1942) **39** 92.
- 257.- R.M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London and New York, (1982).
- 258.- F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, Zeolites, (1990) **10** 546.
- 259.- H. Kacirek, H. Lechert, "Molecular Sieves II", J.R. Katzer (Ed.), ACS Symp. Ser., (1977) **40** 244.
- 260.- M.W. Meier, "Molecular Sieves", R.M. Barrer (Ed.), Society of Chemistry and Industry, London, (1968) 10.
- 261.- R. von Ballmoos, J.B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites", Zeolites, (1990) **10**.
- 262.- W.M. Meier, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite StructureTypes", Butterworths, London, (1ª ed. 1978, 2ª ed. 1987).
- 263.- R.M. Barrer, Pure and Appl. Chem., (1979) **51** 1091.
- 264.- D. Frenkel, J. Shabtai, J. Am. Chem. Soc., (1977) **99** 7074.
- 265.- E.M. Flanigen, "Zeolites Science and Technology", Eds. F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, NATO ASI Series E, (1984) **80** 3.
- 266.- D.W. Breck, Proc. Conference on the Properties and Applications of Zeolites, Soc. Chem. Ind., London, (1979).
- 267.- J.D. Sherman, "Adsorption and Ion Exchange Separations" A.I.Ch.E. Symp. Ser., (1978) **74**, N° 179, 98.
- 268.- E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, "Innovations in Zeolites Materials Science", Ed. P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff, Stud. Surf. Sci. Catal., (1988) **37** 13.

- 269.- R. Szostak, "Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Characterization", Van Nostrand Reinhold, New York, (1989).
- 270.- A. Corma, V. Fornés, J.B. Montón, A. Orchillés, *Appl. Catal.*, (1984) **12** 105.
- 271.- J.W. Ward, "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J.A. Rabo, ACS Monograph, (1976) **171** 118.
- 272.- P.A. Jacobs, "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, Amsterdam, (1977) 58.
- 273.- D. Barthomeuf, "Molecular Sieves II", Proceedings of 4th International Conference on Zeolites", Chicago, Ed. J.R. Katzer, ACS Symp. Series (1977) **40** 453.
- 274.- D. Barthomeuf, "Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity", Ed. E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F.R. Ribeiro, NATO ASI Series; (1992) **C 352** 193.
- 275.- D. Barthomeuf, R. Beaumont, *J. Catal.*, (1973) **30** 288.
- 276.- I.N. Senchenya, V.B. Kazansky, S. Beran, *J. Phys. Chem.*, (1986) **90** 4857.
- 277.- G. Garralón, V. Fornés, A. Corma, *Zeolites*, (1989) **9** 84.
- 278.- A.G. Ashton, S. Batmanian, D.M. Clark, J. Dwyer, F.R. Fitch, A. Hinchcliffe, F.J. Machado, "Catalysis in Acids and Bases", Eds. B. Imelik, Elsevier, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, (1985) 101.
- 279.- R.A. Beyerlein, G.B. McVicker, L.N. Yaculla, J.J. Ziemak, *J. Phys. Chem.*, (1988) **92** 1967.
- 280.- A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *J. Appl. Catal.*, (1990) **59** 237.
- 281.- S.M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.*, (1986) **58** 841.
- 282.- A. Corma, "Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Conference on Zeolites", (Amsterdam), Ed. P.A. Jacobs, R.A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1989) **49A** 46.
- 283.- W. Hölderich, "Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity", Ed. E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F.R. Ribeiro, NATO ASI Series, (1992) **C 352** 579.
(ojo con el año, aclarar donde ponerlo)
- 284.- J.A. Rabo, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1981) **23** 292.
- 285.- B.J. Wojciechowsky, A. Corma, "Catalytic Cracking Catalysts. Chemistry and Kinetics", Marcel Dekker, New York (1986).

- 286.- P.A. Jacobs, J.A. Martens, "Introduction to Zeolite Science and Practice", Ed. H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991) **58** 445.
- 287.- J.A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, *Appl. Catal.*, (1988) **45** 85.
- 288.- S.M. Csicsery, *Zeolite Chemistry and Catalysis*", Ed. J.A. Rabo, ACS Monograph (1976) **171** 680.
- 289.- S.M. Csicsery, *Zeolites*, (1982) **4** 202.
- 290.- J.A. Rabo, "Zeolites: Science and Technology", Ed. F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, C.D. Rollman, C. Naccache, NATO ASI Series E **80** 3 (1984). (creo que así)
- 291.- P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Pure Appl. Chem.*, (1986) **58** 1329.
- 292.- J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J.W. Weitkamp, *Zeolites*, (1984) **4** 98.
- 293.- R.M. Dessau, U.S. Pat. 4,658.045, (1987).
- 294.- J.N. Sidosenko, *Avt. Svid.*, (1985) **59** 1889.
- 295.- G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1989) **28** 359.
- 296.- N. Herron, G.D. Stucky, C.A. Tolman, *Inorg. Chim. Acta*, (1985) **100** 135.
- 297.- K.J. Balkus, A.A. Welch, B.E. Gnade, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, (1991) **10** 141-151.
- 298.- R.F. Parton, L. Uytterhoeven and P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Scien. Catal.*, (1991) **59** 395-403.
- 299.- A. Corma, M. Iglesias, D. del Pino, F. Sanchez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991), 1253-1255.
- 300.- R. Jelinek, S. Özkar, G.A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, (1992) **96** 5949-5953.
- 301.- R.J. Taylor, R.S. Drago, J.P. Hage, *Inorg. Chem.*, (1992) **31** 253-258.
- 302.- B.V. Romanovsky, A.G. Gabrielov, *Journal of Molecular Catalysis*, (1992) **74** 293-303.
- 303.- C.E. Ruggiero, S.M. Carrier, W.E. Antoline, J.W. Whittaker, C.J. Cramer, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115** 11285-11298.
- 304.- E. Pérez-Mozo, N. Gabriunas, F. Lucaccioni, D.D. Acosta, P. Patrono, A. La Ginesta, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Phys. Chem.*, (1993) **97** 12819-12827.

- 305.- L. Gaillon, N. Sajot, F. Bedioui, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, (1993) **345** 157-167.
- 306.- D.E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1994) **33/4** 431-433.
- 307.- P.P. Knops-Gerrits, D. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, *Nature*, (1994) **369** 543-546.
- 308.- K.J. Balkus (Jr), A.G. Gabrielov, S.L. Bell, F. Bedioui, L. Roué, J. Devynck, *Inorg. Chem.*, (1994) **33** 67-72.
- 309.- D.E. De Vos, E.J.P. Feijen, R.A. Schoonheydt, P.A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.*, (1994) **116** 4746-4752.
- 310.- A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Catalysis Letters*, (1995) **32** 313-318.
- 311.- N.K. Indu, H. Hobert, I. Weber, J. Datka, *Zeolites*, (1995) **15** 714-718.
- 312.- R.F. Parton, F. Thibault-Starzyk, R.A. Reynders, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, C.P. Bezoukhanova, W. Sun, Y. Wu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1995) **97** 183-186.
- 313.- A. Corma, M. Iglesias, J.R. Obispo, F. Sánchez, *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*, (1995) 179-189.
- 314.- A. Carmona, A. Corma, M. Iglesias, A. San José, F. Sánchez, *Journal of Organometallic Chemistry*, (1995) **492** 11-21.
- 315.- N. Herron, *Inorg. Chem.*, (1986) **25** 4714.
- 316.- N. Herron, C.A. Tolman, G.D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1521.
- 317.- R. Parton, D. De Vos, P.A. Jacobs, in *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F.R. Ribeiro (Eds), Kluwer, Dordrecht, pp 555-578 (1992).
- 318.- V. Yu Zakharov, B.V. Romanovsky, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim.*, (1977) **18** 142 [Eng. Trans. in *Sov. Mosc. Univ. Bull.*, (1977) **32** 16.
- 319.- B.V. Romanovsky, R.E. Mardaleishvili, V. Yu Zakharov, O.M. Zakharova, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.*, (1977) **18** 232.
- 320.- V. Yu Zakharov, B.V. Romanovsky, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.*, (1977) **18** 348.

- 321.- V. Yu Zakharov, O.M. Zakharova, B.V. Romanovsky, R.E. Mardaleishvili, *React. Kinet. Catal. Lett.*, (1977) **6** 133.
- 322.- L.F. Rao A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 458.
- 323.- L.F. Rao A. Fukuoka, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.*, (1990) **94** 5317.
- 324.- N. Takahashi, A. Mijin, H. Suematsu, Shinohara, H. Matsuoka, *J. Catal.*, (1989) **177** 348.
- 325.- B.E. Hanson, M.E. Davis, D. Taylor, E. Rode, *Inorg. Chem.*, (1984) **23** 52.
- 326.- P. Gelin, C. Naccache, Y. Ben Taarit, *Pure Appl. Chem.*, (1988) **60** 1315.
- 327.- L.L. Sheu, H. Knozinger, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.*, (1989) **2** 129.
- 328.- L.L. Sheu, H. Knozinger, W.M.H. Sachtler, *J. Am. Chem. Soc.*, (1989) **111** 8125.
- 329.- M. Ichikawa, L.F. Rao, A. Fukuoka, *Catal. Sci. Tech.*, (1991) **1** 111.
- 330.- A. Fukuoka, L.F. Rao, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa, *Appl. Catal.*, (1989) **50** 295.
- 331.- R.S. Drago, I. bresinska, J.E. George, K.J. Balkus (Jr), R.J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110** 304.
- 332.- R.J. Taylor, R.S. Drago, J.E. George, *J. Am. Chem. Soc.*, (1989) **111** 6610.
- 333.- R.J. Taylor, R.S. Drago, J.P. Hage, *Inorg. Chem.*, (1992) **31** 253.
- 334.- I. Bresinska, R.S. Drago, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991) **69** 101.
- 335.- M. Iwamoto, S.I. Nakamura, H. Kusano, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, (1986) **90** 5244.
- 336.- P.L. Zhou, B.C. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 347.
- 337.- P.L. Zhou, S.D. Maloney, B.C. Gates, *J. Catal.*, (1991) **129** 315.
- 338.- S. Kawi, B.C. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 702.
- 339.- S. Kawi, J.R. Chang, B.C. Gates, *J. Catal.*, (1993) **142** 585.
- 340.- R. Nakamura, N. Okada, A. Oomura, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, (1984) **119**.
- 341.- A. De Mallmann, D. Barthomeuf, *Catal. Lett.*, (1990) **5** 293.

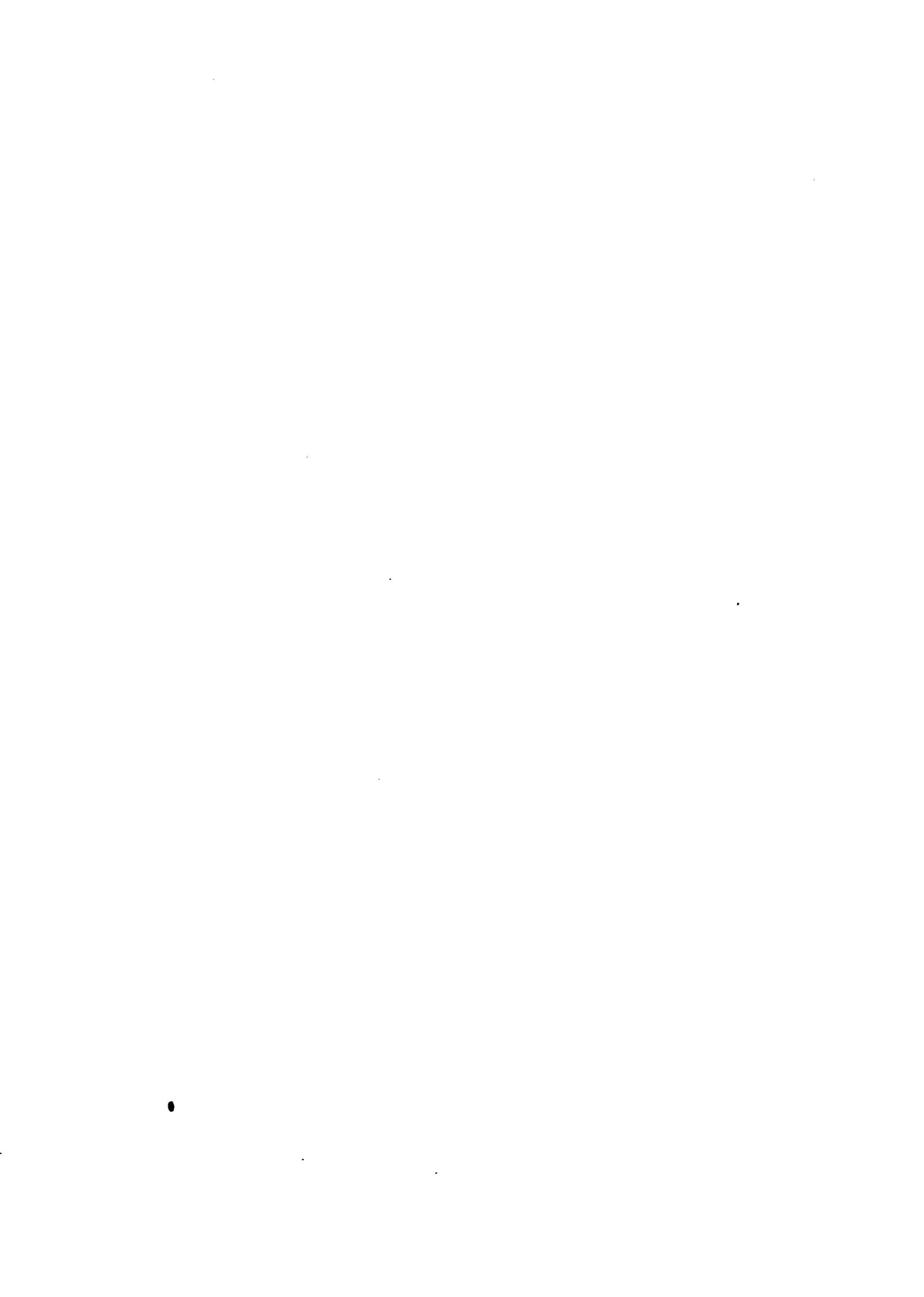
- 342.- G.J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1337.
- 343.- G.J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, (1992) **12** 171.
- 344.- G.J. Li, M. Ichikawa, T. Fujimoto, X. Guo., *Petrol Preprints*, (1993) **30** 523.
- 345.- S. Kawi, J.R. Chang, B.C. Gates, *Catal. Lett.*, (1991) **10** 263.
- 346.- S. Kawi, J.R. Chang, B.C. Gates, *J. Phys. Chem.*, (1993) **97** 10599.
- 347.- T. Bein, S.J. McLain, D.R. Corbin, R.D. Farlee, K. Moller, G.D. Stucky, G. Woolery, S. Sayers, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110** 1801.
- 348.- S. Kawi, B.C. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 994.
- 349.- K. Putyera, G. Plesch, L. Benco, J. Dobrovodsky, A.V. Tchuvaev, V.I. Nefedov, M. Zikmund, *Proc. 12th Conf. Coord. Chem.*, 295 (1990).
- 350.- F. Bedioui, E. DeBoysson, J. Devynck, K.J. Balkus (Jr), *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, (1991) **87** 3831.
- 351.- L. Gaillon, S. Sajot, F. Bedioui, J. Devynck, K.J. Balkus (Jr), *J. Electroanal. Chem., Interfac. Electrochem.*, (1993) **345** 157.
- 352.- C. Bowers, P.K. Dutta, *J. Catal.*, (1990) **122** 271.
- 353.- K.J. Balkus (Jr), A.A. Welch, B.E. Gnade, *Zeolites*, (1990) **10** 722.
- 354.- F. Bedioui, L. Roue, L. Gaillon, J. Devynck, S.L. Bell, K.J. Balkus (Jr), *Petrol. Preprints*, (1993) **38** 529.
- 355.- S. Kowalak, R.C. Weiss, K.J. Balkus (Jr), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 57.
- 356.- D.E. DeVos, P.A. Jacobs, in *Proceedings from the 9th International Zeolite Conference*, R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (Eds), Butterworth-Heinemann, Boston, Vol. 2, pp 615-622 (1992).
- 357.- Y.W. Chan, R.B. Wislon, *Preprint Papers ACS, Div. Fuel Chem.*, (1988) **33** 453.
- 358.- Z. Jiang Z. Xi, Fenzi Cuihua, (1992) **6** 467, [CA **118**: 212554 (1992)].
- 359.- A.N. Zakharov, B.V. Romanovsky, D. Luka, V.I. Sokolov, *Organomet. Chem. USSR*, (1988) **1** 64.
- 360.- R. Parton, *Dissertation, Katholieke Universiteit Leuven* (1993).

- 361.- T.V. Korol'kova, B.V. Romanovsky, *Neftekhimiya*, (1986) **26** 546.
- 362.- N. Herron, *J. Coord. Chem.*, (1988) **19** 25.
- 363.- T. Kimura, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Shokubai* (1988) **31** 357.
- 364.- T. Kimura, A. Fukuoka, M. Ichikawa, 62th CATSJ Meeting Abstr.: No. 1D203, (1988) **30** 444.
- 365.- W. Zhang, X. Ye, Y. Wu, Fenzi Cuihua, (1991) 5 168, [CA 115: 143584x (1991)].
- 366.- B.V. Romanovsky, A.G. Gabrielov, *Mendeleev Commun.*, (1991) 14.
- 367.- B.V. Romanovsky, A.G. Gabrielov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1992) **72** 443.
- 368.- B.V. Romanovsky, A.G. Gabrielov, *J. Mol. Catal.*, (1992) **74** 293.
- 369.- G. Meyer, D. Wohrle, D. Mohl, G. Schultz-Ekloff, *Zeolites*, (1984) **4** 30.
- 370.- M.V. Gusenkov, V. Yu. Zakharov, B.V. Romanovsky, *Neftekhimiya*, (1978) **18** 105.
- 371.- B.V. Romanovsky, O.M. Zakharova, V. Yu. Zakharov, *Vestn. Mosk Univ., Ser.2: Khim.*, (1979) **20** 43.
- 372.- V. Yu. Zakharov, B.V. Romanovsky, *Vestn. Mosk. Univ., Ser.2: Khim.*, (1979) **20** 78.
- 373.- S.V. Gudkov, B.V. Romanovsky, E.S. Shpiro, G.V. Antoshin, K.M. Minachev, VINITI Deposited Doc., 2472 (1980), [CA 95:61069n (1981)].
- 374.- O.M. Zakharova, B.V. Romanovsky, *Neftekhimiya*, (1981) **21** 924.
- 375.- B.V. Romanovsky, in *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, p 657 (1984).
- 376.- S.V. Gudkov, E.S. Shpiro, B.V. Romanovsky, *Izv. Akad. Nauk. USSR, Ser. Khim.*, (1980) 2448.
- 377.- O.M. Zakharova, B.V. Romanovsky, *Vestn. Mosk. Univ., Ser.2: Khim.*, (1979) **20** 284.
- 378.- E.S. Shpiro, G.V. Antoshin, O.P. Tkachenko, S.V. Gudkov, B.V. Romanovsky, K.M. Minachev, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1984) **18** 31.
- 379.- A.G. Gabrielov, A.N. Zakharov, B.V. Romanovsky, *Koord. Khim.*, (1988) **14** 214.

- 380.- K.J. Balkus (Jr), A.A. Welch, B.E. Gnade, *J. Inclus. Phenom. Molec. Recog. Chem.*, (1991) **10** 141.
- 381.- A.G. Gabrielov, A.N. Zakharov, B.V. Romanovsky, O.P. Tkachenko, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, *Koord. Khim.*, (1988) **14** 821.
- 382.- J.P. Ferrais, K.J. Balkus (Jr), A. Schade, *J. Inclus. Phenom. Molec. Recog. Chem.*, (1992) **14** 163.
- 383.- A.N. Zakharov, A.G. Gabrielov, B.V. Romanovsky, V.I. Sokolov, *Vestn. Mosk. Univ., Ser.2: Khim.*, (1989) **30** 234.
- 384.- A.G. Gabrielov, K.J. Balkus (Jr), F. Bedioui, J. Devynck, *Micropor. Mater.*, (1994) **2** 119.
- 385.- K.J. Balkus (Jr), A.G. Gabrielov, F. Bedioui, J. Devynck, *Inorg. Chem.*, (1994) **33** 67.
- 386.- T. Kimura, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *64th CATSJ Meeting Abstr.: No. 1A09*, (1989) **31** 357.
- 387.- M. Ichikawa, T. Kimura, A. Fukuoka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991) **60** 335.
- 388.- M. Nakamura, T. Tatsumi, H. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1990) **63** 3334.
- 389.- L.A. Rankel E.W. Valyocsik, U.S. Patent 4,500,503 (1985).
- 390.- L.A. Rankel E.W. Valyocsik, U.S. Patent 4,388,285 (1983).
- 391.- F. Delprato, L. Demotte, J.L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, (1990) **10** 564.
- 392.- K.J. Balkus (Jr), S. Kowalak, U.S. Patent 5,167,942 (1992).
- 393.- K.J. Balkus (Jr), C.D. Hargis, S. Kowalak, *ACS Symp. Ser.*, (1992) **499** 347.
- 394.- K.J. Balkus (Jr), S. Kowalak, K.T. Ly, C.D. Hargis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991) **69** 93.
- 395.- R. Hoppe, G. Schultz-Ekloff, D. Wöhrle, M. Ehrl, C. Bräuchle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991) **69** 199.
- 396.- S. Wohlrab, R. Hoppe, G. Schultz-Ekloff, D. Wöhrle, *Zeolites*, (1992) **12** 862.
- 397.- E.W. Valyocsik, U.S. Patent 4,568,654 (1986).
- 398.- K.J. Balkus (Jr), A.G. Gabrielov, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* (1995) **21** 159.

- 399.- G. Bergeoff, W.H. Baur, W. Nowaki, N. Jb. Miner. Mh., (1958) 193.
- 400.- W.H. Baur, Amer. Mineral., (1964) 49 687.
- 401.- E.M. Flanigen, "Molecular Sieves", Proceedings of the 3rd International Conference on Zeolites, (Zürich), Ed. W.M. Meier, J.B. Uytterhoeven, Adv. Chem. Series, (1973) 121 119.
- 402.- M.C. Chakravorti, D. Bandyopadhyay, Inorg. Syn. (1992) 29 129.
- 403.- H.Y. Liu, F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., (1985) 184 411.
- 404.- J.R. White, A.J. Bard, J. Electroanal. Chem., (1986) 197 233.
- 405.- B.R. Shaw, K.E. Creasy, C.J. Lanczycki, J.A. Sargeant, M.T. Tirhado, J. Electroanal. Chem., (1988) 235 860.
- 406.- L.J. De Hayes, H.C. Faulkner, W.H. Doub, D.T. Sawyer, Inorg. Chem., (1975) 14 2110.

VIII.- APENDICE.



REACCIÓN TIOFENOL / NITROBENCENO

Experimentos Serie A 75

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,331E-03	9,197E-02	0	5,516E-03	1,135E-01
5	5,039E-03	8,723E-02	5	5,389E-03	1,123E-01
25	4,549E-03	8,596E-02	25	4,744E-03	1,168E-01
42	3,887E-03	8,307E-02	50	3,502E-03	1,024E-01
70	3,108E-03	7,813E-02	70	2,833E-03	1,013E-01
95	2,709E-03	7,743E-02	100	2,053E-03	9,154E-02
125	2,131E-03	7,336E-02	130	1,763E-03	9,675E-02
155	1,670E-03	6,962E-02	160	1,360E-03	9,247E-02
185	1,506E-03	7,167E-02	200	9,127E-04	8,386E-02
215	1,195E-03	6,819E-02	240	6,828E-04	8,481E-02
255	9,092E-04	6,618E-02	280	5,055E-04	8,349E-02
285	8,220E-04	6,778E-02	335	3,496E-04	8,600E-02
315	6,395E-04	6,392E-02			
345	5,868E-04	6,947E-02			

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,334E-03	1,328E-01	0	5,371E-03	1,777E-01
5	4,960E-03	1,242E-01	5	5,151E-03	1,736E-01
25	4,188E-03	1,291E-01	25	4,233E-03	1,706E-01
50	3,350E-03	1,272E-01	50	2,965E-03	1,544E-01
70	2,966E-03	1,205E-01	70	2,408E-03	1,543E-01
102	2,285E-03	1,182E-01	95	1,837E-03	1,502E-01
125	1,865E-03	1,156E-01	120	1,454E-03	1,549E-01
145	1,488E-03	1,105E-01	145	1,035E-03	1,447E-01
190	9,721E-04	1,065E-01	165	8,548E-04	1,479E-01
230	7,054E-04	1,075E-01	185	6,876E-04	1,476E-01
265	5,159E-04	1,094E-01	210	5,228E-04	1,467E-01
			230	4,310E-04	1,496E-01

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,436E-03	1,971E-01	0	5,347E-03	2,202E-01
5	5,262E-03	1,948E-01	5	5,173E-03	2,174E-01
25	4,171E-03	1,884E-01	25	4,039E-03	2,086E-01
45	3,348E-03	1,908E-01	45	3,000E-03	2,009E-01
70	2,291E-03	1,761E-01	70	2,230E-03	2,009E-01
91	1,816E-03	1,776E-01	90	1,777E-03	2,000E-01
110	1,444E-03	1,807E-01	110	1,397E-03	1,973E-01
135	9,163E-04	1,682E-01	135	1,015E-03	1,918E-01
155	7,456E-04	1,768E-01	155	8,438E-04	1,967E-01
175	6,032E-04	1,763E-01	175	6,076E-04	1,885E-01
200	4,309E-04	1,701E-01	195	4,813E-04	1,880E-01
220	3,612E-04	1,730E-01			

Experimentos Serie B 75

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	2,162E-03	9,045E-02
5	2,080E-03	8,901E-02
25	1,575E-03	8,648E-02
45	1,114E-03	8,124E-02
70	7,587E-04	8,137E-02
90	4,865E-04	7,706E-02
110	3,455E-04	7,853E-02
135	1,769E-04	7,537E-02
161	8,324E-05	7,807E-02
185	4,007E-05	7,652E-02

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	2,993E-03	9,170E-02
5	2,719E-03	8,600E-02
25	2,231E-03	8,407E-02
50	1,511E-03	7,579E-02
75	1,202E-03	7,996E-02
100	8,495E-04	7,938E-02
125	5,692E-04	7,498E-02
145	4,434E-04	7,682E-02
165	3,261E-04	7,741E-02
185	2,385E-04	7,730E-02
210	1,448E-04	7,540E-02
230	9,006E-05	7,440E-02

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	4,075E-03	8,883E-02
6	3,881E-03	8,505E-02
25	3,341E-03	8,262E-02
50	2,722E-03	8,352E-02
80	1,824E-03	7,189E-02
105	1,576E-03	7,749E-02
130	1,158E-03	7,176E-02
158	9,550E-04	7,435E-02
180	7,753E-04	7,269E-02
205	5,879E-04	7,049E-02
245	3,914E-04	6,932E-02
300	2,135E-04	6,932E-02

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,331E-03	9,197E-02
5	5,039E-03	8,723E-02
25	4,549E-03	8,596E-02
42	3,887E-03	8,307E-02
70	3,108E-03	7,813E-02
95	2,709E-03	7,743E-02
125	2,131E-03	7,336E-02
155	1,670E-03	6,962E-02
185	1,506E-03	7,167E-02
215	1,195E-03	6,819E-02
255	9,092E-04	6,618E-02
285	8,220E-04	6,778E-02
315	6,395E-04	6,392E-02
345	5,868E-04	6,947E-02

Experimentos Serie C75

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	2,228E-03	9,115E-02	0	2,277E-03	9,087E-02
8	2,126E-03	9,038E-02	10	2,040E-03	8,564E-02
28	1,806E-03	8,735E-02	30	1,738E-03	8,694E-02
53	1,419E-03	8,611E-02	50	1,389E-03	8,378E-02
73	1,205E-03	8,663E-02	75	1,027E-03	8,071E-02
93	1,024E-03	8,757E-02	95	8,009E-04	7,783E-02
118	8,228E-04	8,669E-02	115	6,741E-04	8,093E-02
143	6,196E-04	8,380E-02	140	4,852E-04	7,635E-02
168	4,861E-04	8,411E-02	160	3,817E-04	7,551E-02
198	3,617E-04	8,208E-02	185	3,020E-04	7,763E-02
228	2,654E-04	8,112E-02	205	2,372E-04	7,648E-02
270	1,873E-04	8,362E-02	225	1,944E-04	7,744E-02

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	2,080E-03	8,910E-02	0	2,282E-03	8,905E-02
5	2,093E-03	8,927E-02	5	2,068E-03	8,340E-02
25	1,623E-03	8,712E-02	25	1,656E-03	8,154E-02
45	1,184E-03	8,269E-02	45	1,251E-03	8,203E-02
70	8,185E-04	8,099E-02	70	8,794E-04	8,252E-02
90	5,882E-04	7,951E-02	95	5,370E-04	7,690E-02
110	4,293E-04	7,875E-02	115	3,970E-04	7,931E-02
135	2,672E-04	7,603E-02	135	2,583E-04	7,578E-02
155	1,929E-04	7,669E-02	160	1,524E-04	7,594E-02
180	1,273E-04	7,750E-02	180	9,903E-05	7,466E-02
205	7,579E-05	7,748E-02			

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	2,162E-03	9,045E-02
5	2,080E-03	8,901E-02
25	1,575E-03	8,648E-02
45	1,114E-03	8,124E-02
70	7,587E-04	8,137E-02
90	4,865E-04	7,706E-02
110	3,455E-04	7,853E-02
135	1,769E-04	7,537E-02
161	8,324E-05	7,807E-02
185	4,007E-05	7,652E-02

Experimentos Serie A 70

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,298E-03	8,741E-02	0	5,266E-03	1,290E-01
10	4,946E-03	8,297E-02	10	5,036E-03	1,269E-01
35	4,502E-03	8,307E-02	35	4,128E-03	1,216E-01
65	3,603E-03	7,656E-02	60	3,422E-03	1,172E-01
100	3,107E-03	7,449E-02	85	2,859E-03	1,141E-01
145	2,425E-03	6,935E-02	115	2,279E-03	1,089E-01
180	2,144E-03	6,937E-02	145	1,938E-03	1,091E-01
240	1,647E-03	6,679E-02	200	1,371E-03	1,057E-01
300	1,264E-03	6,399E-02	240	1,054E-03	1,016E-01
360	9,800E-04	6,167E-02	285	7,880E-04	1,004E-01
420	8,170E-04	6,183E-02	345	5,560E-04	1,002E-01
480	6,610E-04	6,181E-02	415	3,400E-04	9,526E-02

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,316E-03	1,711E-01	0	5,302E-03	1,926E-01
10	5,126E-03	1,708E-01	10	4,958E-03	1,869E-01
35	3,957E-03	1,643E-01	30	4,016E-03	1,812E-01
60	2,826E-03	1,467E-01	55	3,134E-03	1,757E-01
85	2,334E-03	1,476E-01	80	2,468E-03	1,675E-01
110	1,947E-03	1,499E-01	105	2,110E-03	1,739E-01
135	1,619E-03	1,510E-01	130	1,666E-03	1,683E-01
160	1,256E-03	1,436E-01	160	1,296E-03	1,633E-01
190	9,600E-04	1,413E-01	190	1,002E-03	1,615E-01
225	6,990E-04	1,392E-01	220	8,130E-04	1,632E-01
265	5,250E-04	1,430E-01	250	6,310E-04	1,597E-01
310	3,500E-04	1,389E-01	280	5,310E-04	1,651E-01

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,343E-03	2,182E-01
10	4,839E-03	2,066E-01
30	3,964E-03	2,045E-01
55	2,925E-03	1,942E-01
80	2,272E-03	1,917E-01
105	1,765E-03	1,876E-01
130	1,482E-03	1,929E-01
160	1,043E-03	1,822E-01
190	7,750E-04	1,797E-01
220	6,500E-04	1,880E-01
240	5,090E-04	1,809E-01
265	3,930E-04	1,747E-01

Experimentos Serie A 65

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,332E-03	8,959E-02	0	5,275E-03	1,298E-01
10	5,001E-03	8,536E-02	10	5,035E-03	1,254E-01
40	4,622E-03	8,501E-02	40	4,258E-03	1,210E-01
70	3,988E-03	7,990E-02	85	3,266E-03	1,148E-01
100	3,567E-03	7,809E-02	130	2,535E-03	1,113E-01
130	3,242E-03	7,706E-02	205	1,666E-03	1,018E-01
170	2,796E-03	7,375E-02	235	1,484E-03	1,037E-01
240	2,181E-03	7,002E-02	265	1,218E-03	9,991E-02
285	1,896E-03	6,834E-02	320	9,410E-04	9,887E-02
330	1,664E-03	6,751E-02	355	8,210E-04	1,028E-01
390	1,353E-03	6,365E-02	400	6,790E-04	1,054E-01
440	1,144E-03	6,198E-02	465	4,520E-04	1,002E-01
490	9,570E-04	5,954E-02			
530	8,980E-04	6,192E-02			

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,649E-03	1,818E-01	0	5,524E-03	2,016E-01
10	5,016E-03	1,670E-01	10	5,297E-03	1,978E-01
35	4,228E-03	1,632E-01	35	4,099E-03	1,839E-01
65	3,344E-03	1,554E-01	65	3,404E-03	1,790E-01
95	2,826E-03	1,548E-01	95	2,850E-03	1,776E-01
125	2,349E-03	1,512E-01	125	2,313E-03	1,679E-01
155	1,951E-03	1,480E-01	157	1,955E-03	1,665E-01
185	1,469E-03	1,365E-01	200	1,587E-03	1,679E-01
215	1,476E-03	1,519E-01	230	1,355E-03	1,646E-01
260	1,059E-03	1,411E-01	275	1,069E-03	1,651E-01

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,474E-03	2,213E-01
10	5,092E-03	2,109E-01
40	4,203E-03	2,119E-01
60	3,356E-03	1,972E-01
90	2,888E-03	2,026E-01
120	2,306E-03	1,935E-01
150	1,932E-03	1,928E-01
180	1,530E-03	1,834E-01
210	1,312E-03	1,893E-01
255	9,930E-04	1,867E-01
315	6,410E-04	1,783E-01
375	4,200E-04	1,784E-01

Experimentos Serie A 60

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,259E-03	8,835E-02	0	5,201E-03	1,277E-01
25	4,695E-03	8,124E-02	5	5,184E-03	1,270E-01
70	4,384E-03	8,228E-02	45	4,483E-03	1,228E-01
125	4,019E-03	8,194E-02	95	3,944E-03	1,201E-01
185	3,479E-03	7,696E-02	155	3,259E-03	1,144E-01
245	3,126E-03	7,669E-02	215	2,742E-03	1,112E-01
375	2,489E-03	7,061E-02	350	1,939E-03	1,067E-01
452	2,228E-03	6,942E-02	405	1,618E-03	1,011E-01
500	1,989E-03	6,609E-02	430	1,477E-03	9,867E-02
575	1,869E-03	6,894E-02	475	1,452E-03	1,067E-01
660	1,629E-03	6,625E-02	550	1,110E-03	1,007E-01
700	1,473E-03	6,352E-02	635	8,710E-04	1,002E-01

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]	Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,248E-03	1,690E-01	0	5,243E-03	1,939E-01
10	5,209E-03	1,685E-01	10	5,005E-03	1,857E-01
40	4,690E-03	1,659E-01	35	4,699E-03	1,911E-01
70	4,123E-03	1,623E-01	60	4,082E-03	1,832E-01
115	3,464E-03	1,591E-01	105	3,415E-03	1,796E-01
160	2,864E-03	1,536E-01	157	2,826E-03	1,745E-01
220	2,252E-03	1,477E-01	195	2,573E-03	1,741E-01
282	1,853E-03	1,477E-01	240	2,048E-03	1,641E-01
340	1,516E-03	1,463E-01	300	1,796E-03	1,690E-01
415	1,131E-03	1,430E-01	360	1,389E-03	1,625E-01
490	8,590E-04	1,429E-01	435	1,114E-03	1,603E-01
570	6,010E-04	1,351E-01	510	8,450E-04	1,597E-01

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	5,491E-03	2,233E-01
10	5,125E-03	2,123E-01
35	4,869E-03	2,153E-01
60	4,096E-03	2,012E-01
85	3,752E-03	2,027E-01
130	3,231E-03	2,001E-01
160	2,935E-03	1,989E-01
200	2,539E-03	1,945E-01
250	2,170E-03	1,944E-01
315	1,784E-03	1,935E-01
390	1,405E-03	1,909E-01
465	1,078E-03	1,852E-01

Experimento con cantidades estequiométricas

Tiempo	[PhNO ₂]	[PhSH]
0	1,547E-02	9,163E-02
60	1,393E-02	8,280E-02
150	1,252E-02	7,474E-02
270	1,173E-02	7,116E-02
390	9,970E-03	6,276E-02
510	8,195E-03	5,090E-02
630	7,185E-03	4,444E-02
780	6,556E-03	4,058E-02
930	5,647E-03	3,457E-02
1110	4,054E-03	2,615E-02
1350	3,514E-03	1,987E-02
1655	2,066E-03	1,594E-02
2410	9,318E-04	6,634E-03
2920	5,603E-04	3,736E-03
3945	1,639E-04	1,215E-03

REACCIÓN TIOFENOL /DIOXÍGENO

Experimentos Serie A 80

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	2,786E-02	0	4,200E-02
180	2,398E-02	180	3,652E-02
360	2,013E-02	350	3,143E-02
540	1,875E-02	525	2,934E-02
1440	1,024E-02	1450	1,643E-02
1740	8,895E-03	1740	1,449E-02
2040	7,905E-03	2060	1,284E-02
2880	5,259E-03	2890	8,834E-03
3180	4,998E-03	3180	8,470E-03
3480	4,861E-03	3500	8,176E-03
4320	3,768E-03	4290	6,594E-03
4920	3,451E-03	4960	5,903E-03

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	8,199E-02	0	1,640E-01
190	7,249E-02	160	1,494E-01
365	6,378E-02	340	1,336E-01
540	5,997E-02	525	1,247E-01
1390	3,824E-02	1460	7,974E-02
1730	3,345E-02	1760	7,216E-02
2045	3,024E-02	2060	6,639E-02
2910	2,167E-02	2870	5,033E-02
3195	2,096E-02	3185	4,825E-02
3510	2,040E-02	3480	4,740E-02
4305	1,697E-02	4315	3,961E-02
4930	1,569E-02	4960	3,670E-02

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	2,348E-01	0	5,842E-01
185	2,136E-01	175	5,557E-01
365	1,931E-01	355	5,266E-01
560	1,811E-01	540	4,774E-01
1440	1,248E-01	1530	3,298E-01
1750	1,136E-01	1750	3,150E-01
2025	1,065E-01	2040	2,966E-01
2900	8,127E-02	2875	2,386E-01
3195	7,886E-02	3150	2,338E-01
3510	7,715E-02	3510	2,265E-01
4285	6,699E-02	4290	2,006E-01
4920	6,272E-02	4985	1,871E-01

Experimentos Serie A 60

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	4,175E-03	0	1,121E-01	0	2,493E-01
295	3,800E-02	290	1,040E-01	300	2,311E-01
595	3,475E-02	605	9,557E-02	605	2,167E-01
1450	2,834E-02	1455	8,001E-02	1460	1,847E-02
1735	2,678E-02	1730	7,635E-02	1725	1,775E-02
2035	2,537E-02	2025	7,293E-02	2015	1,706E-02
2885	2,128E-02	2890	6,243E-02	2875	1,487E-02
3185	2,057E-02	3175	6,078E-02	3190	1,445E-02
3475	2,005E-02	3480	5,929E-02	3510	1,410E-02
4290	1,772E-02	4300	5,321E-02	4280	1,291E-02
4590	1,757E-02	4590	5,292E-02	4590	1,281E-02
4930	1,695E-02	4945	5,115E-02	4935	1,245E-02
5765	1,503E-02	5770	4,616E-02	5730	1,141E-02
6065	1,474E-02	6075	4,537E-02	6065	1,119E-02
6375	1,423E-02	6515	4,317E-02	6535	1,067E-02

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	3,381E-01	0	5,689E-01
295	3,180E-01	300	5,435E-01
595	2,982E-01	610	5,180E-01
1390	2,601E-02	1425	4,665E-02
1750	2,465E-02	1775	4,489E-02
2025	2,383E-02	2025	4,394E-02
2925	2,088E-02	2895	3,999E-02
3185	2,052E-02	3180	3,936E-02
3480	2,014E-02	3480	3,880E-02
4310	1,842E-02	4325	3,626E-02
4915	1,758E-02	4930	3,504E-02
5770	1,656E-02	5775	3,280E-02
6365	1,525E-02	6380	3,155E-02
7205	1,413E-02	7195	2,988E-02
7750	1,343E-02	7735	2,880E-02

Experimentos Serie A 40

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	4,172E-02	0	9,954E-02
310	4,010E-02	300	9,655E-02
595	3,882E-02	605	9,339E-02
1445	3,277E-02	1440	8,087E-02
1735	3,112E-02	1745	7,718E-02
2060	2,991E-02	2050	7,480E-02
2880	2,677E-02	2920	6,750E-02
3500	2,497E-02	3425	6,452E-02
4360	2,274E-02	4315	5,926E-02
4945	2,174E-02	4920	5,687E-02
5760	2,038E-02	5785	5,349E-02
6385	1,931E-02	6400	5,111E-02
7190	1,800E-02	7225	4,800E-02
7790	1,727E-02	7795	4,646E-02
8625	1,622E-02	8635	4,400E-02

Tiempo	[PhSH]	Tiempo	[PhSH]
0	2,001E-01	0	2,600E-01
315	1,949E-01	300	2,550E-01
625	1,906E-01	605	2,502E-01
1380	1,780E-02	1425	2,332E-02
2100	1,675E-02	2075	2,196E-02
2935	1,560E-02	2915	2,051E-02
3500	1,460E-02	3455	1,963E-02
4360	1,351E-02	4325	1,830E-02
4980	1,278E-02	4930	1,742E-02
5815	1,185E-02	5795	1,624E-02
6425	1,010E-02	6385	1,599E-02
7280	1,015E-02	7265	1,495E-02
7835	9,883E-02	7795	1,436E-02
8665	9,004E-02	8690	1,402E-02
10125	7,871E-02	10095	1,269E-02

Nota: El tiempo ha sido expresado en minutos y las cantidades de reactivos en moles.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. Antonio Luis Ribera Hermoso
la calificación de Apto con Lode

Valencia, a 24 de enero de 1977

El Secretario,

El Presidente



Juliano Coma

[Signature]

N.º de Registro 482 del Registro de Facultad

