

T.D 450

UNIVERSITAT DE VALENCIA.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

**MODELOS ENZIMATICOS DEL COFACTOR-MOLIBDENO.
REACCIONES DE OXIDACION DE TIOLES MEDIANTE
COMPLEJOS TIOCARBOXILICOS DE MOLIBDENO (VI) y
(V).**

**Memoria presentada para optar
al grado de Doctor en Químicas
por D. Pedro Palanca Alandes.**



UMI Number: U603155

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 U603155

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 1308

DATA 27.5.92

SIGNATURA TD. 450
BIBLIOTECA .

Nº LIBIS: Ri. 1865202

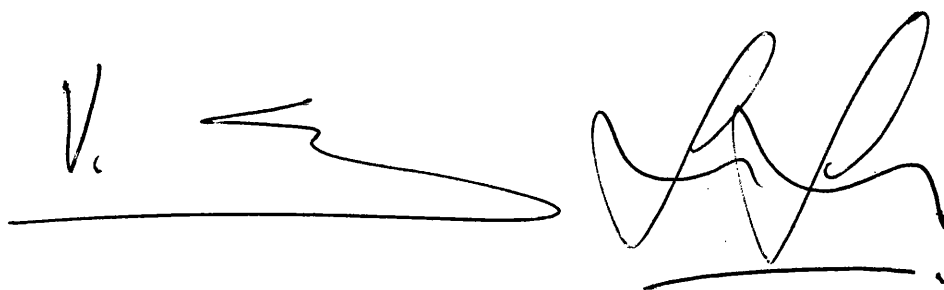
30 ans.

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

VICENT SANZ I PERSIVA, Profesor Titular del Departamento de Química
Orgánica 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 de los Departamentos de Química Orgánica e
Inorgánica de esta facultad, y que hemos revisado el presente ejemplar.

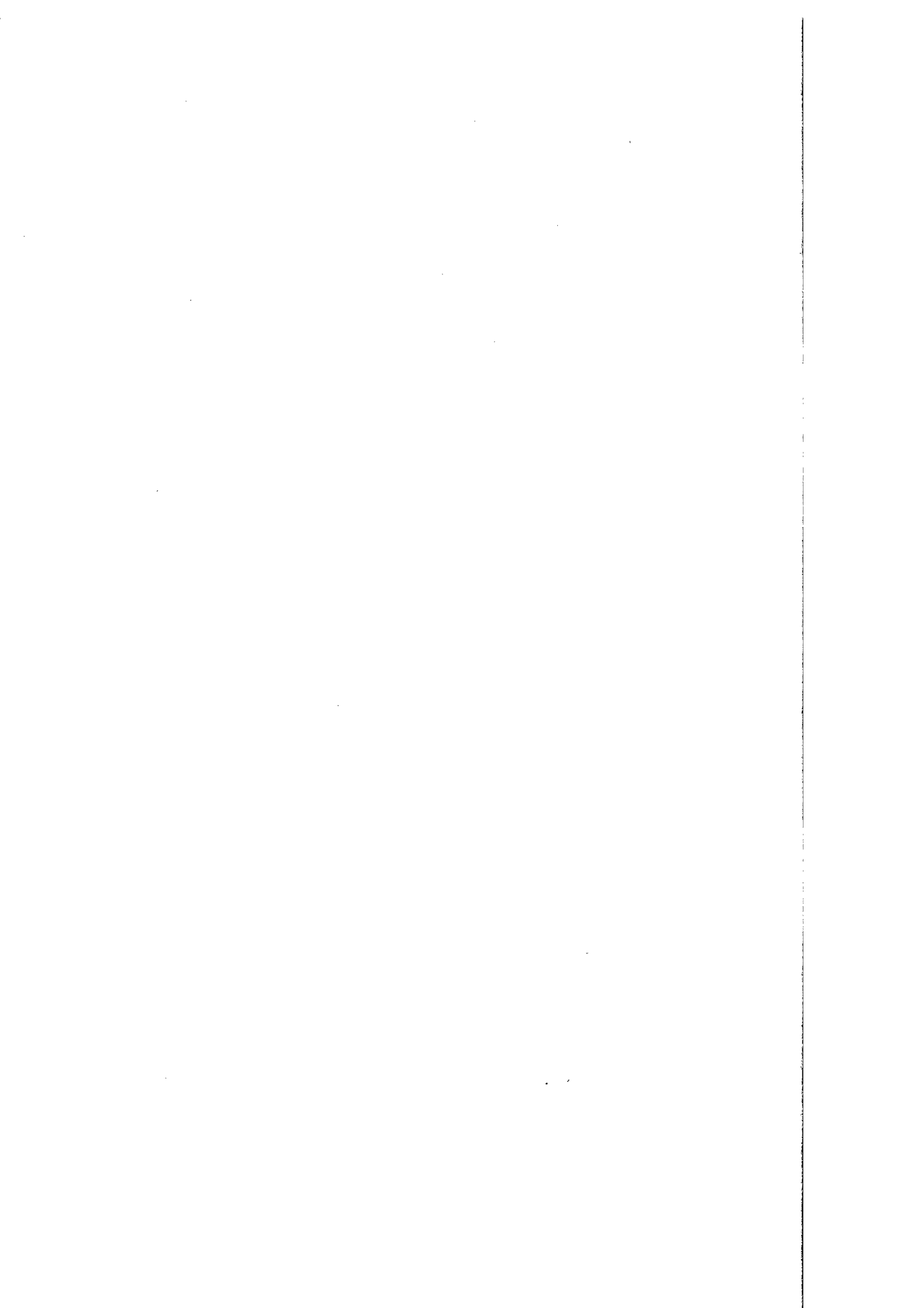


Burjasot, Mayo de 1992.

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

Asimismo deseo hacer constar de forma muy especial la importante aportación debida a la colaboración y aliento de D. Antonio Doménech, D^a Elisa Llopis, D. José Antonio Ramirez y D^a Maite Picher.

Finalmente, agradecer a todas las personas de una u otra forma vinculadas a los Departamentos de Química Orgánica e Inorgánica, que me han prestado su colaboración y apoyo.



INDICE.

INDICE.

I.-INTRODUCCION.....	1.
I-1. -ENZIMAS NATIVOS DEL TIPO HIDROXILASA	3.
Naturaleza del centro activo	3.
Reacciones que catalizan	7.
Mecanismo de reacción	8.
I-2. -PROPIEDADES CATALITICAS DE LOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO.	
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.	13.
Complejos que contienen ligandos tipo ditiocarbamato.....	13.
Ligandos con grupos tiólicos y aminos.....	18.
Complejos que contienen el ligando	
(3,5-dimetil-1-pirazol)borato.....	24.
I-3. -CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS MODELO	32.
I-4. -COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON LIGANDOS	
HIDROXI-CARBOXILICOS	36.
I-5. OBJETIVOS GENERALES DE ESTE TRABAJO	42.
II.-OBTENCION DEL ACIDO 2,2-DIFENIL-2-MERCAPTOACETICO.	45

III. -SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DIANIONICOS DIBENCILATO Y DITIOBENCILATO CIS-DIOXOMOLIBDATO (VI).....	56.
III-1. OBTENCION DEL COMPLEJO $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph}_2)]$	58.
III-2. OBTENCION DEL COMPLEJO $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)]$	60.
III-3. -ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL COMPLEJO $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2[(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2].2\text{H}_2\text{O}$	69.
IV.-REACCIONES CON SUBSTRATOS QUE POSEEN GRUPOS TIOLICOS ..	77.
IV-1. INTRODUCCION	77.
Reacciones de oxidación de tioles mediante complejos de molibdeno.....	78.
IV-2. REACCION CON EL ACIDO TIOBENCILICO	82.
Experiencias espectrofotométricas	84.
Experiencias de R.M.N.	87.
Experiencias de R.S.E.	92.
Discusión de los resultados	94.
IV-3. REACCIONES CON MONOTIOLES ALIFATICOS	97.
Experiencias espectrofotométricas	98.
Experiencias de R.M.N.	103.
Discusión de los resultados	110.
V.-AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO ANIONICO $(\text{NBu}_4)[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)]$.	113.

V-1. INTRODUCCION	113.
V-2. SINTESIS	116.
V-3. CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA	117.
Espectroscopía Infrarroja	118.
Espectroscopía UV-visible.....	120.
Caracterización estructural mediante Rayos X	122.
VI.-ELECTROQUIMICA.....	131.
VI-1. INTRODUCCION	131.
Datos experimentales	133.
VI-2 ESTUDIO CICLOVOLTAMPEROMETRICO DEL COMPLEJO (NH ₄) ₂ [MoO ₂ (OCC(S)Ph ₂) ₂] EN DISOLUCION ACUOSA	134.
VI-3. ESTUDIO ELECTROQUIMICO EN MEOH Y DMF	145.
Estudio electroquímico de las disoluciones de ácido tiobencílico y derivados	146.
VI-4 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COMPLEJO [MoO ₂ (OCC(S)PH ₂) ₂] ²⁻ EN MEDIOS NO ACUOSOS	159.
VI-5. ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COMPLEJO [MoO(OCC(S)Ph ₂) ₂] ⁻ EN METANOL Y DMF	166.
VII.-MECANISMO DE LA REACCION DE OXIDACION DE TIOLES.	173.
VII-1. INTRODUCCION	173.
VII-2. MECANISMO DE REACCION	185.

VIII.-REACCION DEL COMPLEJO DE Mo(V) CON LOS IONES TIOBENCILATO	191.
VIII-1 PARTE EXPERIMENTAL	193.
Obtención del complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$	193.
VIII-2 ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL COMPLEJO	
$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$	194.
Espectro de UV-visible.....	194.
Espectro de I.R.....	196.
Espectros de R.M.N. de ^{13}C e ^1H	198.
VIII-3 ESTRUCTURA DE RAYOS X PARA EL COMPLEJO	
$(\text{Bu}_4\text{N})\text{Na}[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3] \text{H}_2\text{O} \text{ CH}_3\text{OH}$	200.
VIII-4 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COMPLEJO	
$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$ EN DMF Y MEOH.....	207.
VIII-5 SEGUIMIENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE LA REACCION	
ENTRE EL $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{CPh}_2)_2]^-$ Y EL TIOBENCILATO.....	210.
VIII-6 DISCUSION DE LOS RESULTADOS	213.
IX. ANALOGIAS DE NUESTRO SISTEMA MODELO CON LOS	
MOLIBDO-ENZIMAS	215.
IX-1. ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LOS MOLIBDO-ENZIMAS. ANALOGIAS	
ESTRUCTURALES CON NUESTRO SISTEMA MODELO	216.
IX-2. ANALOGIAS ENTRE EL MECANISMO DE REACCION PROPUESTO	

INDICE.

PARA NUESTRO SISTEMA MODELO Y EL ENZIMATICO. 221.

Propiedades electroquímicas 226.

X. CONCLUSIONES GENERALES 233.

BIBLIOGRAFIA 241.

APENDICES 255.

DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO

$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ 255.

DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO

$(\text{NBu}_4)[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ 261.

DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO

$(\text{NBu}_4)\text{Na}[\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]$ 267.

INTRODUCCION GENERAL.

I-INTRODUCCION.

A la pregunta ¿cuál es el elemento del grupo de los metales de transición que en la última década ha experimentado un mayor desarrollo en el conocimiento de su química?, *R. H. Holm* (1) contesta opinando que el número de posibles respuestas sólo se limita por el número de elementos del grupo, y la subjetividad de quien responde.

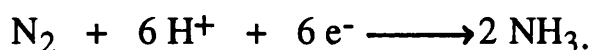
No obstante junto a candidatos tan fuertes como el Tc, Re y Ru, no cabe duda de que el molibdeno podría optar a ser uno de los más viables aspirantes. Como prueba, basta comparar las monografías más recientes (2) sobre la química del molibdeno con la realizada por *Stiefel* en el año 1977 (3).

El origen de este desarrollo se sustenta en tres áreas bien diferenciadas de la química de este elemento. La primera, pero no la más importante, se centra en su capacidad de formación de compuestos binucleares, trinucleares y clusters conteniendo enlaces metal-metal de multiplicidad variable, y propiedades estructurales sistematizables (4). La obtención de estos compuestos supone un gran avance de la química de sus estados de oxidación más bajos. En segundo lugar se encuentran los procesos catalíticos industriales, particularmente los de hidrodesulfuración, donde el crudo del petróleo se desulfura heterogéneamente con hidrógeno sobre un catalizador de cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno (5).

En tercer lugar, es bien conocido el papel bioquímico que desempeña este elemento como constituyente esencial de dos grupos importantes de



enzimas. En el primero de estos grupos se encuentra la Nitrogenasa que cataliza la reducción de N_2 a NH_3 , y que contiene un átomo de molibdeno unido a un cofactor, que posee Fe y S en una proporción estequiométrica aproximada de 1:1 ($MoFe_6S_8^{10-}$), designado como FeMo-co.



El segundo grupo de molibdo-enzimas, designados genéricamente como hidroxilasas, interviene en una gran variedad de reacciones de oxidación-reducción en las que se transfieren dos electrones únicamente. El centro activo común de estos enzimas, conocido como "cofactor molibdeno", Mo-co, no contiene Fe.

Actualmente la síntesis y reactividad de compuestos de molibdeno, con un entorno de coordinación semejante al de este último cofactor molibdeno, es el objetivo primordial de un enorme número de trabajos que aparecen en la bibliografía, en torno a la química de coordinación del molibdeno. Su caracterización estructural y el estudio de su reactividad, posee como objetivos finales el proponer un mecanismo coherente de actuación de los enzimas naturales, así como también el obtener compuestos modelos más simples de enorme importancia catalítica.

Es dentro de este apartado donde se enmarca la investigación que presentamos, siendo su objetivo general la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad de nuevos complejos, que posean

entornos de coordinación compatibles con los datos más recientes publicados para los molibdo-enzimas del tipo hidroxilasas.

Este objetivo marca claramente la necesidad previa de sintetizar nuevas moléculas orgánicas, capaces de desempeñar una acción coordinante semejante a la de la molécula de carácter proteico, molibdopterina, que existe en estos enzimas y que pasamos a describir a continuación.

I-1. -ENZIMAS NATIVOS DEL TIPO HIDROXILASA.

-Naturaleza del centro activo.

El cofactor-molibdeno, Mo-co, es un cofactor disociable común a la Xantino oxidasa, Sulfito oxidasa, Nitrato reductasa y otros enzimas que catalizan reacciones de transferencia bieletrónicas de oxígeno. El Mo-co obtenido al hidrolizar estos enzimas contiene un átomo de molibdeno unido a un componente pterínico, conocido como molibdopterina. La estructura de esta última, deducida mediante datos espectroscópicos y químicos es la siguiente:

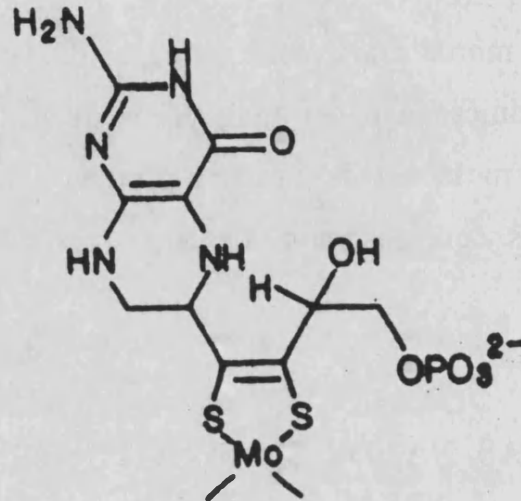


Figura 1-I. - Estructura de la molibdopterina reducida.

Recientemente, estudios de espectroscopía Raman realizados con la DMSO-reductasa purificada, obtenida a partir de un cultivo de *Phodobacter Sphaeroides* enriquecidos con ^{32}S y ^{34}S (112), permiten sustentar la hipótesis de una coordinación del grupo ditioleno al molibdeno en el enzima nativo, y por tanto admitir que este tipo de enlace no se genera en la degradación hidrolítica del enzima a pH ácido.

En base a la evidencia experimental que se da en la figura 2-I, el Mo-co es un cofactor "universal". Cuando se extrae de uno de los enzimas indicados en dicha figura, y se incuba con la forma inactiva (sin cofactor) de la nitrato reductasa, aislada del mutante nit-1 de la *Neurospora crassa* se regenera su total capacidad catalítica.

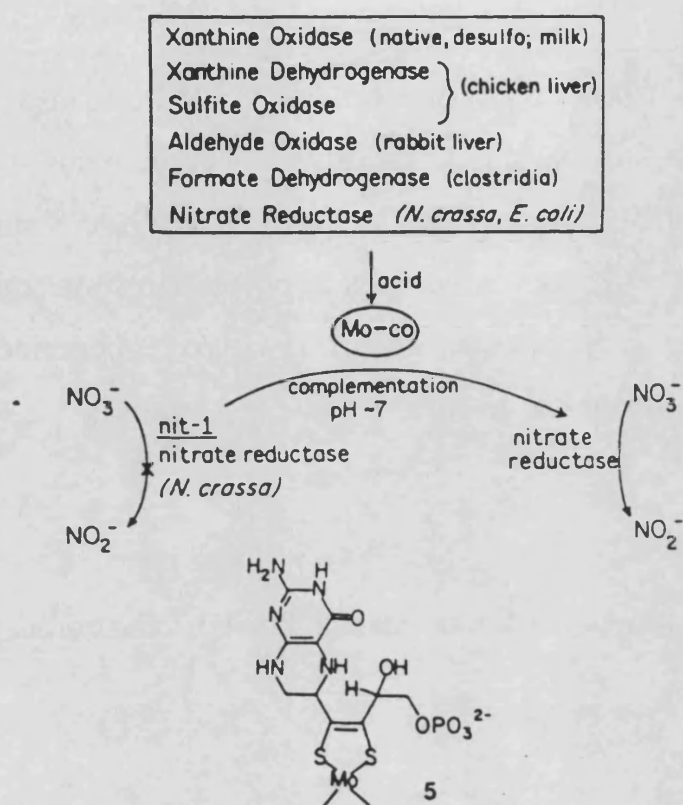


Figura 2-I. - Representación esquemática de la reacción complementaria de la Nitrato reductasa *N. Crassa nit-1*.

Además, siempre que se ha intentado aislar la molécula de molibdopterina de un determinado enzima, el resultado ha sido positivo.

La identificación parcial del resto de los ligandos anteriormente indicados, se ha efectuado mediante las técnicas de Resonancia de Spín Electrónico R.S.E. y E.X.A.F.S. (6). Ambas técnicas indican que, al menos, un oxígeno terminal se encuentra unido directamente al metal, y existe la posibilidad de presentar otro grupo sulfo u oxo terminal, dependiendo del enzima en concreto. El número de grupos terminales es una característica específica que permitiría distinguir entre diferentes enzimas. Así la Nitrato reductasa y la Sulfito oxidasa contienen un grupo cis dioxo (MoO_2), mientras

que la Aldehído oxidasa y Xantino oxidasa/deshidrogenasa poseen la agrupación cis oxo-sulfo (MoOS). La tabla 1-I resume los entornos de coordinación más probables de acuerdo con los datos de EXAFS para la forma oxidada y reducida de estas enzimas. Es importante reseñar que, existen además una o dos uniones más con átomos de O y/o N, pertenecientes a la cadena carbonada de otro resto proteico.

Tabla 1-I. - Entornos de coordinación más probables de la forma oxidada y reducida de algunos molibdo-enzimas.

<u>Enzima.</u>	<u>Forma oxidada.</u>	<u>Forma reducida.</u>
Sulfito oxidasa	$(RS)_{2,3}MoO_2$	$(RS)_{2,3}MoO$.
Xantina deshidro- genasa nativa	$(RS)_2MoOS$	$(RS)_2MoO(SH)$.
Xantina deshidro- genasa desulfurada	$(RS)_2MoO_2$	$(RS)_{2,3}MoO(OH)$.
Nitrato reductasa	$(RS)_3MoO_2$	$(RS)_3MoO(OH)?$.

Reacciones que catalizan.

Se han identificado una docena de enzimas que catalizan la reacción global: $X + O \longrightarrow XO$; en uno u otro sentido. En esta reacción el agua o los protones actúan como fuente o sumidero de átomos de oxígeno, sin que ello implique una intervención directa frente al substrato X o XO. Por tanto hay que considerar que esta reacción tiene un sentido global y se puede representar también, para remarcar este sentido, por $X + H_2O \longrightarrow XO + 2 H^+ + 2 e^-$.

Tabla 2-I. - Substratos y productos de algunas de las reacciones catalizadas mediante los molibdo-enzimas del tipo hidroxilasa.

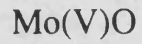
X		XO	Enzyme
	→		Xanthine oxidase/dehydrogenase
RCHO	→	RCOOH	Aldehyde oxidase
CO	→	HCO ₃ ⁻	Carbon monoxide oxidase
SO ₃ ²⁻	→	SO ₄ ²⁻	Sulfite oxidase
HCO ₂ ⁻	→	HCO ₃ ⁻	Formate dehydrogenase
NO ₂ ⁻	←	NO ₃ ⁻	Nitrate reductase
	←		D-Biotin S-oxide reductase
RSR	←	R ₂ SO	S-Oxide reductase
R ₃ N	←	R ₃ NO	N-Oxide reductase
ArN	←	ArNO	

Puede encontrarse una relación más amplia en la bibliografía (7), así como también una descripción más detallada de las reacciones que catalizan los enzimas que reseñamos en la tabla anterior.

Mecanismo de reacción.

La diferencia que existe entre los substratos de la tabla 2-I y los productos que se derivan; por acción del enzima, es de un átomo de oxígeno. Esta observación junto con la obtenida por *Halperin y Taube* (8) a comienzos de los años 50, de que los iones sulfito y clorato interaccionan mediante la transferencia de un átomo de oxígeno sin mediar ningún elemento metálico, indujo a *J. M. Berg y R. H. Holm*, a mediados de los ochenta, a considerar la posibilidad de que éste fuese el mecanismo de algunas o de todas las reacciones indicadas en la tabla 2-I. Antes de sustentar tal posibilidad sobre algún hecho experimental, estos autores acuñaron el término "oxotransferasa" para designar a todos estos enzimas, con independencia de que en el mecanismo de reacción haya una etapa donde un átomo de oxígeno terminal, enlazado al molibdeno, sea transferido a una molécula de substrato.

Diversos ensayos bioquímicos, espectroscópicos y potenciométricos realizados con los enzimas naturales, permiten afirmar que el molibdeno asociado al centro activo pasa por los estados de oxidación de (VI), (V) y (IV), durante su actuación catalítica.



Un ejemplo claro, que tipifica este comportamiento es el ciclo catalítico propuesto por *K. V. Rajagopalan* (9) para la Sulfito oxidasa (Figura 3-I).

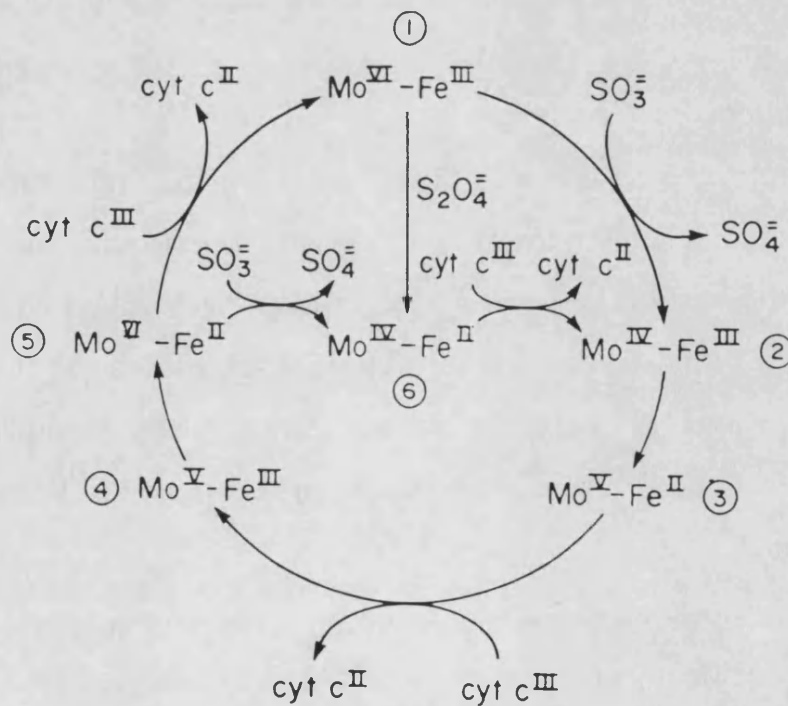


Figura 3-I. - Esquema catalítico propuesto por Rajagopalan para la Sulfito Oxidasa.

Este enzima, aislado de una gran variedad de mamíferos, cataliza la oxidación bielectrónica del ion sulfito a sulfato y posee una unidad de Citocromo-c que es un aceptor fisiológico monoelectrónico. Dado que no existe la evidencia de que se forme un radical sulfito, hay que admitir como razonable que intervienen dos electrones en la etapa que conduce a su oxidación. El proceso inicial es la conversión del sulfito o bisulfito a sulfato, con la intervención de una molécula de agua que actúa como fuente de átomos de oxígeno para formar el sulfato. En este proceso el molibdeno del centro activo del enzima se reduce a un estado de oxidación de (IV). Cabe suponer entonces que el estado de oxidación inicial del mismo era de (VI), que es el único que admite la posibilidad de ser reducido por los iones bisulfato.

La cesión de un electrón desde el centro de Mo(IV) a un grupo hemo del enzima origina la formación de Mo(V) activo en Resonancia de Spín Electrónico. La transferencia de un electrón desde el grupo hemo a un Citocromo-c, permite una posterior reducción del grupo hemo y una reoxidación del centro metálico a su estado de oxidación inicial de (VI). Esta forma del enzima se puede convertir en la forma totalmente oxidada, mediante una nueva transferencia electrónica al Citocromo-c o, alternativamente, puede reaccionar de nuevo con el sulfito y pasar a la forma totalmente reducida del enzima que contiene Mo(IV) y el grupo hemo reducido.

De acuerdo con este mecanismo, si se trata la sulfito oxidasa con un exceso de iones sulfito en presencia de una cantidad limitada de O₂, los

productos finales de reacción deben ser las especies reducidas 3 y 6 del ciclo catalítico propuesto por Rajagopalan que contienen Mo(V) y Mo(IV).

Experimentalmente se observa que en estas condiciones se obtiene una completa reducción del grupo hemo b_5 y el centro metálico del enzima, de acuerdo con las medidas de R.S.E., se encuentra en un 50% en estado de oxidación (V), lo que está en excelente acuerdo con lo esperado. Por último, la adición de un reductor como el ditionito origina la desaparición del Mo(V), debido a la presumible formación de la especie 6.

Este mecanismo, ejemplo que hemos escogido para destacar los estados de oxidación que presenta el molibdeno en las distintas etapas del ciclo catalítico, es compatible con la hipótesis de oxo-transferencia, comentado al inicio de este apartado y propuesta por *Holm y Berg*. La inclusión de esta característica en el mecanismo propuesto por *Rajagopalan*, daría el siguiente ciclo catalítico:

SULFITO OXIDASA.

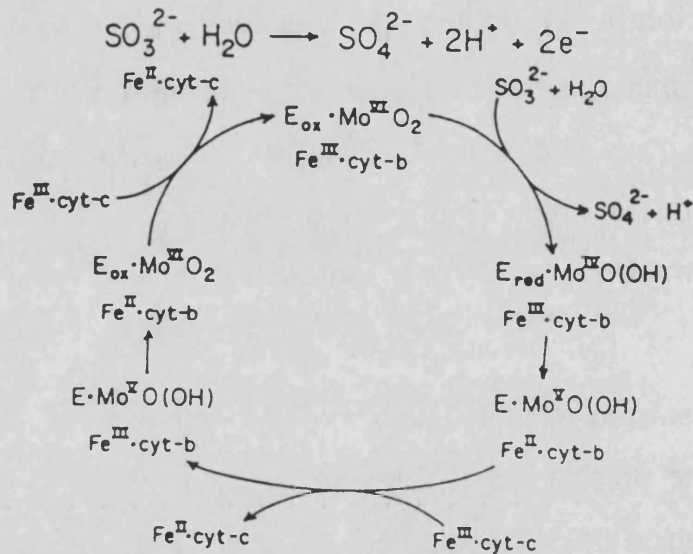


Figura 4-I. - Mecanismo de reacción para la Sulfito Oxidasa.

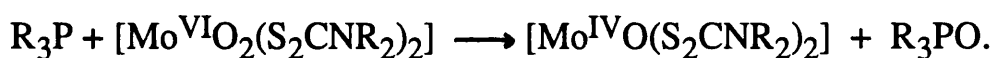
De esta forma, en el paso inicial de la catálisis, el grupo Mo(VI)O_2 es reducido por el sulfito. En los pasos sucesivos se origina una transferencia intramolecular de electrones entre el molibdeno y el Citocromo-b, e intermolecular entre el Citocromo-c y el enzima.

El paso de sustrato a producto, que implica la interacción del sustrato con el molibdeno del centro activo del enzima, es el más importante y su estudio constituye el marco de desarrollo de esta Tesis Doctoral.

I-2. -PROPIEDADES CATALITICAS DE LOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Complejos que contienen ligandos tipo ditiocarbamato.

El primer indicio de una posible reacción de oxotransferencia mediatizada por un complejo de Mo(VI), se puede encontrar en los trabajos de *Barral et al* publicados en 1972 (10). De acuerdo con estos resultados, los complejos cis-dioxo de Mo(VI), que contienen dos moléculas de un ligando ditiocarbamato son capaces de oxidar a una fosfina orgánica terciaria, dando el correspondiente óxido de fosfina y una especie monómera de Mo(IV), que difiere del complejo de partida en un átomo de oxígeno terminal:



La importancia de la reacción anterior explica sobradamente el hecho de que los dialquilditiocarbamatos complejos de molibdeno hayan sido, en la década pasada, los compuestos de molibdeno más estudiados. Su síntesis (11-16), reacciones (16-28) y propiedades electroquímicas (29,30)

están bien documentados en la actualidad. La estructura del compuesto $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$, descrita recientemente por *Berg y Hodgson* (31) es octaédrica distorsionada, con distancias $\text{Mo}=\text{O}_t$ de 1'703 Å y un ángulo $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ de 105'61° (figura 5-I). Estos valores son consistentes con los resultados cristalográficos de otros complejos cis-dioxo molibdeno(VI).

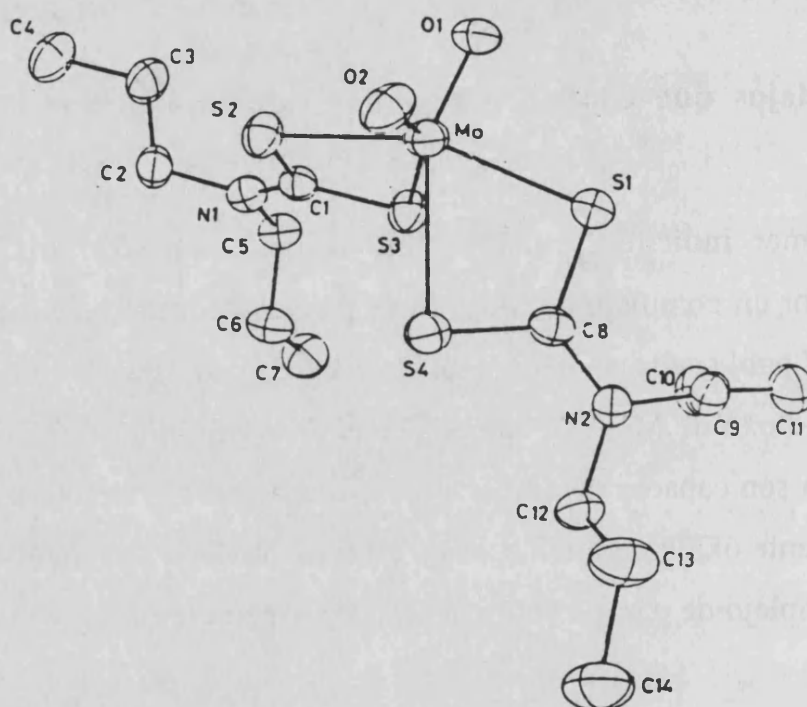


Figura 5-I. - Estructura del $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$.

El aislamiento y la caracterización por Rayos X del complejo de $\text{Mo}(\text{IV})$, que se obtiene en la reacción con exceso de trifenilfosfina, $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$, indica que su estructura es piramidal de base cuadrada, situándose los cuatro átomos de S en la base de la pirámide y el oxígeno en el vértice (figura 6-I).

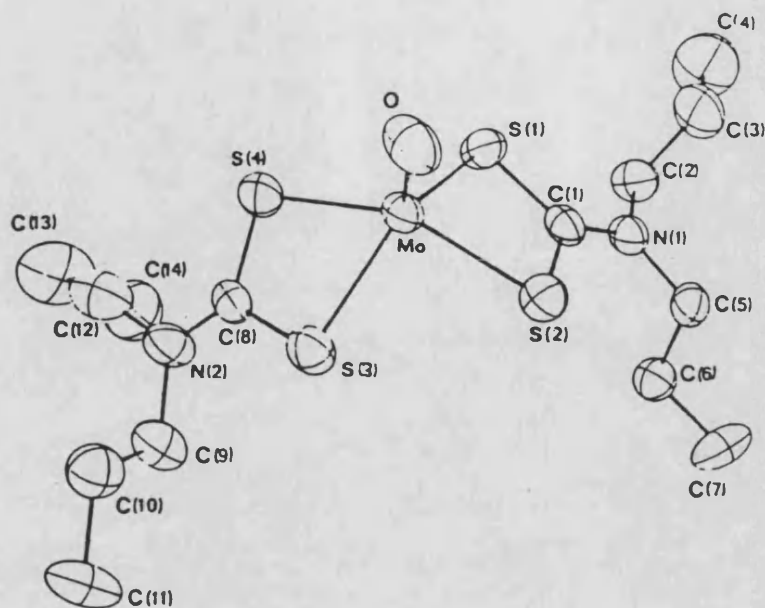
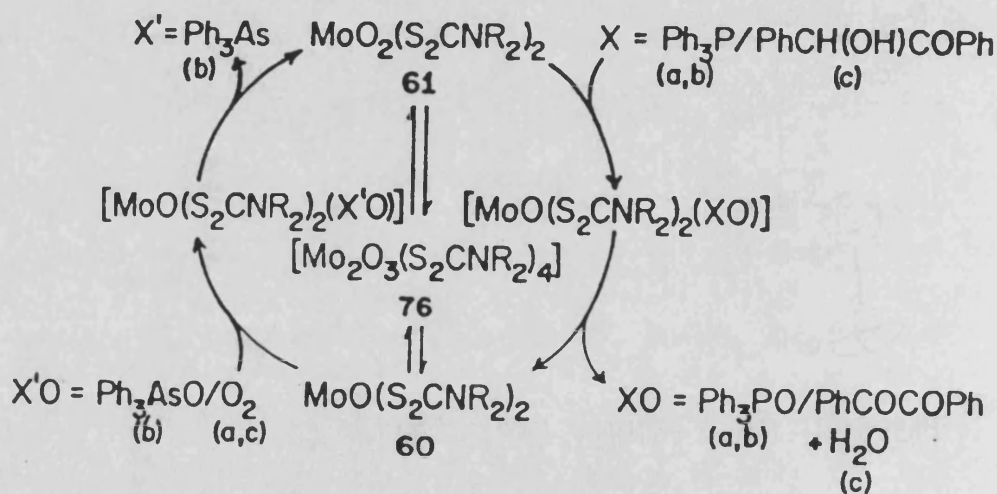


Figura 6-I. - Estructura del $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2]$.

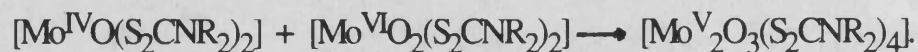
La importancia de esta reacción, se ve enormemente incrementada por el hecho, ya descrito por *Barral et al*, de que el compuesto reducido de Mo(IV) puede ser reoxidado por el oxígeno del aire, al complejo original de Mo(VI). Posteriormente, además, *Mitcheel y Scarle* (32), consiguieron la reoxidación del complejo de Mo(IV) con un substrato del tipo XO (Me_2SO , PyO). Más recientemente, también se ha demostrado la capacidad de otros substratos tales como N-óxidos (32, 33, 34), $\text{R-CO}_3\text{H}$ (35), Ph_3AsO (34), Ph_3SbO (34), NO_3^- (36) y epóxidos (35), para efectuar esta reacción inversa, dando base a importantes conclusiones de carácter termodinámico y cinético.

La conjunción de estas dos reacciones nos conduce al primer ciclo catalítico realizado con un complejo de molibdeno.

CICLO CATALITICO.



Desde un punto de vista bioquímico, el inconveniente principal que posee este ciclo catalítico es la formación de una especie intermedia dímica de Mo(V), mediante la siguiente reacción:



ésta ha sido observada también en otros muchos sistemas y, por tanto, tiene un carácter completamente general. La estabilidad de esta especie parece depender marcadamente de la naturaleza de los ligandos (37,

38). Cuando este equilibrio está muy desplazado hacia la formación del dímero μ -oxo y es irreversible, una circunstancia muy frecuente, el sistema pierde su carácter catalítico debido a que esta especie no se oxida con tanta facilidad como la de Mo(IV), y si lo hace no genera el compuesto de Mo(VI) inicialmente presente. Hay que destacar además que en aquellos sistemas donde este equilibrio no se encuentra totalmente desplazado hacia la derecha, se puede llegar a obtener como producto final el complejo de Mo(IV) en exceso de reductor, como es el caso de los ditiocarbamatos. En cambio su presencia constituye un inconveniente cinético ausente en sistemas enzimáticos.

En la figura 7-I se muestra la estructura del dímero aislado cuando se favorece su formación, operando con las cantidades estequiométricas adecuadas de sustrato.

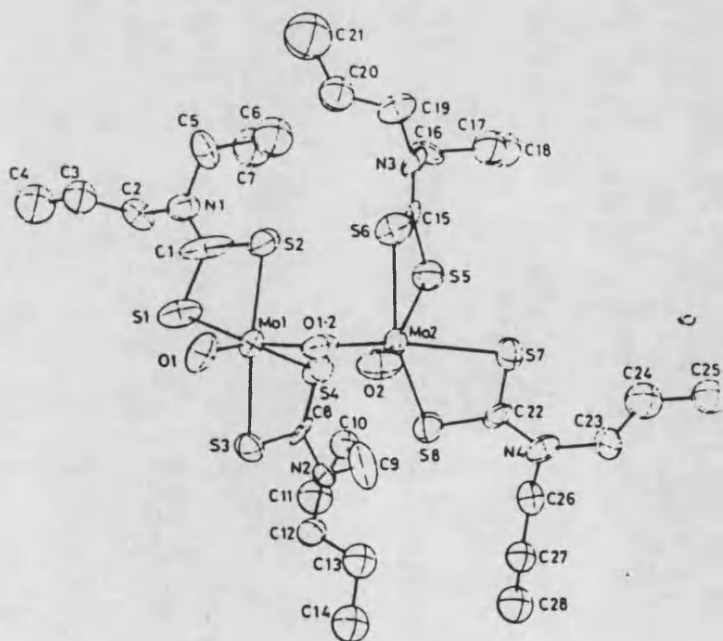


Figura 7-I. - Estructura del $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_4]$.

Ligandos con grupos tiólicos y aminos.

Con el fin de disponer de sistemas catalíticos de mayor relevancia bioquímica, surge la idea de utilizar ligandos que ejerzan un impedimento estérico suficiente para imposibilitar la formación del enlace puente μ -oxo. Se explica así la gran cantidad de trabajos publicados, donde se recogen nuevos métodos de síntesis de ligandos conteniendo átomos de azufre dadores, junto a sustituyentes estéricamente voluminosos de naturaleza muy diversa.

El ejemplo más significativo es el del ligando $(L-N(SH)_2) = 2,6$ -bis(2,2-difenil-2-mercaptoetil)piridina, que forma un complejo cis dioxo de Mo(VI) (39, 72), con la siguiente estructura de bipirámide trigonal distorsionada (39):

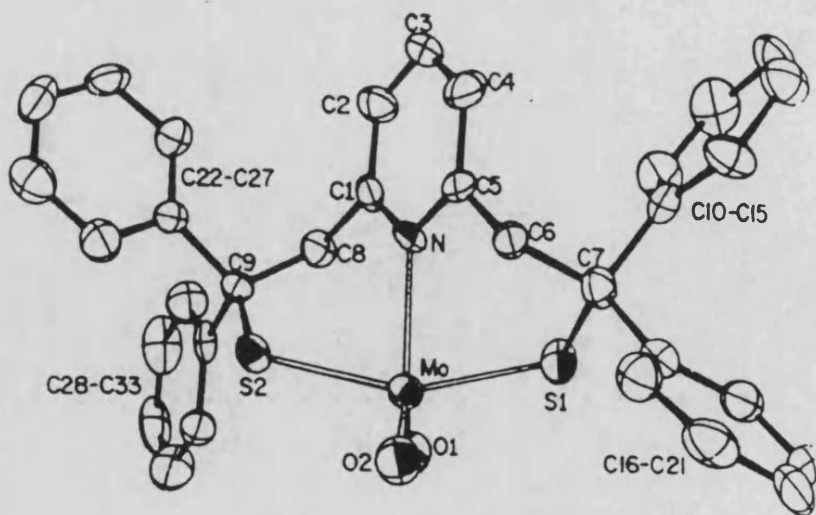
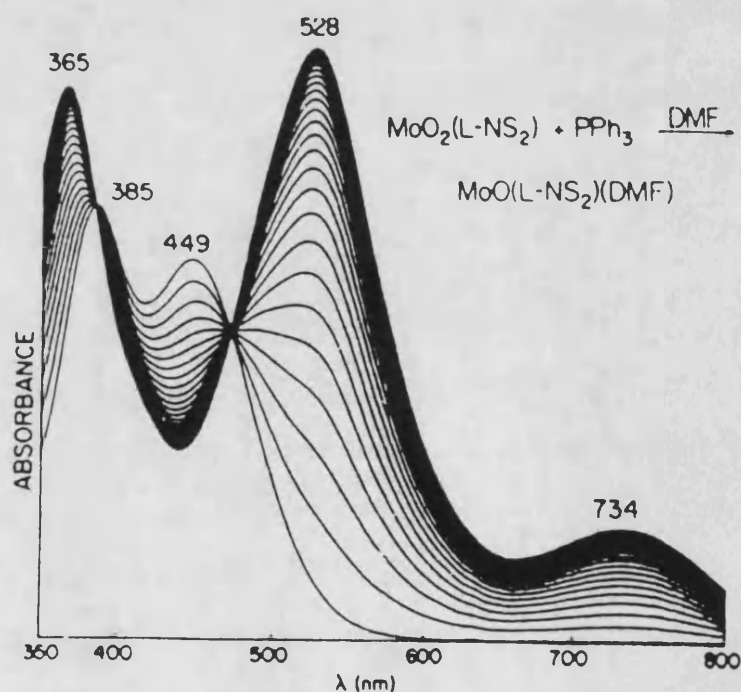


Figura 8-I. - Estructura del $[MoO_2(L-NS_2)]$.

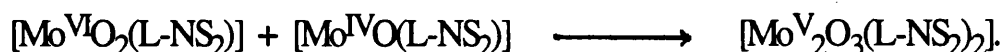
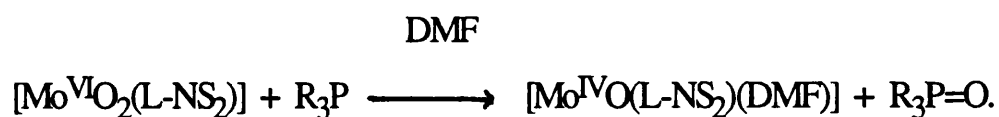
En esta estructura se observa la existencia de dos grupos fenilo orientados en el espacio en la misma dirección que los enlaces $\text{Mo}=\text{O}_t$, lo que potencialmente le confiere un gran impedimento estérico en la reacción de formación de un enlace $\mu\text{-oxo}$. Esta propiedad estructural se sustenta adecuadamente en la reactividad de esta especie frente a distintos substratos (39, 40, 41), efectuados con este complejo.

El curso espectrofotométrico de estas reacciones parece indicar la formación de una única especie compleja reducida, cuyas bandas de absorción caen en una zona del espectro bien diferenciada de la del complejo de partida, lo que permite un seguimiento adecuado de la reacción con un substrato tal como PR_3 .



El análisis elemental del producto complejo aislado, así como sus características espectroscópicas, son coherentes con la formación de una especie de molibdeno (IV) con un solo grupo oxo y una molécula de DMF coordinada, $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})]$.

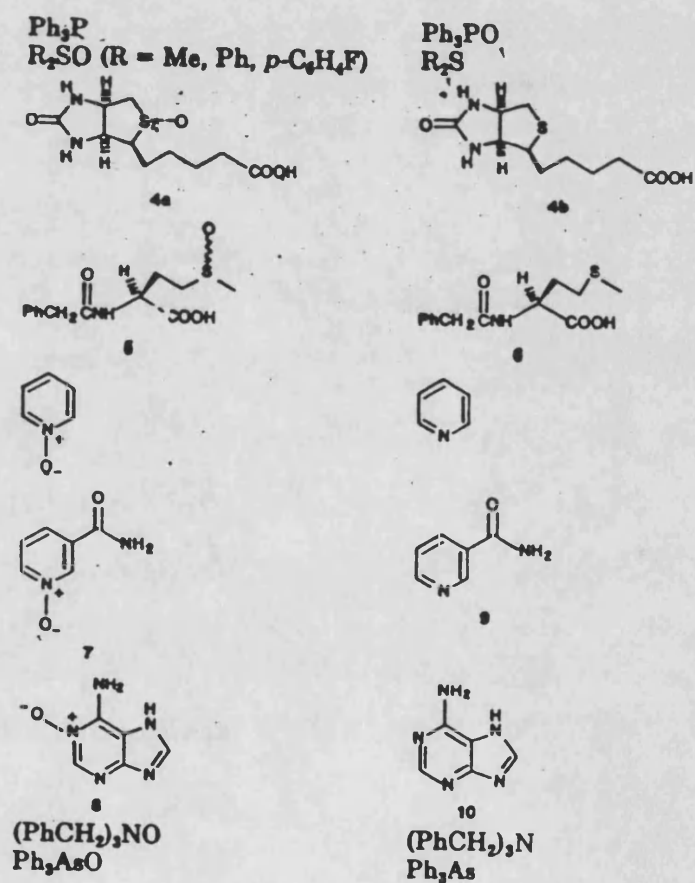
La cantidad de PR_3 por mol de complejo de $\text{Mo}(\text{VI})$ que reacciona es fácilmente cuantificable mediante espectroscopía de R.M.N. de ^{31}P , resultando ser igual a uno ($\text{PR}_3/\text{Mo}(\text{VI})=1$). Su determinación supone un claro apoyo a la no formación de dímeros de $\text{Mo}(\text{V})$, en equilibrio con la especie de $\text{Mo}(\text{IV})$ aislada, dado que entonces dicha razón debería ser menor que uno y superior a 0'5.



Junto a estos resultados espectrofotométricos y de R.M.N, la reactividad de esta especie reducida de $\text{Mo}(\text{IV})$ frente a substratos oxidantes parece confirmar su carácter monómero y su estado de oxidación de (IV). Así, el curso espectral de la reacción con DMSO (dimetil sulfóxido) (39), N-óxidos (41) e iones nitrato (42), es el inverso al de su obtención con fosfinas o tioles, produciéndose una regeneración cuantitativa del complejo original.

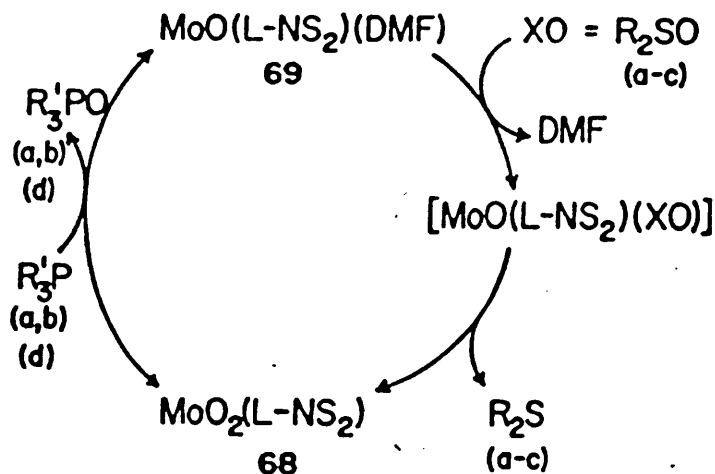
La tabla 3-I. recoge los distintos sustratos utilizados como agentes dadores o aceptores de átomos de oxígeno, en la reacción de interconversión de este par de especies complejas.

Tabla 3-I.



Lógicamente esta reactividad del complejo reducido, permite la posibilidad de diseñar ciclos catalíticos basados en la reacción de interconversión de las especies $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]/[\text{MoO}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})]$, siendo los substratos más empleados para la reoxidación del complejo de Mo(IV) los sulfóxidos y N-óxidos. En el esquema siguiente se da la reacción catalítica global, que resulta al hacer reaccionar DMSO con el complejo MoO(IV) en presencia de R_3P .

CICLO CATALITICO.



Otra reacción de mayor interés bioquímico es la oxidación de tioles aromáticos, tales como el PhSH y p-F-PhSH, a disulfuro (40, 41):

DMF



El estudio detallado de esta reacción mediante espectroscopía de R.M.N. de ^{19}F y UV-visible, confirma el esquema de reactividad propuesto anteriormente. Más adelante, en la introducción al capítulo dedicado a las reacciones con tioles, discutiremos detalladamente estos resultados.

Las consideraciones más relevantes que se pueden hacer para el sistema catalítico propuesto para el complejo $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]$, son las siguientes:

1.- No ha sido posible la caracterización estructural de la especie reducida de Mo(IV), debido a que no se han obtenido monocristales adecuados para la difracción de Rayos X. Como veremos más adelante, estos parámetros estructurales son importantes para efectuar comparaciones con los datos de EXAFS correspondientes a los molibdoenzimas.

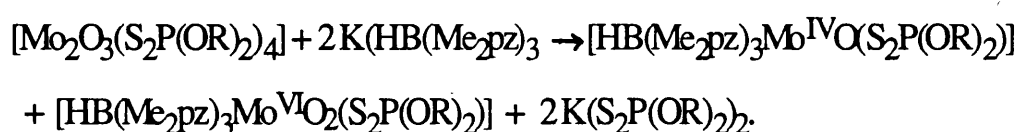
2.- Más significativo es el hecho que no se haya podido detectar la formación de ninguna especie monómera de Mo(V), la cual, resulta un intermedio estable en todos los sistemas enzimáticos estudiados. Este último aspecto ha sido justificado brevemente por *R. H. Holm*, en base a la naturaleza de los disolventes en que se han efectuado estas reacciones, que son de naturaleza no protónica y, posiblemente, no permite la estabilización de dicha especie.

No obstante, la reversibilidad de este sistema, su versatilidad frente a distintos substratos y la no formación de dímeros de Mo(V) en el curso de sus reacciones, ha permitido a este autor afirmar que estos complejos son en la actualidad los modelos de reactividad más elaborados de los enzimas de oxo-transferencia.

Complejos que contienen el ligando (3,5-dimetil-1-pirazol)borato.

Con posterioridad a estos estudios, se han publicado en la bibliografía más representativa otros trabajos que demuestran que la reactividad de este sistema no es exclusiva. Así, muy recientemente, *J. H. Enemark* y colaboradores han sintetizado y caracterizado estructuralmente los complejos $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)]$ y $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)]$ $\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3^- = (3,5\text{-dimetil-1-pirazol) borato}$ (43). El primero se obtiene mediante la reacción del ligando $\text{K}(\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3)$ con el complejo

$[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_2]$, por desplazamiento de uno de los ligandos ditiocarbamato, mientras que el segundo se obtiene mediante la reacción:



que supone la dismutación previa del dímero de Mo(V) con ligandos ditiocarbamato, dando la especie $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)]$ que es estabilizada por el ligando $\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3^-$. Es interesante mencionar que el correspondiente complejo cis-dioxo de Mo(VI), conteniendo dos moléculas de ditiocarbamato no ha sido sintetizado.

El análisis estructural mediante difracción de Rayos X indica que ambos complejos poseen una estructura octaédrica distorsionada. La diferencia estructural existente entre ellos es que, en el complejo de Mo(IV) el ligando ditiocarbamato posee un carácter bidentado, y ambos azufres están coordinados, mientras que en el complejo de Mo(VI) actúa como monodentado, con sólo un azufre coordinado. Esta diferencia posibilita la presencia de uno o dos oxígenos terminales sobre el átomo de Molibdeno.



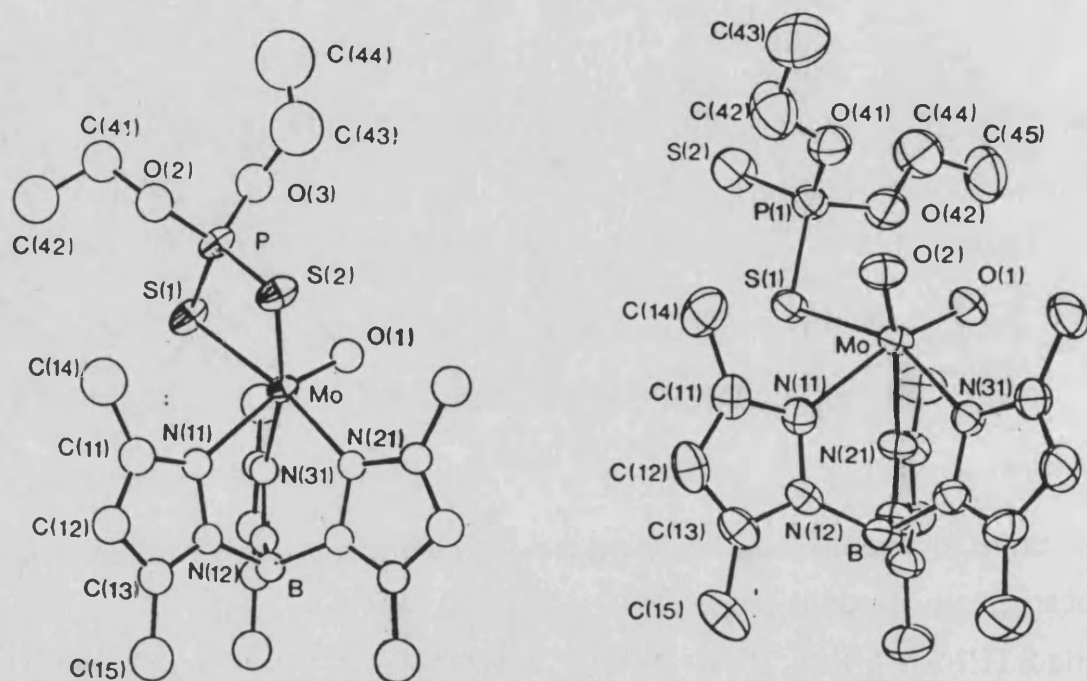
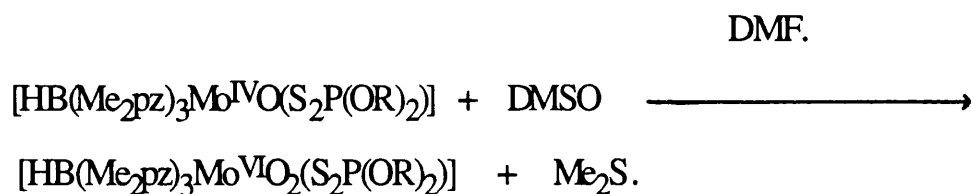
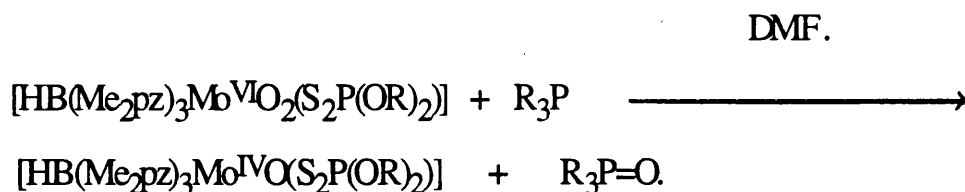


Figura 9-I. - Estructura del $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)]$ y $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)]$.

Se ha estudiado con detalle la reactividad del complejo de Mo(VI), en DMF, con fosfinas orgánicas terciarias y la del de Mo(IV) con N-óxidos(43). Ambos son interconvertibles, y no parece que den lugar en el curso de estas reacciones y en este disolvente, a la formación de dímeros de Mo(V), lo que se justifica en base al impedimento estérico que ejercen los grupos metilo situados en los anillos del grupo pirazol :



De nuevo y al igual que en el sistema estudiado por *R.H. Holm*, las dos reacciones anteriores se pueden acoplar dando un ciclo catalítico capaz de efectuar la oxidación de una fosfina con dimetilsulfóxido.

No obstante, un hecho que hay que destacar como exclusivo de este sistema, debido a la imposición que supone la coordinación del ligando $\text{HB(Me}_2\text{pz)}_3^-$ en *fac*, es la presencia de una vacante en posición *cis* al oxígeno terminal, en la especie reducida de Mo(IV). Esta vacante de coordinación es ocupada, como acabamos de describir, por un átomo de azufre del ligando ditiocarbamato, lo que estabiliza a la especie reducida de Mo(IV), situación, en cambio, que no puede darse cuando este ligando es sustituido por otro monodentado ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{SCN}^-, \text{RO}^-, \text{RS}^-$).

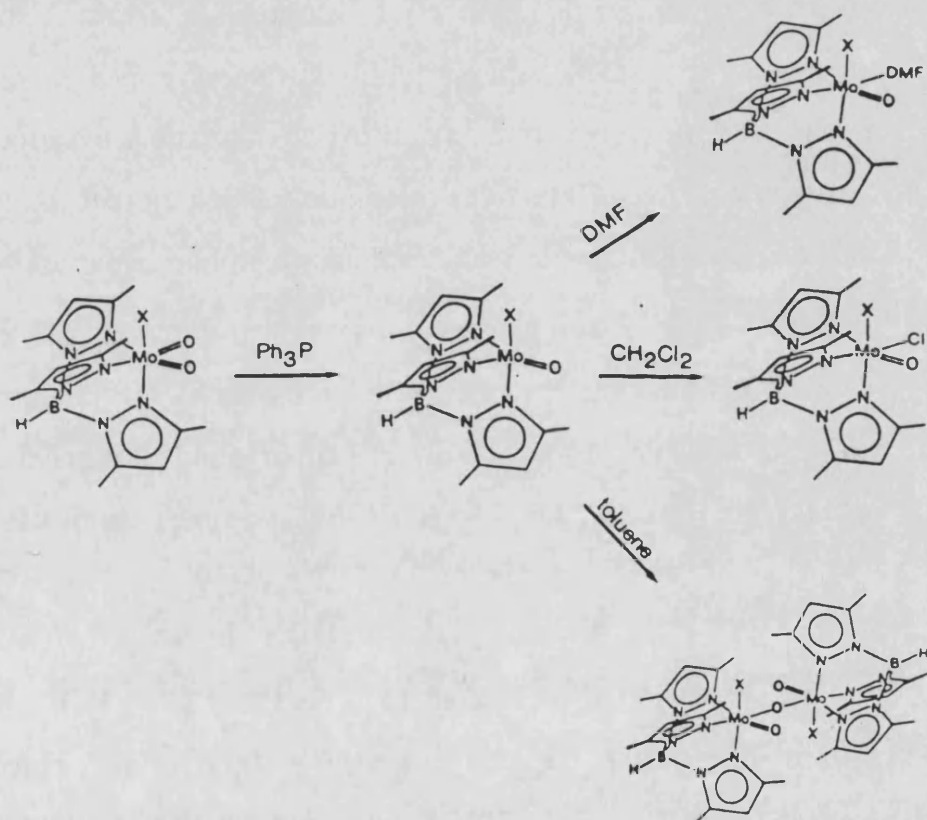
Por regla general la especie de molibdeno (IV) que resulta en una reacción de oxo transferencia de estas características, posee esta vacante en posición *trans*, donde se encuentra mucho más estabilizada debido al gran efecto *trans* que ejerce el grupo oxo-terminal (44, 45). De aquí que en este

sistema la naturaleza del complejo reducido venga determinada por el grado de estabilización que el disolvente pueda ejercer sobre esta vacante electrónica. Cuando éste es DMF, la coordinación de una molécula de disolvente en esta posición parece estabilizar a la especie de Mo(IV) resultante, y la reacción transcurre como hemos mencionado anteriormente, sin que se forme ninguna otra especie.

Por el contrario, en un disolvente no coordinante tal como el tolueno, la imposibilidad de estabilización de esta vacante, determina la interacción de esta especie monómera de Mo(IV) con una molécula del complejo inicial de Mo(VI), formándose un dímero de Mo(V) con un enlace μ -oxo. Consecuentemente, la estequiometría de la reacción pasa a ser de Mo(VI)/PR₃ = 1 , en DMF, a 1/2 en tolueno.

Por último, en CH₂Cl₂, esta especie se estabiliza mejor mediante la abstracción de un ion cloruro del disolvente, originando un complejo monómero de Mo(V) de fórmula [HB(Me₂pz)₃MoOXCl]. La estequiometría de la reacción vuelve a ser por tanto de Mo(VI)/R₃P = 1.

En el siguiente diagrama se representan los distintos productos finales que se obtienen dependiendo del disolvente utilizado.

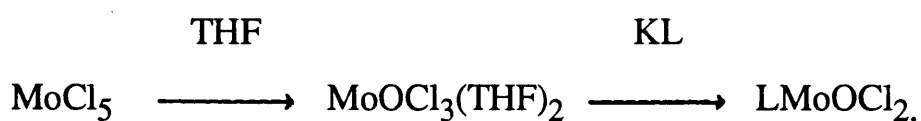
Figura 10-I. - Influencia del disolvente en la reacción con la Ph_3P .

La conclusión general que se obtiene de esta reacción entre el complejo cis-dioxo de Mo(VI) y una fosfina terciaria es de que siempre se origina la especie de Mo(IV), pero su estabilización depende marcadamente del disolvente. En disolventes no coordinantes, el ciclo catalítico se rompe debido a una interacción con el complejo inicial o con las moléculas de

disolvente, que origina una especie de Mo(V) de carácter monómero o dímero no reversible al complejo inicial.

Una situación semejante podría ser esperada cuando el ligando es el L-N(SH)₂, ya que también éste requiere una tricoordinación cis al molibdeno y la presencia de una vacante, en posición cis al grupo oxo terminal, ha sido postulada por este autor para la especie reducida. No obstante, la falta de información sobre la dependencia que hay entre el disolvente y los productos de reacción, así como el mayor efecto estérico que pueden ejercer los grupos difenilo, impide la generalización de estos resultados a ambos sistemas.

El hecho más significativo que debemos destacar también aquí, es que tampoco se detecta la formación de una especie estable de Mo(V) en equilibrio con las de Mo(VI) y Mo(IV). Su falta de estabilidad no puede ahora achacarse al medio de reacción, como sugiere *R. H. Holm*, ya que para el caso del complejo con el ligando HB(Me₂pz)₃⁻ es posible la obtención de complejos monómeros de Mo(V) de fórmula general [HB(Me₂pz)₃Mo^VOXY], conteniendo una gran variedad de ligandos.(X,Y= Cl⁻, SCN⁻, RO⁻, RS⁻) (44, 45). Para la síntesis de los mismos se parte del complejo [MoOCl₃(THF)₂], donde el átomo de molibdeno se encuentra ya en un estado de oxidación de (V), adicionando la sal potásica del ligando pirazoilborato (KL):



El complejo LMoOCl_2 se aísla después de mantener a reflujó moderado la mezcla de reacción, como un precipitado de color verde, recristalizable en diclorometano. Este complejo es indefinidamente estable al aire y en agua, y permanece como tal después de calentarse a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Los otros complejos que contienen ligandos distintos a los iones cloruro se preparan a partir de éste, mediante uno de los dos procedimientos que indicamos a continuación:



HX es el correspondiente alcohol o tiol y NaX su sal sódica. Eligiendo convenientemente la estequiometría de los reactivos y las condiciones de reacción, se pueden obtener los complejos mono y disustituídos. De nuevo estos compuestos resultan ser indefinidamente estables al aire.

La relevancia que posee la síntesis de estos compuestos se manifiesta en el hecho de que, como hemos comentado anteriormente, existen muy pocos complejos monómeros de Mo(V) bien caracterizados, lo que hace

difícil el poder relacionar empíricamente la naturaleza de los ligandos, y su disposición espacial, con las propiedades espectrales (UV-visible y R.S.E.) de los mismos. Esta relación resulta ser de máxima importancia para poder determinar los posibles entornos de coordinación del molibdeno en los enzimas.

En los trabajos más recientes, *Enemark* y colaboradores han efectuado un estudio detallado de cómo afecta la naturaleza de los ligandos X e Y a la reactividad, y a las propiedades espectrales y redox de estos complejos de Mo(V)(46). Sus resultados serán discutidos más adelante, cuando exponamos las propiedades de los complejos sintetizados por nosotros, que, como veremos, son modelos de reactividad distintos a los que aquí hemos descrito.

A continuación hemos resumido una serie de características generales de los enzimas de molibdeno, que pueden considerarse como los requisitos fundamentales que debe cumplir cualquier sistema modelo.

I-3. -CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS MODELOS.

Dejando al margen la Nitrogenasa, que posee un centro activo diferente, los restantes enzimas de molibdeno muestran unas características comunes que podemos resumir de la siguiente forma:

a) El cofactor molibdeno debe presentar una estructura mononuclear respecto al metal (47). En los enzimas nativos las formas dímeras parecen ser biológicamente irrelevantes.

b) El molibdeno oscila cíclicamente entre los estados de oxidación +6 y +4 en su reacción con los substratos (48). Sin embargo, tanto los estudios de R.S.E. (49, 50), como los de valoración redox (51, 52) indican que también es accesible el estado de oxidación +5, aunque deben descartarse las formas dinucleares, por ser R.S.E. inactivas (53, 54, 55).

c) El molibdeno se encuentra coordinado a varios átomos de azufre unidos al grupo proteínico, en número de dos o tres en el caso de la Xantina oxidasa/ deshidrogenasa, Sulfito oxidasa y Nitrato reductasa (56, 57, 58, 59).

d) Existe al menos un grupo oxo terminal unido directamente al metal; además, pueden existir grupos sulfo terminales. Estos últimos serían responsables de la reacción de los iones CN^- con la Xantina oxidasa, que implica, según *Williams* (60), la abstracción de azufre para formar iones sulfocianuro y Xantina desulfurada.



e) El número de grupos oxo terminales parece ser una característica específica que permitiría distinguir entre diferentes enzimas. Así, la Nitrato reductasa y la Sulfito oxidasa contienen un grupo MoO_2 cis-dioxo, mientras que en las formas oxidadas de las hidroxilasas parece más probable una agrupación oxo-sulfo (61); finalmente, en la Formiato deshidrogenasa existirían tres grupos oxo terminales (unidad fac-trioxo, MoO_3) (57, 62, 63). La tabla 1-I muestra los entornos de coordinación propuestos para los enzimas naturales.

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

Si tenemos en cuenta, por tanto, las características mencionadas anteriormente para los enzimas, un buen sistema modelo deberá cumplir las siguientes condiciones:

i) Los complejos elegidos como posibles modelos de los molibdoenzimas deben ser mononucleares respecto al metal, y poseer ligandos dadores semejantes a los que forman el entorno de coordinación del molibdeno en los biocatalizadores.

ii) Estas especies complejas deben poseer grupos oxo y/o sulfo terminales sobre el centro metálico.

iii) Deben ser estables e interconvertibles en sus formas oxidadas y reducidas.

iv) Deben ser capaces de llevar a cabo reacciones de oxotransferencia frente a substratos orgánicos, bien de tipo biológico, bien con substratos modelos como las organofosfinas.

v) En estas reacciones de oxotransferencia deben detectarse o aislarse, complejos de molibdeno en los mismos estados de oxidación que han sido detectados en las reacciones enzimáticas.

Los sistemas modelo estudiados hasta estos momentos, que hemos resumido en este apartado, parecen cumplir satisfactoriamente algunas de las características anteriores. Son modelos que poseen unos entornos de coordinación para el molibdeno similares al de los enzimas, siendo capaces de actuar como catalizadores en sistemas de oxidación-reducción. También se ha impedido, mediante ligandos voluminosos, la formación de especies dímeras inactivas.

En cambio, entre los inconvenientes más importantes tenemos que destacar su poca reactividad, puesto que reaccionan únicamente con fosfinas, y de forma lenta con tioles aromáticos. Debemos añadir además que estos sistemas no explican la presencia de Mo(V) monómero en los sistemas enzimáticos, ya que en ninguno de los estudiados hasta la fecha se han detectado especies monómeras reversibles en este estado de oxidación. Todos

estos inconvenientes en conjunto, parecen indicar claramente que nos encontramos aún muy lejos de un modelo satisfactorio.

I-4. -COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON LIGANDOS HIDROXI-CARBOXILICOS.

Un hecho bien establecido, es la capacidad que presenta el Mo(VI) para formar compuestos de coordinación estables con ligandos polihidroxílicos como son los polioles, poliácidos y polihidroxiácidos (64); de ahí que estos compuestos recibieran una pronta atención en la investigación acerca del comportamiento químico de este elemento.

No obstante, la caracterización de estas especies presenta gran dificultad debido a la simultaneidad de sus equilibrios de formación, con otras reacciones de condensación para dar especies policondensadas de molibdeno que no contienen ligando, lo que ha dado lugar a una literatura abundante pero con frecuencia confusa y contradictoria. En particular, la determinación inequívoca de la estequiometría y grado de condensación de las especies complejas formadas, ha sido un problema largamente debatido ante la incapacidad de los métodos tradicionales para su resolución (65, 66, 67, 68, 69).

Por otra parte, estas especies son muy difíciles de aislar en estado sólido como se desprende del hecho de que únicamente existe en la bibliografía una especie monómera de Mo(VI), conteniendo dos moléculas

del ion hidrógenomaleato coordinadas, caracterizada mediante difracción de Rayos X.

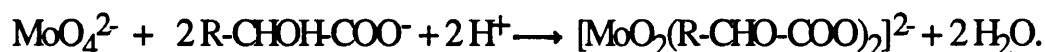
Por lo general, estas especies tienden a dimerizar cuando se disminuye el pH, originando especies con uno, dos e incluso tres enlaces μ -oxo.

Existe desde hace más de quince años una línea de investigación en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Valencia, centrada en el estudio de los equilibrios de formación e interconversión de estas especies complejas de molibdeno con ligandos polihidroxílicos. Los estudios realizados han permitido esclarecer algunas de las características estructurales, y la definición de los esquemas rectores de sus equilibrios de formación e interconversión en disolución acuosa. Podemos generalizar los resultados obtenidos para los α -hidroxiácidos indicando:

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

b) Las únicas especies estables son una especie monómera de estequiometría 1:2, metal-ligando, y dos especies dinucleares de estequiometría 2:2, citadas en orden de estabilidad creciente al disminuir el pH del medio.

c) La especie monómera 1:2, requiere dos equivalentes de protones para su formación a partir de iones molibdato y ligando con el grupo carboxilo desprotonado:



d) Los estudios en disolución de R.M.N. de ^{13}C , junto con los datos estructurales de las especies que han podido ser caracterizadas en sólido, indican que la estructura de la especie 1:2 es la de un complejo cis-dioxo, mientras que los complejos dinucleares son estables a pH más ácido con uno o dos enlaces puente μ -oxo.

Este esquema general deducido para α -hidroxiácidos parece ser válido para ligandos tioácidos, si bien éstos también pueden actuar, sobre todo a pH ácido, como reductores dando especies de Mo(V) y Mo(IV).

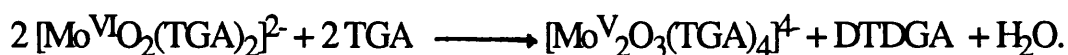
En este sentido, parece ser un hecho experimental bien establecido que la sustitución de grupos alcoholato por grupos tiolato disminuye considerablemente el potencial de reducción del complejo de Mo(VI) (más facilidad para reducirse). No es de extrañar, por tanto, el que, una vez formado el complejo conteniendo al tiol como ligando, éste reaccione con el exceso adicionado de tiol dando disulfuro y una especie compleja de molibdeno más reducida, presumiblemente un dímero de Mo(V).

La complejidad que entraña el estudio de un sistema tal como éste donde, además de las reacciones de formación de complejos de Mo(VI) con el tioácido, se pueden dar también reacciones redox con el ligando libre

originándose especies reducidas, que a su vez, también interaccionan con el complejo de partida para dar especies dímeras de Mo(V), explica el que no existan estudios detallados sobre la formación y reactividad de estos complejos.

El único estudio relevante existente se debe a *J.T. Spence* y *J.F. Martin*, quienes en 1970 publicaron un trabajo sobre las reacciones de reducción del ácido tioglicólico (70), con Mo(V) y con Mo(VI) en disolución acuosa tamponada entre pH 4'6-7'5 con un tampón de fosfato sódico.

De acuerdo con estos autores, un método estequiométrico tal como el de las razones molares indica que el molibdato sódico y el ácido tioglicólico (TGA) forman un complejo de Mo(VI) de estequiometría 1:2, metal ligando, a pH 6. Este complejo es capaz de reaccionar con el ligando libre existente en la disolución dando el disulfuro, ácido ditiodiglicólico (DTDGA), y un dímero de Mo(V) de estequiometría 2:4, $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{TGA})_4]^{4-}$, el cual es posteriormente reducido por más ligando en exceso a una especie de Mo(IV) de estructura desconocida:



La velocidad con que se produce la primera de estas dos reacciones es independiente del pH cuando éste está comprendido entre un valor de 4'60-5'50, pero decrece rápidamente por encima de este último valor. La ley de velocidades indica que la reacción es, además, de segundo orden, siendo de orden uno tanto respecto a la concentración de Mo(VI) como a la de TGA. El valor de la constante de velocidad específica a pH 5'0 es $1'258 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La segunda reacción posee una cinética de tercer orden, segundo con respecto al Mo(V) y primero en relación al TGA, siendo su velocidad esencialmente independiente del pH en el rango comprendido entre 4'60 y 7'50.

Llama la atención el hecho de que a pesar de la relevancia que tienen estos resultados, en relación con los molibdo-enzimas, no se haya realizado ningún estudio posterior que permita la caracterización de las especies complejas que se forman ni de sus reacciones con otros substratos. La única explicación que podemos dar es que en esta época no se tenía aún claro el papel que pueden desempeñar los grupos estéricamente voluminosos, sobre la cadena carbonada del ligando, para estabilizar a las especies monómeras, impidiendo sus reacciones de condensación y facilitando su obtención.

Más sorprendente aún, si cabe, es el hecho de que con anterioridad a los trabajos de *Spence*, otros estudios en disolución acuosa debidos a *Meriwether et al* (71) demostraron que este mismo ácido, el TGA, podía coordinarse al molibdeno (V), obtenido mediante reducción con ditionito sódico de los iones molibdato en medio tamponado acético-acetato, y dar una especie cuyo espectro de R.S.E. posee unos parámetros medios de g y A muy similares a los del espectro de una disolución de Xantina-oxidasa.

Fue precisamente a partir de estos resultados, cuando quedó en clara evidencia la presencia de grupos tiolato en el entorno de coordinación del molibdeno de estas enzimas pero, sorprendentemente, no se tuvo en consideración el papel que pudieran desempeñar los grupos carboxilato coordinados en los espectros de R.S.E., ni en la estabilidad de las especies complejas que forma el TGA con el Mo(V).

El hecho es que todos los estudios sobre sistemas modelos que se desarrollaron a partir de aquí pusieron énfasis, exclusivamente, en la necesidad de que el ligando contuviese átomos de azufre dadores. Los resultados que hemos comentado en el apartado anterior sobre los complejos con ligandos ditiocarbamato de *Barral et al* (11, 16) y *Enemark et al* (43) y los obtenidos por *Holm et al* (39) con el ligando L-N(SH₂), estéricamente voluminoso que contiene dos grupos tiolato y un nitrógeno dador, representan una prueba de lo anterior.

Hoy día, los estudios de EXAFS muestran que un ligando como el ditiocarbamato, que da un entorno con cuatro átomos de azufre sobre el molibdeno, no puede representar al centro activo del enzima, ya que éste posee como máximo dos o tres azufres en su forma oxidada, y dos o tres en su forma reducida. Además, la distancia Mo-S de 2'33-2'54 Å en el centro activo y la presencia de dos grupos tiolato en la molibdopterina, descartan la posibilidad de coordinación mediante grupos ditiocarbamato.

La existencia de una coordinación mediante un nitrógeno es mucho más difícil de confirmar. Desgraciadamente, la técnica de EXAFS no detecta fácilmente a los enlaces Mo-N cuando existen además enlaces Mo-S, y tampoco distingue entre enlaces Mo-N y Mo-O. Las distancias Mo-N(O) de EXAFS poseen un valor comprendido entre 1'90 y 2'12 Å.

Lo que es evidente, a partir de los estudios realizados con ligandos ditiocarbamato o aminotioles, es que no se observa ninguna estabilización de la especie intermedia de Mo(V), y que su baja solubilidad no permite trabajar en disolventes polares ni en agua.

Por el contrario los ligandos tiocarboxílicos como el ácido tioglicólico forman especies aniónicas mucho más solubles en disolventes polares y en agua, pudiéndose reducir a especies de Mo(V) activas al R.S.E., capaces de dimerizar debido a que no poseen ligandos estéricamente voluminosos. Este comportamiento está mucho más cercano al de los enzimas de molibdeno del tipo hidroxilasa.

La falta de datos estructurales, de reactividad y propiedades redox que existe en la bibliografía sobre este tipo de compuestos, ha motivado la realización del presente estudio, cuyos objetivos generales pasamos a detallar.

I-5. -OBJETIVOS GENERALES DE ESTE TRABAJO.

Las consideraciones que acabamos de exponer sobre la importancia que pueden tener los complejos de molibdeno con ligandos tiocarboxílicos, como sistemas modelo capaces de mimetizar la acción química de cierto grupo de enzimas conocidos como hidroxilasas o enzimas de "oxo-transferencia", nos ha motivado a desarrollar el siguiente estudio sistemático de los mismos.

a) Obtención de un ligando que posea un grupo α -mercaptoácido, que contenga además grupos estéricamente voluminosos, que dificulten la formación de especies dimeras μ -oxo de Mo(V). El ligando elegido ha sido el ácido tiobencílico (2,2-difenil-2-mercaptoacético), el cual posee un grupo gem-difenilo en el carbono α al carboxilo. Este ácido no es comercial, y no existe en la bibliografía ningún trabajo sobre los complejos que forma el molibdeno con este ligando.

b) El aislamiento y posterior caracterización estructural, espectroscópica (R.M.N., UV-visible, I.R.), y electroquímica del complejo de Molibdeno (VI) con este ligando. No existe en la bibliografía ningún complejo monómero de Mo(VI) con ligandos derivados del ácido tioglicólico caracterizado de esta forma.

c) Estudio de la reactividad del complejo de Mo(VI) frente a substratos de interés bioquímico como son los tioles. Aunque existe algún precedente bibliográfico sobre la reactividad del complejo formado con el ácido tioglicólico, no cabe duda que las características de nuestro ligando deben afectar su reactividad, debido a que la formación de especies dimeras de Mo(V) está minimizada por impedimento estérico. El presente estudio incluye la deducción de las leyes de velocidad, su dependencia con el pH, y una propuesta acerca del mecanismo de reacción más probable. Los resultados serán analizados en base a la efectividad para promover la oxidación de tioles a disulfuros, y se compararán con los datos existentes en la bibliografía para otros sistemas capaces de efectuar esta reacción.

d) Aislamiento y caracterización estructural de los complejos reducidos productos de esta reacción. Expondremos el correspondiente estudio espectroscópico y electroquímico de estas especies, siendo la primera vez que se aislan y caracterizan complejos reducidos de Mo(V) y Mo(IV).

e) Estudio de las reacciones de oxidación de los complejos reducidos, con substratos oxidantes capaces de revertir los complejos de Mo(IV) y Mo(V) al complejo de partida, y hacer que el complejo de Mo(VI) actúe cíclicamente y de forma catalítica.

f) Estudio de la influencia que ejercen los grupos carboxilo coordinados sobre las propiedades estructurales de todas estas especies complejas.

g) Estudio y discusión comparativa de la relevancia de los datos estructurales, espectroscópicos, y potenciales redox de todas las especies caracterizadas, con los enzimas conocidos de molibdeno.

PARTE EXPERIMENTAL Y
DISCUSION DE RESULTADOS.

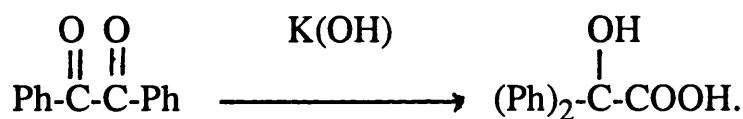
II -OBTENCION DEL ACIDO

2.2-DIFENIL-2-MERCAPTOACETICO.

Los tioles suelen obtenerse habitualmente, según los métodos descritos en la bibliografía, a partir de los correspondientes halogenuros, mediante una sustitución nucleofílica SN^2 . Ahora bien, para aquellos casos en los cuales los derivados halogenados no son fácilmente accesibles, bien sea por tratarse de productos no comerciales o bien porque su obtención es complicada y/o con bajo rendimiento, se han descrito algunos métodos eficaces para realizar esta transformación, como el método de *Mitsunobu* (187), convenientemente adaptado por *Volante* (186).

Este método se ha revelado eficaz para hidroxilos sobre cadenas alquílicas poco funcionalizadas, o suficientemente alejados de los restantes grupos funcionales, sin embargo no resulta tan eficaz en el caso de α -hidroxiácidos (188).

En nuestro caso el ácido tiobencílico se ha obtenido a partir del ácido bencílico, por transformación del grupo hidroxilo en el correspondiente tiol. La elección de este ácido como producto de partida se ha hecho en función de que es un producto comercial que, además, se puede obtener de forma sencilla mediante una reacción de transposición bencílica, calentando a reflujo bencilo en una disolución acuosa de KOH.



A continuación resumimos los datos espectroscópicos del ácido bencílico, puesto que es interesante tenerlos en cuenta para poderlos comparar con los del ácido tiobencílico: *I.R. max. cm⁻¹*: 3380 (OH), 3100-2500 (CO₂H), 1710 (C=O), 1240-1040 (C-O ácido), 1170 (C-O alcohol), 760, 690. *R.M.N. ¹H ∂ (MeOD, ppm)*= 7'23-7'29 (m, 10H, 2Ph-), 8'09 (s, 2H, OH y CO₂H). *R.M.N. ¹³C ∂ (MeOD, ppm)*= 176 (C=O), 127'3, 127'7, 144'0 (2Ph-), 80'5 (C cuaternario, C-OH).

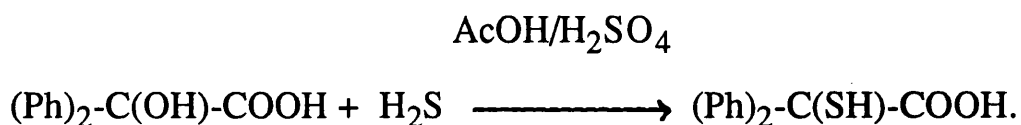
Aunque es bien conocido que el grupo hidroxilo es un mal grupo saliente, en medios fuertemente ácidos se produce la eliminación de una molécula de agua. Este método resulta particularmente útil en nuestro caso, dado que partimos de un alcohol terciario cuya eliminación conduciría a un carbocatión estabilizado por resonancia.

Este método se ha descrito en la bibliografía utilizando fenilisotiocianato como agente nucleofílico (74, 75, 76, 77, 78, 79), y aunque finalmente éste ha sido el método standard elegido (B), el largo proceso de formación del isotiocianato intermedio así como la posterior hidrólisis de éste, nos llevaron a intentar un nuevo método de síntesis que denominamos MÉTODO (A).

En este método se ha generado en primer lugar el carbocatión a partir del ácido bencílico, por eliminación de agua en medio de ácido sulfúrico.

Para ello se trató una disolución de ácido bencílico en acético, con H_2SO_4 , generándose de esta forma el carbocatión $\text{Ph}_2\text{C}^+\text{CO}_2\text{H}$, que puede reconocerse por su color amarillo.

A esta mezcla de reacción, se le burbujea una corriente de H_2S .



Este método requiere algún comentario detallado puesto que, aunque resulta bastante eficaz, requiere cuidar delicadamente todas las condiciones de reacción, ya que de lo contrario no siempre se reproducen los rendimientos.

a) Control de la temperatura de reacción. Temperaturas superiores a $65\text{ }^\circ\text{C}$ disminuyen drásticamente el rendimiento, apareciendo productos colaterales que impurifican considerablemente el producto final de reacción, el ácido 2,2-difenil-2-mercaptoacético, apareciendo bastante disulfuro.

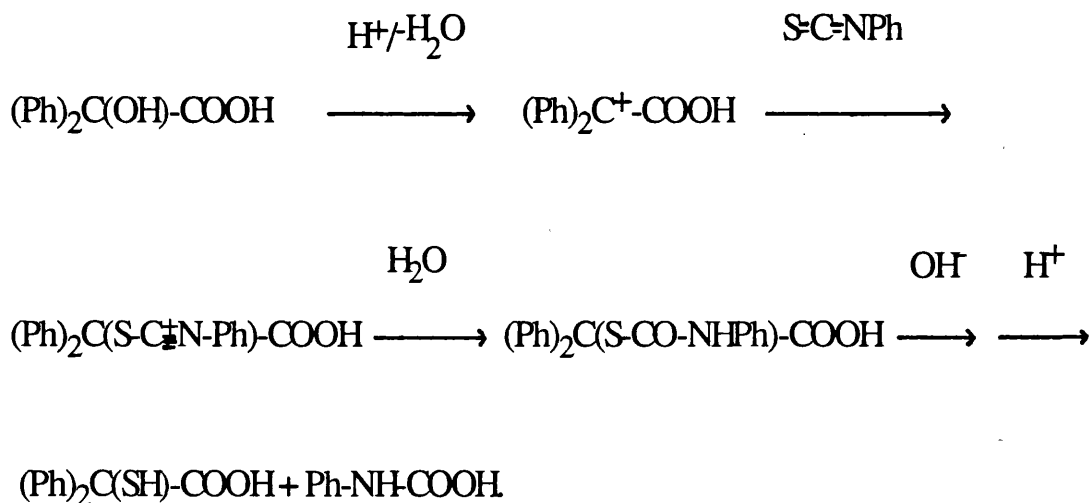
b) Control del tiempo de reacción. Tiempos inferiores a 7 horas de reacción dan lugar a bajos rendimientos. Aunque no hemos podido determinar con exactitud el tiempo más adecuado, si hemos establecido un margen entre 7 y 10 horas, en el cual los rendimientos son bastante aceptables.

c) Control del burbujeo de H_2S . Es una variable aparentemente inocua, pero que se ha revelado importante, ya que cuando el burbujeo no es

regular se obtiene el producto principal altamente impurificado por polisulfuros. Por otro lado si consideramos el largo tiempo que requiere la reacción, podrá comprenderse la dificultad que entraña dicho control. Un burbujeo regular favorece una atmósfera de H₂S exenta de humedad, condición muy importante si consideramos la elevada humedad ambiente de Valencia.

Otra forma de obtener el grupo mercapto es utilizando el fenilisotiocianato como reactivo (MÉTODO (B)), aprovechando la estabilidad del carbocatión terciario resultante de la deshidratación del ácido bencílico.

Transformaremos de esta forma el grupo alcohol en un grupo fácil de hidrolizar, como es el tiocarbamato, realizándose, posteriormente, la hidrólisis en medio débilmente básico, para evitar la obtención del alcohol de partida.



Este método, a pesar de las dificultades anteriormente mencionadas, fué el elegido finalmente como método standard, dado que es más reproducible, y la purificación del producto final es más sencilla y eficaz.

METODO (A).

En un matraz provisto de refrigerante y agitación magnética, se introdujeron 0'5 gr. de ácido bencílico (2'2 mmoles) disueltos en 20 ml. de ácido acético, añadiéndose gota a gota 0'5 ml. de H_2SO_4 concentrado. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C, burbujeándose una corriente de H_2S durante un tiempo que osciló entre 7 y 24 horas, mientras se mantenía la temperatura constante. A continuación la mezcla se vertió sobre 20 gr. de hielo picado, y se extrajo con CH_2Cl_2 . Cuando se eliminó el disolvente se obtuvo un sólido blanco-amarillento, cuya cromatografía de capa fina presentó tres señales. Una de ellas se eliminó lavando con CS_2 , mientras que los otros dos productos se separaron por cristalización fraccionada de CH_2Cl_2 / Hexano.

El producto (I) presentó un p.f.= 204-205 °C, resultando mayoritario para tiempos de reacción largos y temperaturas superiores a 60 °C, el producto (II) de p.f.= 147-149 °C se identificó como ácido tiobencílico, y era mayoritario con tiempos de reacción máximos de 8 horas, y temperaturas entre 50 y 60 °C.

Las características espectroscópicas del ácido tiobencílico las discutiremos al describir el METODO (B) puesto que, como veremos, se obtiene de forma pura y con mucho mejor rendimiento.

El producto con mayor R.f. se identificó como azufre elemental, el cual fue fácilmente eliminado de la mezcla de reacción lavando con CS_2 , y que aparece a causa de la oxidación del H_2S por el H_2SO_4 concentrado. El compuesto (I) de punto de fusión 204-205 °C, es mayoritario con tiempos de reacción prolongados y en condiciones de reflujo, resultando un sólido blanco cuya característica más importante fue su poca solubilidad.

Este compuesto se identificó como el disulfuro del ácido tiobencílico ((Ph)₂C(COOH)S-S(COOH)C(Ph)₂) en base a sus datos espectroscópicos. La asignación de las bandas más importantes del espectro de I.R. de este compuesto son: 3200-2500 cm⁻¹ (CO₂H); 1705-1695 (C=O de ácido); 1500-1400 (aromáticos); 1270 (C-O de ácido). La banda C=O, situada alrededor de 1700 cm⁻¹ da la impresión de estar desdoblada, lo que indica la existencia de dos grupos ácidos en la molécula. Las señales correspondientes al R.M.N. de ¹³C e ¹H δ (D₂O, ppm) son las siguientes: 77'06 (C-S); 128'85, 128'99, 130'28, (20 C-aromáticos); 138'02 (4 C-aromáticos cuaternarios); 173'67 (C=O). ¹H, 4'61 (H₂O); 7'2-7'3 (m, 20 H aromáticos).

METODO (B).

En un matraz provisto con un baño refrigerante de hielo y agitación magnética, se introdujeron 22'8 gr. de ácido bencílico (0'1 moles) disueltos en 20 ml. de ácido acético, añadiéndose 14'9 ml. de isotiocianato de fenilo (0'125 moles), y manteniéndose la temperatura de la mezcla a 0 °C y con agitación.

Se añadieron a continuación 10 ml. de H₂SO₄ concentrado gota a gota, manteniéndose la disolución entre 0 y 5 °C durante 3 horas, dejándose posteriormente 20 horas a temperatura ambiente y con agitación. Luego se añadió a la mezcla de reacción 20 gr. de hielo picado, precipitando un sólido blanco cristalino que se filtró y recristalizó de metanol-agua. Se obtuvieron de esta forma 34'23 gr. (94'3 %) de un sólido de p.f.=138-139 °C, y cuyas

características espectroscópicas coinciden con las del S-difenilcarboximetil-N-feniltiocarbamato.

I.R. max. cm^{-1} : 3280, 3060, 1730, 1695, 1580, 1450, 1365, 1150, 900, 750, 690. R.M.N. de 1H δ (DMSO- d_6 , ppm): 7'25-7'50 (16H, m, 15 H aromáticos y 1H de NH); 10'47 (1H, s, CO_2H). R.M.N. de ^{13}C δ (DMSO- d_6 , ppm) 67'25 (C-S); 119'14 (2C-aromáticos de carbamato superpuestos); 123'69 (C-aromático de carbamato); 127'32, 127'86, 129'18, 130'03 (12 C-aromáticos superpuestos); 138'88 (C-cuaternario de carbamato); 141'19 (2 C-aromáticos cuaternarios superpuestos); 167'37 (C=O de carbamato); 171'46 (C=O de CO_2H).

Las asignación de las bandas más importantes del espectro de I.R. son: 3280 cm^{-1} (NH); 1730 cm^{-1} (C=O, tiocarbamato); 1695 cm^{-1} (C=O, de ácido); 1600-1500 cm^{-1} (aromáticos). Podemos destacar de este espectro la desaparición de la banda a 3400 cm^{-1} perteneciente a un OH terciario del ácido bencílico, lo que es indicativo de que éste ha reaccionado, apreciándose una nueva banda a 3280 cm^{-1} asignable a un grupo NH, como cabía esperar, perteneciente al carbamato.

Del R.M.N. de 1H podemos destacar la presencia de 16 protones en la zona aromática, lo que nos hace pensar que se encuentra incluido el grupo NH, observándose también a 10'47 ppm la presencia del H del grupo ácido.

En el R.M.N. de ^{13}C se aprecia claramente la existencia del carbamato en las señales de los carbonos a 119'14 y 123'69 ppm, que son debidas a la presencia del NH que los desplaza a valores bajos de δ ; así como la existencia de un carbonilo típico de carbamatos a 163'37 ppm. También podemos apreciar a 67'25 ppm la existencia de una señal de C-S.

La hidrólisis del S-difenilcarboximetil-N-feniltiocarbamato, realizada a reflujo durante 30 minutos con una disolución acuosa de KOH al 1%, y su posterior acidificación con HCl concentrado, condujo a la obtención de un sólido blanco. Este sólido se filtró y recrystalizó de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$, obteniéndose con un rendimiento de un 92'1 % unos cristales de p.f.= 147-149 °C, y cuyos datos espectroscópicos (Figura 1-2-3-II) son los esperados para el ácido tiobencílico.

Figura 1-II. - Espectro de R.M.N. de ^{13}C del 2,2-difenil-2-mercaptoacético.

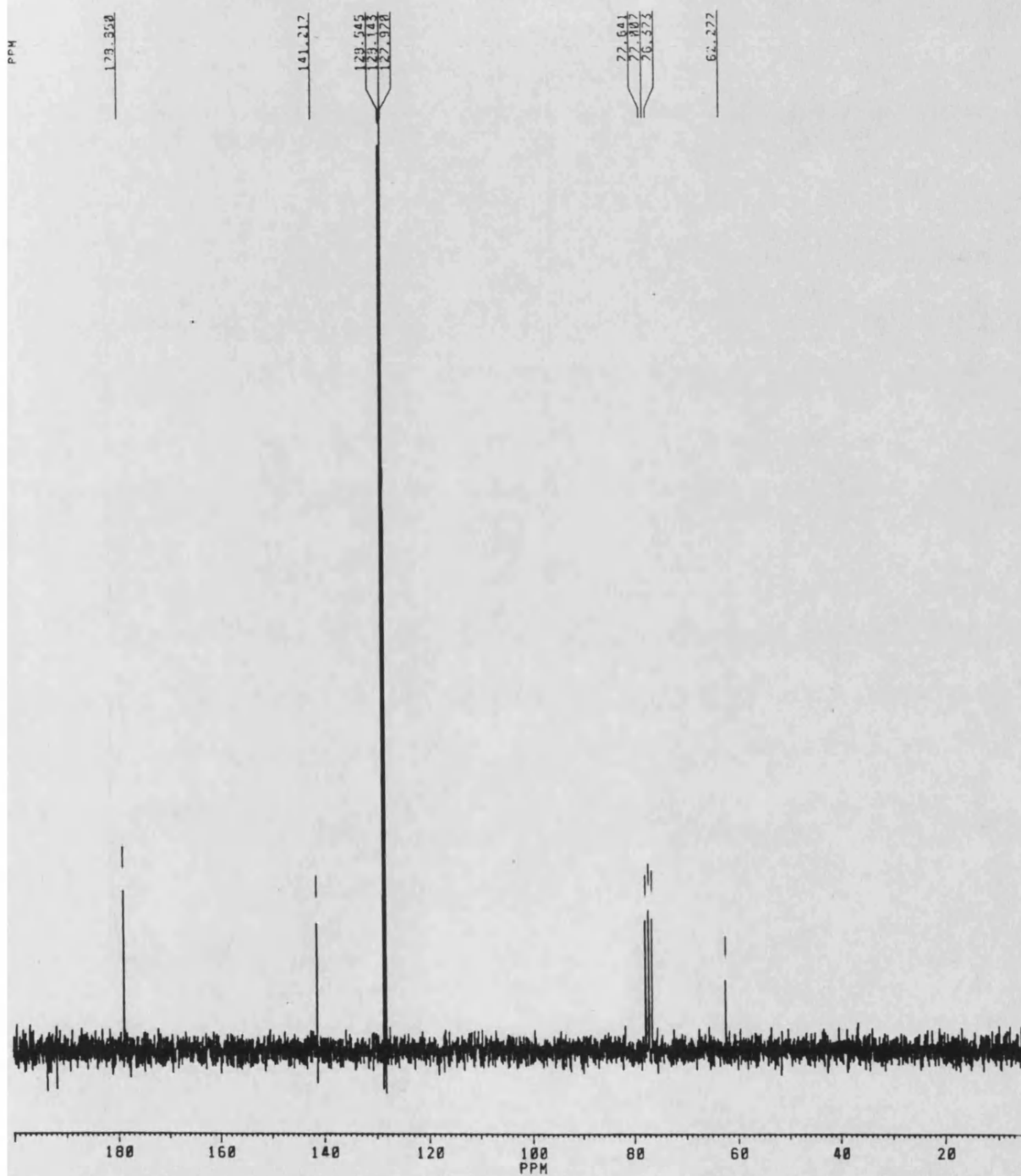


Figura 2-II. - Espectro de R.M.N. de ^1H del 2,2-difenil-2-mercaptoacético.

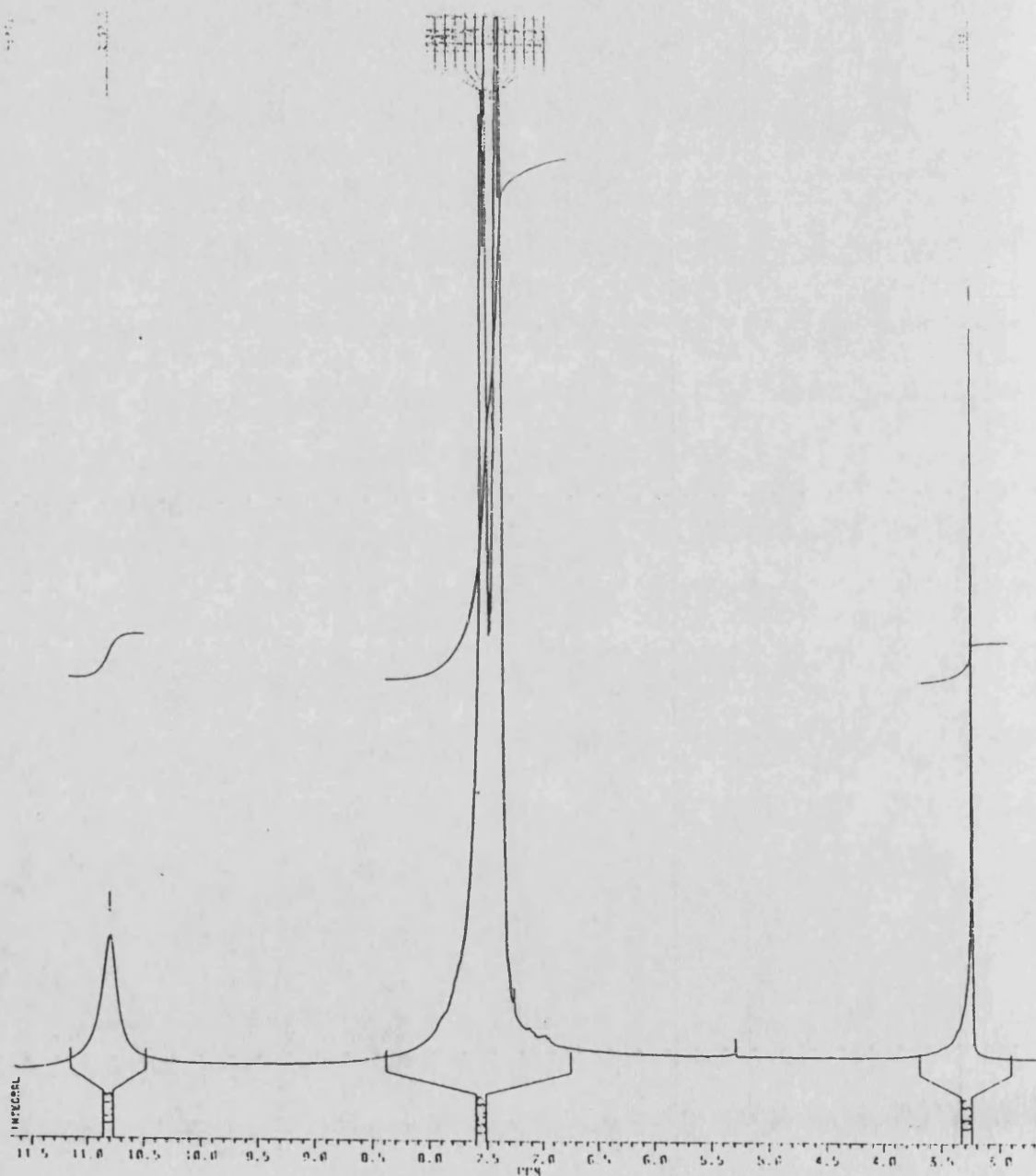
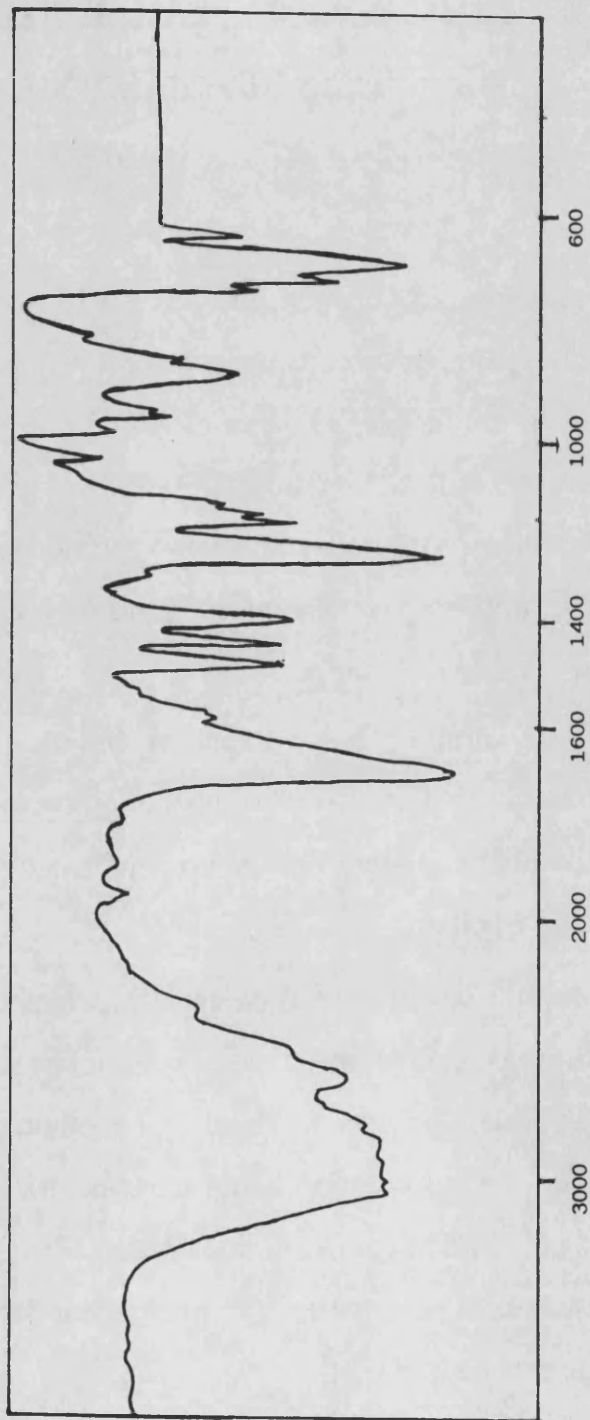


Figura 3-II. - Espectro de I.R. del 2,2-difenil-2-mercaptoacético.



III.-SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS
DIANIONICOS DIBENCILATO Y DTIOBENCILATO
CIS-DIOXOMOLIBDATO (VI).

La gran versatilidad química que posee el molibdeno en todos sus estados de oxidación, justifica sobradamente la síntesis previa del complejo cis-dioxo dibencilato de molibdeno (VI), con el fin de comprobar que el efecto estérico de los anillos fenilo del ligando, no impide el que puedan existir dos moléculas de bencilato coordinadas al mismo átomo de molibdeno, el cual posee además dos grupos oxo terminales en la única posición relativa estable, que es la cis.

Para la obtención de estas especies hemos seguido el método anteriormente comentado para otros α -hidroxiácidos, consistente en hacer reaccionar un equivalente de iones molibdato con dos equivalentes de ligando (ácido bencílico o tiobencílico).

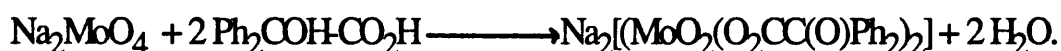
En relación con la estabilidad de estas especies con el pH, debemos indicar que un estudio potenciométrico indica que ambas se disocian totalmente a pH básico ($\text{pH} > 8.5$) dando iones molibdato y bencilato o tiobencilato. A pH ácido, la especie derivada del ácido bencílico muestra un amplio rango de estabilidad ($8.5 < \text{pH} < 2.5$) debido sin duda a que ahora los grupos fenilo si que impiden estéricamente su dimerización, mediante la formación de un enlace μ -oxo entre dos átomos de Mo(VI):



Consecuentemente esta propiedad permite la obtención del complejo cis-dioxo de Mo(VI) con un alto rendimiento y pureza, sin necesidad de controlar el pH de la disolución que depende, lógicamente, del orden y velocidad de adición de los reactivos y de la relación $\text{MoO}_4^{2-}/(\text{Ph})_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ existentes en la misma.

La ventaja de esta propiedad estructural no se puede aprovechar para la síntesis de la especie derivada del ácido tiobencílico, dado que a pH ácido muestra signos evidentes de descomposición. Este hecho es debido, como estudiaremos más adelante, a una reacción de oxidación-reducción con el ligando libre presente en la disolución. Es por ello que la síntesis de esta especie requiere un estricto control del pH, así como una adición de los reactivos mucho más cuidadosa y controlada.

III-1. -OBTENCION DEL COMPLEJO $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph}_2)_2]$.



En un matraz provisto de agitación magnética y placa calefactora se introdujo 1 gr. de ácido bencílico (4'38 mmoles), que se disolvió en 120 ml. de agua caliente. Cuando estuvo todo disuelto se añadieron 528 mgr. de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2'18 mmoles de molibdato sódico), previamente disueltos en el mínimo volumen de agua. La mezcla anterior se agitó manteniéndose la calefacción durante 30 minutos, y se dejó enfriar a temperatura ambiente para comprobar que la reacción había concluido (el ligando libre precipita en agua fría).

Una vez fría la disolución se evaporó a sequedad, obteniéndose un sólido blanco soluble en agua y en metanol. Su recristalización se efectuó disolviendo el sólido en la mínima cantidad posible de metanol y añadiendo CH_2Cl_2 , lo que origina cristales blancos en forma de agujas, que se descomponen al calentar para determinar su punto de fusión. Dicho compuesto mostró las siguientes características espectroscópicas.

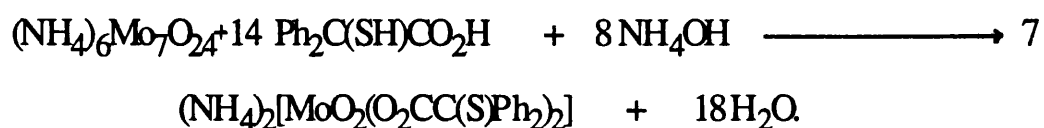
I.R. max. cm^{-1} : 3590, 3400-2500, 1630, 1590, 1490, 1340, 1050, 900, 790, 700. R.M.N. de ^{13}C δ (MeOD / MeOH, ppm): 96'60 (C-O); 129'62, 130'10, 130'30, 130'50, 130'60 (C-aromáticos); 143'75, 146'37 (C-aromáticos cuaternarios); 185'87 (C=O).

El espectro de I.R. muestra a 3400-2500 cm^{-1} la banda asignable al grupo (COO^-); a 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); a 1590 cm^{-1} (C- aromáticos); a 1340 y 1050 cm^{-1} (C-O de ácido); a 900 cm^{-1} ($\text{Mo}=\text{O}_t$); y a 790-700 cm^{-1} (C- aromáticos monosustituídos). Podemos destacar como muy relevante la banda a 900 cm^{-1} , cuyo desdoblamiento es claramente indicativo de una agrupación cis-dioxo, que es típica del enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$, lo que es una evidencia de que se ha formado el complejo. También es de destacar el descenso de la banda $\text{C}=\text{O}$ si se compara con la del ligando libre, desde 1730 cm^{-1} hasta 1630 cm^{-1} , debido a la coordinación asimétrica del carboxilato en el producto obtenido.

Si comparamos el espectro de R.M.N. de ^{13}C del complejo con el del ácido bencílico libre, lo más significativo que podemos destacar es la aparición de dos señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de los anillos aromáticos, indicando que al coordinarse el ácido bencílico al molibdeno los dos grupos fenilo dejan de ser magnéticamente equivalentes. También es de destacar el considerable desplazamiento de las señales correspondientes a los carbonos carboxílicos y alcohólicos, hacia campos bajos, característico de una coordinación de estos grupos al molibdeno. Así, la señal de carbono que soporta el grupo OH del ligando pasa de 80'45 a 96'60 ppm, mientras que la del carboxilo pasa de 185 a 190 ppm.

El hecho de que estas dos últimas señales aparezcan como singletes y no como un doblete, indica un grado de simetría apreciable en esta especie, que hace que ambas moléculas de ligando sean magnéticamente equivalentes.

III-2. - OBTENCION DEL COMPLEJO (NH₄)₂·[MoO₂(O₂CC(S)PH₂)₂].



En un matraz provisto de agitación magnética y placa calefactora se introdujeron 7'35 gr. (30 mmoles) de ácido tiobencílico, disolviéndose en 50 ml. de MeOH. A continuación se pesaron 2'65 gr. (2'1 mmoles) de paramolibdato amónico y se disolvieron en 10 ml. de agua, calentándose un poco para contribuir a su disolución. Una vez disueltos, se añadieron 150 ml. de MeOH (enturbiándose un poco la disolución), y a ésta se le añadió lentamente el ligando disuelto en MeOH; (se hace con agitación y a temperatura ambiente, utilizando un cuentagotas de forma que la adición dure unas 4 horas aproximadamente) alternando la adición del ligando con la del amoníaco (3 ml de NH₄OH concentrado en 10 ml de MeOH, 0'017 moles, 2'9 gr. del 20 %). El pH a lo largo de la reacción debe mantenerse 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 gr. (73'7 %) de un sólido de color amarillo-naranja, cuyo punto de fusión fue imposible de

determinar puesto que sufría descomposición al calentar. Los espectros de I.R., R.M.N. de ^1H y ^{13}C , para este compuesto se muestran a continuación.

Figura 1-III. - Espectro de R.M.N. de ^{13}C para el $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.

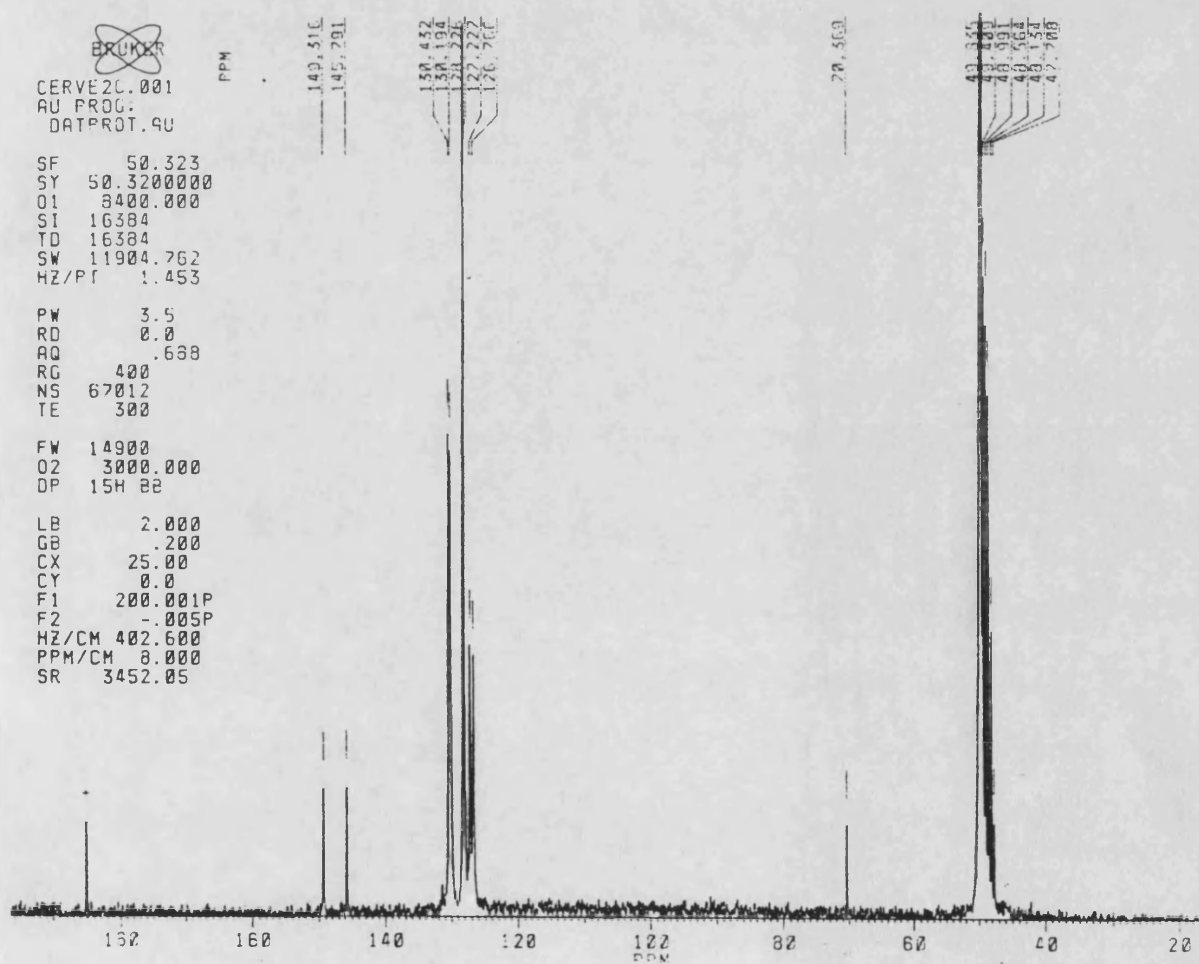


Figura 2-III. - Espectro de R.M.N. de ^1H para el $(\text{NH}_4)_2 [\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{SPh}_2)_2)]$.

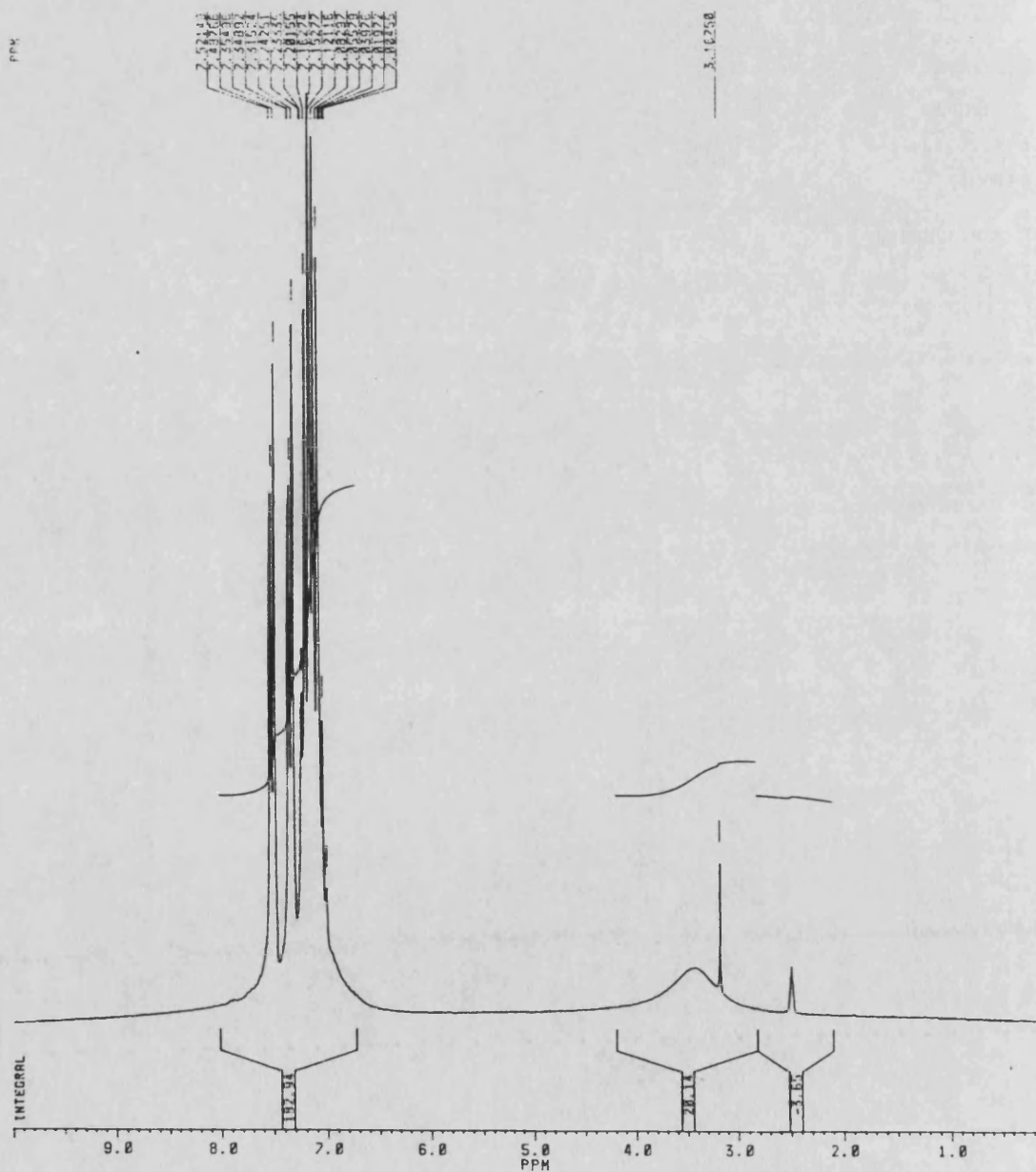
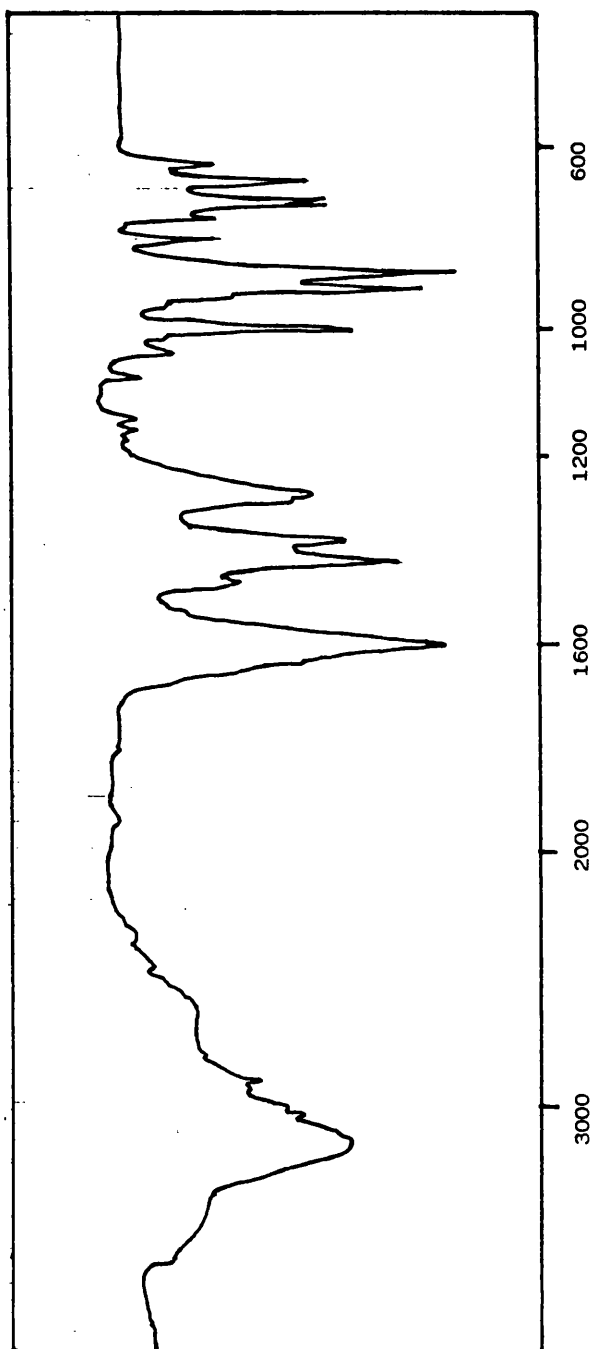


Figura 3-III. - Espectro de I.R. para el $(\text{NH}_4)_2 [\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.



En el espectro de I.R. las bandas más importantes las podemos asignar como: a $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ (COO^-); a 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, de ácido); a 910 y 870 cm^{-1} ($\text{Mo}=\text{O}_t$); y a 750 y 700 cm^{-1} (aromático monosustituido). Podemos destacar de entre estas bandas las de 900 y 850 cm^{-1} , típicas del enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ en una agrupación cis-dioxo, así como el desplazamiento de 1695 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} sufrido por la banda de $\text{C}=\text{O}$ del ácido tiobencílico, a causa de la coordinación.

Del R.M.N. de ^{13}C δ (MeOD /MeOH, ppm) podemos destacar los picos siguientes: $70'36$ (C-S); $126'76$, $127'22$, $128'23$, $130'19$, $130'43$ (C-aromáticos); $145'79$, $149'31$ (C-aromáticos cuaternarios); $185'07$ ($\text{C}=\text{O}$). Lo más importante de este espectro es el desplazamiento que han sufrido las señales de C-S y $\text{C}=\text{O}$ del ácido tiobencílico, que han pasado de $62'25$ y $178'88$ ppm., a $70'36$ y $185'01$ ppm. respectivamente. Estos resultados indican claramente la coordinación del ligando al molibdeno a través de los grupos tiol y carboxílico.

Siguiendo el mismo método descrito para la obtención del $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, pero adicionando hidróxido de tetrabutilamonio ($\text{HON}(\text{Bu})_4$) al 20 % en agua en vez de NH_4OH como en el caso anterior, se obtuvo el complejo $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, sólido de color amarillo, y que mostró los siguientes espectros:

Figura 4-III. -Espectro de R.M.N. de ^{13}C del complejo $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.

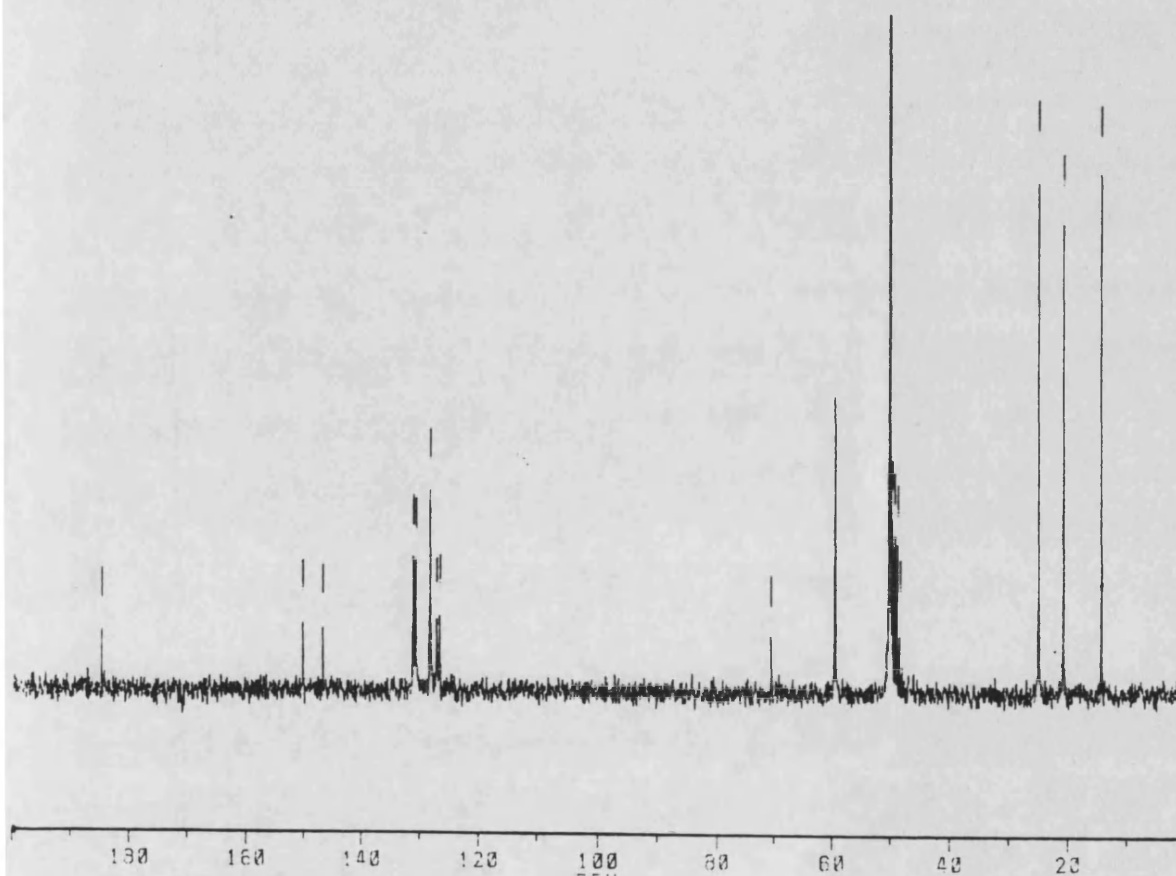
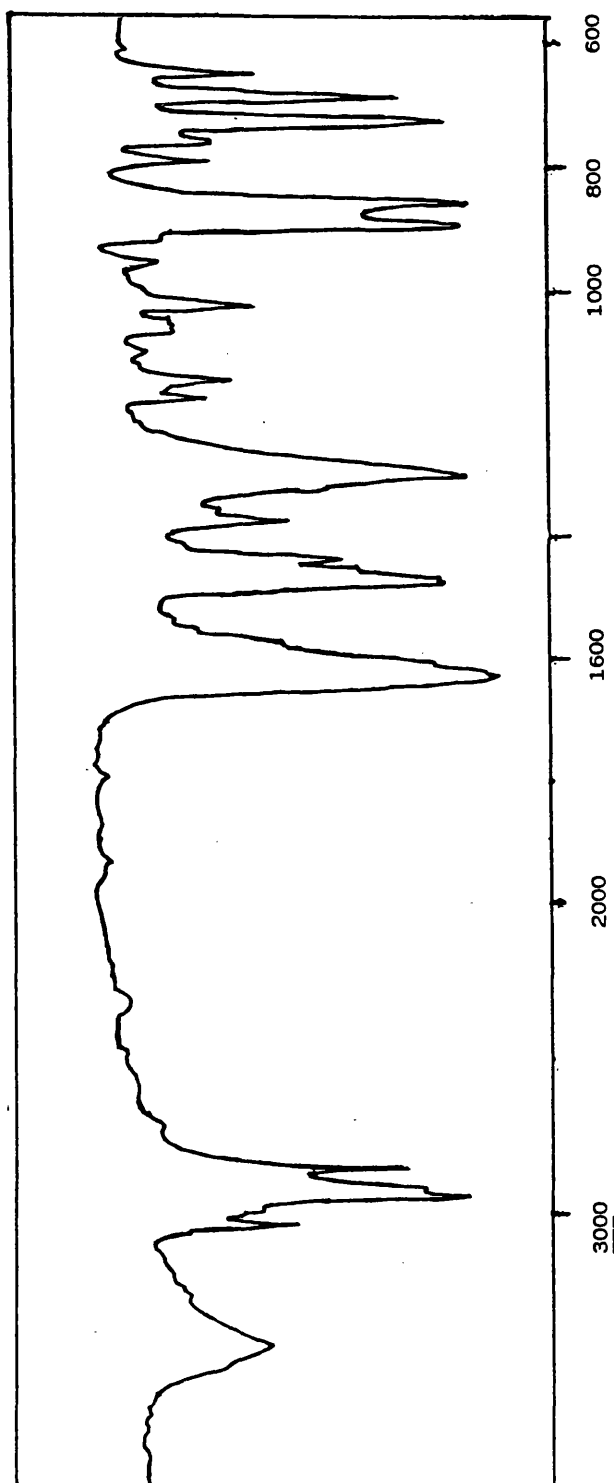


Figura 6-III. -Espectros de I.R. para el complejo $(N(Bu)_4)_2[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]$.



La formación del complejo queda confirmada si tenemos en cuenta las bandas a 900 y 860 cm^{-1} del espectro de I.R., que son típicas de un enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$, así como el desplazamiento que sufre la banda del carboxilo ($\text{C}=\text{O}$), pasando de 1695 cm^{-1} en el ácido tiobencílico a 1625 cm^{-1} en el complejo de Mo(VI) . Del R.M.N. de ^{13}C podemos destacar, entre otras señales, las correspondientes a los carbonos cuaternarios (C-S , COO), que han pasado de 62'25 y 178'90 ppm, en el ligando libre, a 70'33 y 184'57 ppm en esta especie, lo que indica la existencia de una coordinación con el molibdeno a través de los grupos carboxilo y tiol.

La presencia del tetrabutilamonio como catión, se pone de evidencia tanto en el espectro de I.R. como en el R.M.N. de ^{13}C e ^1H , en donde se observan las señales correspondientes a la cadena alquílica. La integral de las señales del espectro de R.M.N. de ^1H nos muestra que por cada mol de ligando existe una mol de tetrabutilamonio.

El cambio del catión amonio por el de tetrabutilamonio, confiere al complejo propiedades diferentes, tanto en solubilidad como en reactividad. Este hecho tendrá una gran importancia cuando estudiemos la reactividad de estos complejos, como comentaremos en ese capítulo.

III-3. -ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL COMPLEJO $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2[(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2].2\text{H}_2\text{O}$.

La evaporación lenta a baja temperatura de una disolución diluida de la sal compleja en metanol, nos permitió aislar cristales prismáticos amarillo-naranja de características adecuadas para la difracción de Rayos X. El procedimiento experimental mediante el que se resolvió la estructura cristalina de este complejo se detalla en el APENDICE -1-, mientras que en este apartado vamos a comentar los rasgos estructurales más importantes.

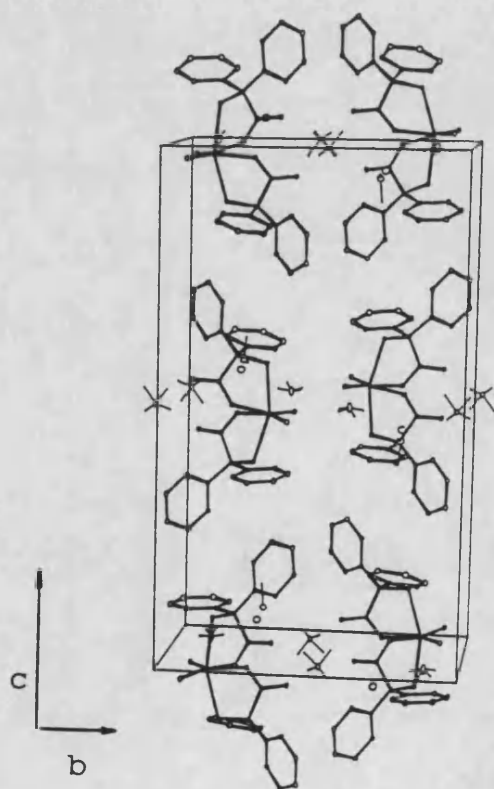


Figura 7-III. - Representación de la celda unidad para el complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2[(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2].2\text{H}_2\text{O}$.

En la figura 7-III se muestra la representación estereoscópica de la celda unidad monoclinica, cuyas dimensiones son $a = 8'190$, $b = 14'367$, $c = 24'816$ Å y $\beta = 92'490$. Cada celda incluye cuatro unidades moleculares, y tanto los cationes amonio como el agua de cristalización (de la que se contabilizan dos moléculas por anión complejo) están uniformemente distribuidos.

La disposición de los átomos en el anión complejo se muestran en la figura 8-III, y en la tabla 1-III se han seleccionado las distancias y ángulos más representativos (un listado completo se ha incluido en el APÉNDICE 1).

Figura 8-III. - Estructura del complejo $[\text{MoO}_2[(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$.

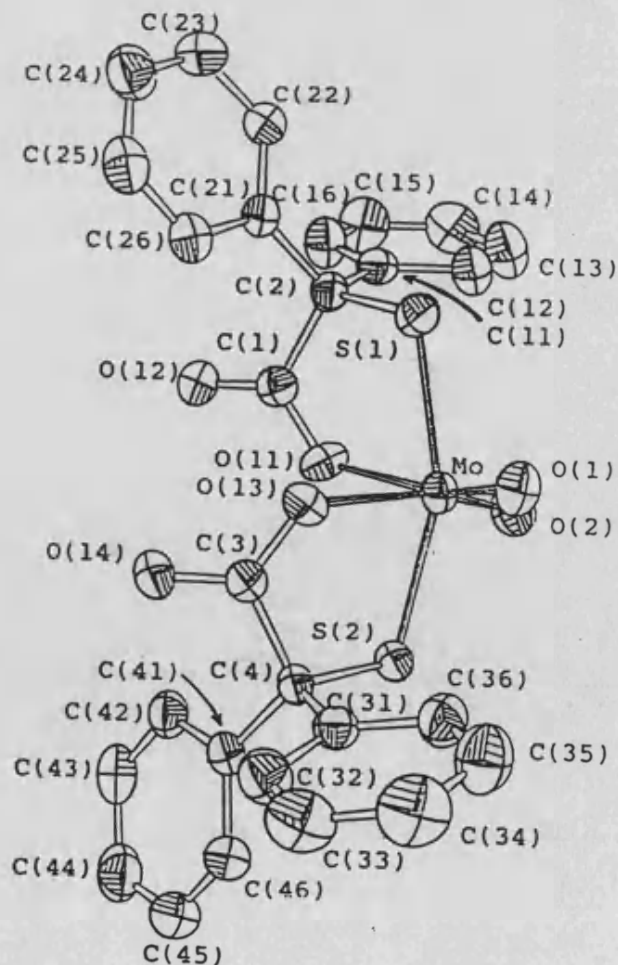


Tabla 1-III.

<u>DISTANCIAS Å.</u>		<u>ANGULOS°.</u>	
Mo-S(1)	2.429(1)	S(1)-Mo-S(2)	158.7(0)
Mo-S(2)	2.415(1)	S(1)-Mo-O(1)	87.9(1)
Mo-O(1)	1.715(2)	S(2)-Mo-O(1)	104.6(1)
Mo-O(2)	1.709(2)	O(2)-Mo-S(1)	106.9(1)
Mo-O(11)	2.174(2)	O(2)-Mo-S(2)	86.8(1)
Mo-O(13)	2.176(2)	O(2)-Mo-O(1)	104.4(1)

La simetría puntual del anión complejo es C_2 con un eje binario que bisecta el ángulo entre los dos grupos oxo terminales; tanto las longitudes de enlace como los ángulos relacionados por este eje son idénticos salvo el error experimental.

Como se deduce claramente de la observación de la figura 8-III, la coordinación del ácido tiobencílico al molibdeno tiene lugar a través del oxígeno hidroxílico del grupo carboxilato, y del azufre tiolato (ambos desprotonados), con lo que forman anillos quelatos de cinco miembros. El entorno octaédrico distorsionado del molibdeno se completa con los dos grupos oxo terminales en posición cis.

Esta agrupación cis-dioxo es típica en todos los dioxo-complejos de molibdeno (VI), y marca la disposición de los restantes sustituyentes. En efecto, es bien conocido el marcado efecto trans que ejercen los grupos oxo terminales y que conducen a que en la posición trans a ellos se sitúen los dadores π más débiles, ya que de esta forma existe menos competencia por los orbitales vacíos del metal para la formación de enlaces π . En el caso que nos ocupa, dos de los grupos a coordinar son carboxilatos con un orbital sp^2 y otro p aptos para la deslocalización de los electrones π , lo que los convierte en idóneos para ocupar las posiciones trans a los grupos oxo.

Las restantes posiciones de coordinación, cis respecto a los oxígenos terminales y trans entre sí, estarán ocupadas por los dos átomos de azufre de los grupos tiolato. Esta ordenación entorno al molibdeno está de acuerdo con la observada en complejos tales como los expuestos en la tabla 2-III.

Tabla 2-III.

Compuesto	coord.Mo	Mo-O _t	Mo-X _{cis.}		Mo-O _{trans.}		O _t MoO _t	ref.
			S	O	OCO-	RO-		
(NH ₄) ₂ [MoO ₂ (O ₂ C(S)CPh ₂) ₂]	O ₂ S ₂	1'71	2'42	—	2'17	—	104'4	(—)
[MoO ₂ (p-CH ₃ C ₆ H ₄ C(=S)N(CH ₃)O ₂)]	O ₂ S ₂	1'71	2'46	—	—	—	103'7	(191).
(NH ₄) ₂ [MoO ₂ (O ₂ C(O)CPh ₂) ₂]	O ₄	1'71	—	1'97	2'17	—	104'4	(—)
Cs ₂ [MoO ₂ (Hmal) ₂]	O ₄	1'71	—	1'94	2'24	—	104'5	(190).
[MoO ₂ (trop) ₂] ²⁻	O ₄	1'69	—	2'01	—	2'18	103'4	(189).
[HB(Me ₃ pz) ₃ MoO ₂ (S ₂ P(OEt) ₂)]	SN ₃	1.69	2.47	—	—	—	103'4	(43).
[MoO ₂ (S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂) ₂]	S ₄	1.70	2.45	—	—	—	105'8	(31).
[MoO ₂ (S ₂ CN(C ₃ H ₇) ₂) ₂]	S ₄	1.69	2.45	—	—	—	105'7	(31).
[MoO ₂ (L-NS ₂)(TMSO)]	NS ₂ O	1.71	2.43	—	—	2'36	106'0	(192).
[MoO ₂ (L-NS ₂)]	NS ₂	1.69	2.41	—	—	—	106'0	(39).

En esta tabla se muestran algunos parámetros estructurales seleccionados para dioxocomplejos de Mo(VI), en la que inmediatamente observamos que solamente dos de estos complejos presentan un entorno de coordinación Mo(O₂S₂), siendo el nuestro el único que con este entorno presenta dos azufres tiolato. La distancia de enlace Mo-O_t (1'71 Å) coincide con la observada en otros dioxocomplejos, y lo mismo sucede con el ángulo

O_tMoO_t , cuyas ligeras variaciones se deben únicamente a efectos de acomodación del ligando, ya que no se observa ninguna secuencia razonable cuando varían los átomos dadores trans al O_t . El grupo MoO_2^{2+} parece dominar el enlace y la estereoquímica en este tipo de complejos.

Mucho más significativa es la distancia del molibdeno al oxígeno del carboxilato (2'17 Å), la cual presenta un valor muy cercano al sugerido por los espectros de EXAFS para la forma oxidada de los molibdo-enzimas, que son 2'12 Å (E.Coli N.R.) y 2'07-2'10 Å (Chlorella N.R.) para un enlace Mo-X, donde X puede ser O o N.

Las distancias Mo-S presentan también un aspecto interesante, en cuanto que su valor promedio (2'42 Å) cae dentro del estrecho rango (2'41-2'47 Å) determinado por EXAFS para el centro de molibdeno en los enzimas. Otros complejos con S(Tiolato) coordinado al molibdeno (VI) presentan también distancias de enlace Mo-S análogas (2'41-2'43 Å), para los S en cis al O_t , mientras que cuando el S no es tiolato las distancias son ligeramente mayores (2'45-2'47 Å).

La inclusión de átomos de azufre en la esfera de coordinación del molibdeno, además de las variaciones que puede inducir en las distancias de enlace y en las propiedades redox del complejo, tiene un efecto estructural adicional. En efecto, un análisis con modelos moleculares pone de manifiesto que el impedimento estérico proporcionado por los grupos gem-difenilos (del que hemos hablado en la introducción de este trabajo) se ve fortalecido por la presencia de un S próximo, ya que, en una hipotética dimerización, los radios de Van der Waals de H(12) y H(36) podrían solaparse con los de los S vecinos. Una ligera acomodación de los grupos fenilo podría paliar este

problema, pero sería energéticamente desfavorable porque implicaría la aproximación de los anillos.



IV.-REACCIONES CON SUBSTRATOS QUE POSEEN GRUPOS TIOLICOS.

IV-1. -INTRODUCCION.

Los tioles se consideran reductores fisiológicos, que actúan como dadores de electrones en los procesos catalizados por los enzimas de molibdeno tipo hidroxilasa, en los que se producen oxidaciones bielectrónicas de purinas, aldehidos, iones sulfito e iones formiato, en plantas y microorganismos. Por este motivo las reacciones de oxidación de tioles utilizando complejos de Mo(VI) sirven como un test de reactividad, que indica la potencialidad de un complejo de molibdeno para actuar como modelo enzimático, y para determinar hasta que punto esta reactividad se puede relacionar con la observada para los enzimas.

En este sentido, a pesar de la relativa facilidad con que los tioles son oxidados por una gran variedad de agentes oxidantes, la conclusión más significativa que se deduce de todos los trabajos publicados, es que la presencia de átomos de azufre dadores coordinados al molibdeno, es una condición indispensable para que se produzca la reacción. Esta conclusión viene avalada además, por el entorno mínimo de coordinación de los enzimas, deducido mediante espectroscopía de EXAFS y R.S.E., que indica un mínimo de dos azufres coordinados.

A continuación reseñaremos que complejos presentan capacidad para oxidar a los tioles y, brevemente, la propiedad más relevante en relación con

los enzimas de estas reacciones, que son las que afectan a la naturaleza de los productos complejos reducidos, la velocidad y la reversibilidad catalítica.

Reacciones de oxidación de tioles mediante complejos de molibdeno.

El primer trabajo que aparece en la literatura dando cuenta de esta actividad (70), analiza la reacción entre un complejo no caracterizado estructuralmente de Mo(VI) con el ácido tioglicólico (TGA) de estequiometría 1:2. Esta especie es capaz de reaccionar con su propio ligando, cuando se encuentra en exceso, oxidándolo al correspondiente disulfuro. Un estudio espectrofotométrico permitió a estos autores proponer dos etapas de reacción bien diferenciadas. En la primera se forma un complejo de Mo(V) de carácter dímero que es posteriormente reducido, en una segunda etapa más lenta, a una especie no caracterizada de Mo(IV). Esta última no posee ninguna banda en el espectro de infrarrojo correspondiente a un enlace Mo=O_t.

El esquema de reactividad que se propone se puede resumir por tanto mediante las siguientes ecuaciones:





La importancia que tienen estos resultados en relación con el estudio que abordaremos a continuación, utilizando el complejo obtenido con el ácido tiobencílico, reside en que ambos deben poseer un entorno de coordinación sobre el molibdeno muy semejante y, por tanto, es de esperar una reactividad parecida. No obstante, como hemos detallado extensamente en la introducción, hay que destacar que la sustitución de los hidrógenos del ácido tioglicólico por grupos fenilo voluminosos, tiene como objetivo fundamental impedir la formación de dímeros de Mo(V). Su no formación debe alterar drásticamente las propiedades redox del complejo de partida y, sobre todo, variar la reversibilidad del sistema facilitando la reoxidación del complejo reducido al complejo de Mo(VI) inicial.

Esta última suposición se basa en otros resultados mucho más recientes, obtenidos con complejos de naturaleza muy diferente al anterior pero que, a diferencia del que forma el ácido tioglicólico, están bien caracterizados mediante difracción de Rayos X. Nos referimos al complejo con ligandos tiocarbamato $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ (10-16) y al $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]$ (39) (L= 2,6-bis(2,2-difenil-2-mercapto etil) piridina(-2)), que han sido anteriormente descritos.

Ambos complejos reaccionan con arenotioles reduciéndose a especies de Mo(IV), $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ y $[\text{MoO}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})]$, y perdiendo un oxígeno terminal. No obstante, hay que remarcar que ambos complejos no

muestran ninguna capacidad para reaccionar con tioles alifáticos debido a que, como se indica en la bibliografía, estos últimos poseen un carácter ácido mucho menor, y no son capaces de efectuar una protonación previa del grupo oxo terminal, necesaria para que la reacción transcurra con velocidad apreciable.

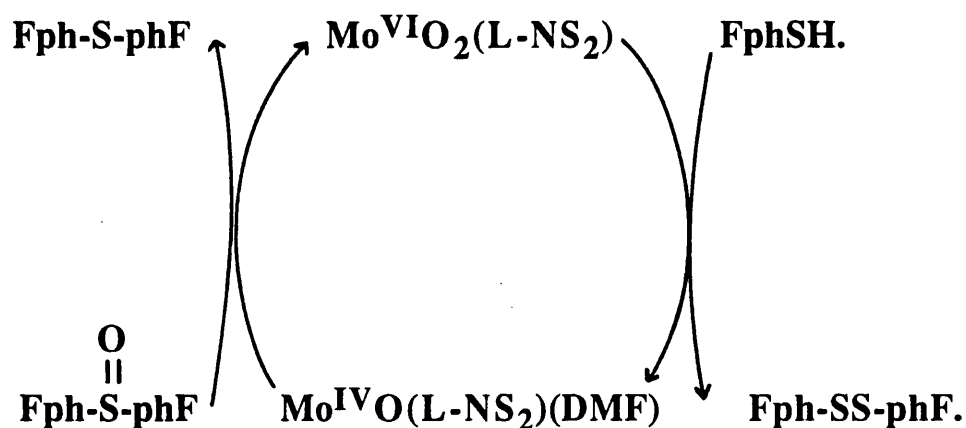
Con independencia de la naturaleza del sustrato, la reacción consume dos equivalentes de tiol por mol de Mo(VI), y su seguimiento mediante espectroscopía UV-visible evidencia la formación del complejo correspondiente de Mo(IV), previamente caracterizado.

La utilización del complejo $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]$, que contiene dos grupos fenilo en cada ligando, impide, por efectos estéricos, la formación de especies dimeras de Mo(V), muy estables, que se originan como hemos indicado, por reacción entre la especie de Mo(IV) que se forma y la inicialmente presente de Mo(VI).

Con los ditiocarbamato complejos de Mo(VI) que no poseen estos impedimentos estéricos, la reacción con los tioles, además de con otros sustratos, permite también obtener una especie de Mo(IV), debido a que la reacción anterior posee un carácter reversible, y se puede desplazar completamente hacia su formación en exceso de sustrato. Esta situación no se da en otros muchos sistemas, como en el caso del complejo con el ácido tioglicólico, donde la formación del dímero μ -oxo de Mo(V) es irreversible.

La ventaja que supone la reducción final a Mo(IV) se evidencia ahora considerando la capacidad de esta especie para interaccionar fácilmente con

determinados substratos, tal como DMSO, reoxidándose a la especie de partida. Esta posibilidad ha permitido diseñar ciclos catalíticos del tipo:



que no serían posibles si la formación del dímero μ -oxo de Mo(V) fuera irreversible.

En la actualidad, estas propiedades hacen que los complejos con un grupo ditiocarbamato y el L-N(SH)₂, puedan ser considerados como los modelos más elaborados de reactividad de los enzimas naturales. No obstante, existen todavía discrepancias claras con el comportamiento observado en los sistemas enzimáticos, donde es evidente la formación de distintas especies monómeras de Mo(V) (84) a lo largo del ciclo catalítico. La concentración de estas especies paramagnéticas se ha podido cuantificar mediante espectroscopía de Resonancia de Spín Electrónico (R.S.E), la cual indica que éstas dependen del pH, y están en equilibrio con las concentraciones de Mo(VI) y Mo(IV) presentes en la disolución.

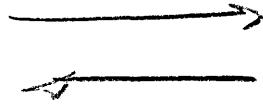
Por último, también hay que reseñar como otra desventaja de estos sistemas modelo, el que las reacciones estudiadas resultan ser muy lentas, y conllevan a otras reacciones colaterales de lenta descomposición de la especie reducida de Mo(IV), inducidas, al parecer, por el exceso de tiol existente en el seno de la reacción.

Seguidamente pasaremos a exponer los resultados experimentales obtenidos en las reacciones entre el complejo aniónico $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CCSPh}_2)_2]^{2-}$, el ácido tiobencílico y otros tioles alifáticos. La capacidad para oxidar a estos substratos, su velocidad de reacción, la naturaleza de las especies complejas reducidas que se forman, y la dependencia de la velocidad de reacción con el pH del medio, nos permitirán proponer una reactividad para esta especie compleja mucho más acorde con la de los sistemas enzimáticos, que la de los tres complejos que acabamos de comentar.

IV-2. -REACCION CON EL ACIDO TIOBENCILICO.

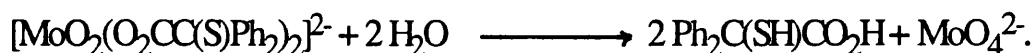
Los espectros de UV-visible de las disoluciones del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, demuestran que su estabilidad en disolución depende tanto de la naturaleza del disolvente como del contraión que acompaña a la sal compleja, amonio o tetrabutylamonio, el cual obviamente influye en el valor del pH de la disolución. Así en metanol o dimetilformamida (DMF), una disolución 10^{-3} M. de la sal amónica

en el equilibrio



descompone en pocos días, mientras que en agua o cuando el contraión es (Bu_4N^+), las disoluciones son estables durante semanas.

Esta dependencia del pH y del disolvente, indica que el origen de la inestabilidad de las disoluciones debe estar relacionado con la interacción del anión complejo con el ácido tiobencílico, que queda libre mediante el siguiente equilibrio de disociación de la especie compleja de partida:



La existencia de un equilibrio de estas características se ha puesto de manifiesto en otros muchos sistemas estudiados en este laboratorio, utilizando complejos con ligandos hidroxicarboxílicos tales como málico, tartárico, láctico etc. (84-90).

La interacción del ligando con el complejo no disociado, dará lugar a una degradación paulatina de ambos, y por tanto a una disminución gradual de la absorbancia inicial de la disolución. Lógicamente, la velocidad de descomposición debe depender de la constante de equilibrio de disociación del complejo, que, a su vez, depende del pH y de la naturaleza del disolvente.

Este primer indicio de reactividad nos llevó a plantear el estudio de la reacción de la sal amónica del complejo con un exceso de ácido tiobencílico. El curso de la reacción se pudo seguir mediante espectroscopía

UV-visible, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , y Resonancia de Spín Electrónico.

Experiencias espectrofotométricas.

En ausencia total de oxígeno, la variación con el tiempo de la absorbancia observada en una disolución metanólica de la sal amónica del complejo de Mo(VI) (30 mM.), y un exceso de 30 veces de ácido tiobencílico se muestra en la figura 1-IV.

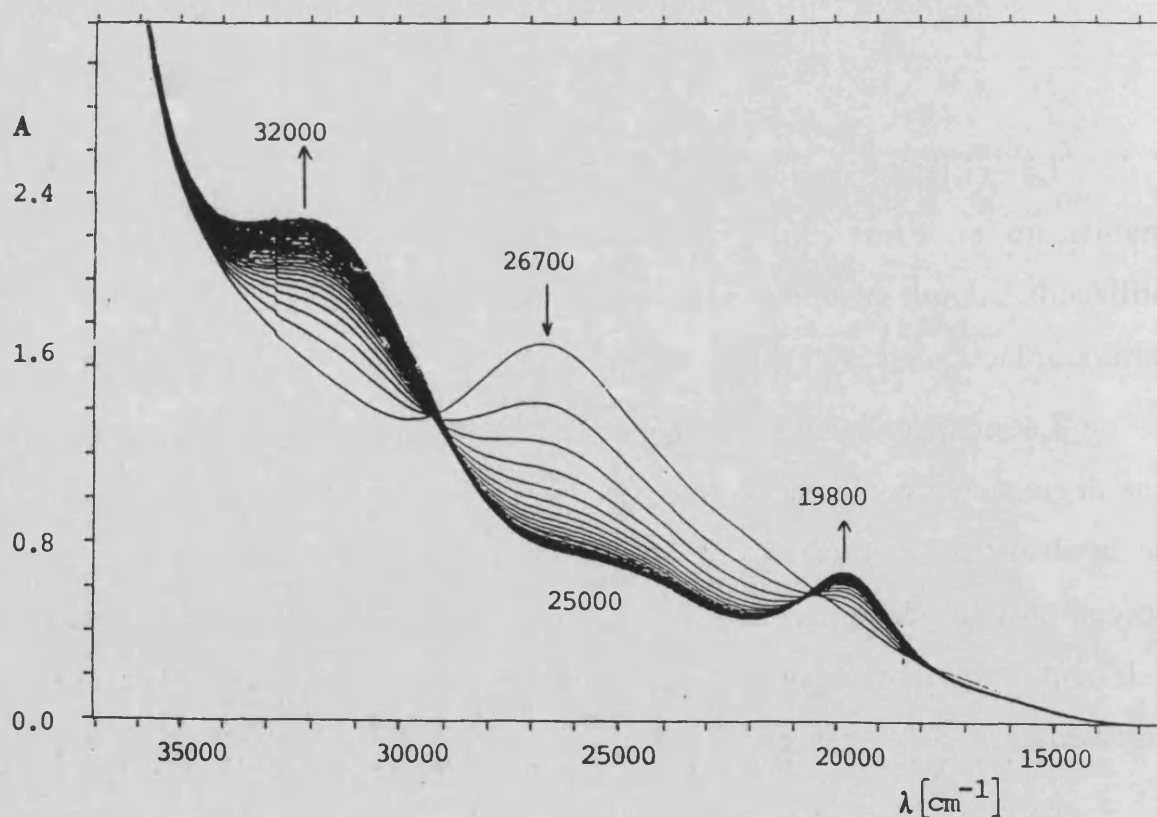


Figura 1-IV. - Espectro de UV-visible para la reacción entre el $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el ácido tiobencílico.

En dicha figura se pone claramente de manifiesto la disminución de la banda a 370 nm (26.700 cm^{-1}), asociada a la especie de partida, y la aparición de tres nuevas bandas a 320 (32.000 cm^{-1}), 430 (25.000 cm^{-1}) y 503 nm (19.800 cm^{-1}), que deben corresponder a la especie reducida, producto de la reacción con el exceso de ácido tiobencílico.

La presencia además de dos puntos isobéuticos bien definidos, permite suponer que únicamente se forma esta especie reducida como producto final.

Por último, el decrecimiento gradual de la velocidad de la reacción, y la estabilidad con el tiempo del espectro final, indican que esta especie reducida es estable en exceso de ácido tiobencílico.

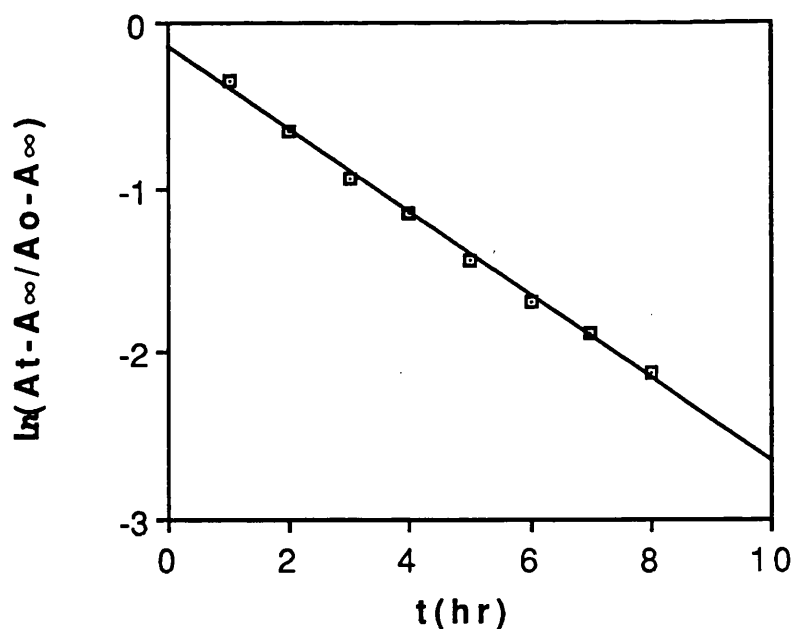


Figura 2-IV. - Representación del logaritmo de la absorbancia en función del tiempo.

Con objeto de cuantificar la velocidad de esta reacción, se realizó un análisis cinético de estos datos de absorbancia y tiempo. Dicha velocidad se puede expresar en función de la disminución de la banda de 370 nm, variación en la concentración de la especie de partida, o del crecimiento de la de 503 nm, variación de la concentración de la especie que se forma, que son las que muestran una menor superposición con otras bandas. En la figura 2-IV se representa el logaritmo de la absorbancia frente al tiempo, observándose como dicha representación tiene un transcurso lineal a lo largo de toda la reacción. La pendiente de las rectas obtenidas es la misma con independencia de la longitud de onda escogida, lo que permite evaluar la constante de velocidad de esta reacción, efectuada en condiciones de pseudo primer orden (exceso de ácido tiobencílico). Su valor es de $K_{obs} = 6.9 \times 10^{-5}$ seg^{-1} , para una temperatura de 25 °C .

El tiempo de semirreacción es de $t = 6$ horas, mucho menor que el obtenido para la reacción del complejo $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]$ con tioles aromáticos, que posee un tiempo de vida medio de aproximadamente 50 horas (62 horas en reaccionar en un 63%)(40).

Experiencias de R.M.N..

Con el fin de seguir el curso de esta reacción con el ácido tiobencílico mediante R.M.N. de ^{13}C e ^1H , se disolvieron 0'077 mmoles de la sal amónica del complejo de Mo(VI) y 0'154 mmoles de substrato (Mo(VI)/TBA = 1/2), en 0'7 ml de metanol deuterado (CD_3OD), el cual, previamente, fue desoxigenado mediante el burbujeo de una corriente de argon durante 30 minutos. El tubo de R.M.N. de 5 mm donde se preparó esta disolución se llenó de argon y, a continuación, fue sellado a la llama.

Los espectros de ^{13}C obtenidos a intervalos de 5 horas, durante un período de tiempo de 72 horas, indican que la desaparición progresiva de las señales correspondientes al ácido tiobencílico, es paralela a la formación del disulfuro. Ninguna otra especie derivada de este substrato se puede observar en los espectros obtenidos, siendo, además, la suma de las intensidades correspondientes al ácido y al disulfuro, constante con el tiempo. La variación en las intensidades relativas de las señales correspondientes a estos dos últimos compuestos, indican una disminución progresiva con el tiempo en la velocidad de reacción, alcanzándose un equilibrio de concentraciones transcurridas 12 horas.

Figura 3-IV. - Espectro final de R.M.N. de ^{13}C para la reacción del $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ con el ácido tiobencílico.

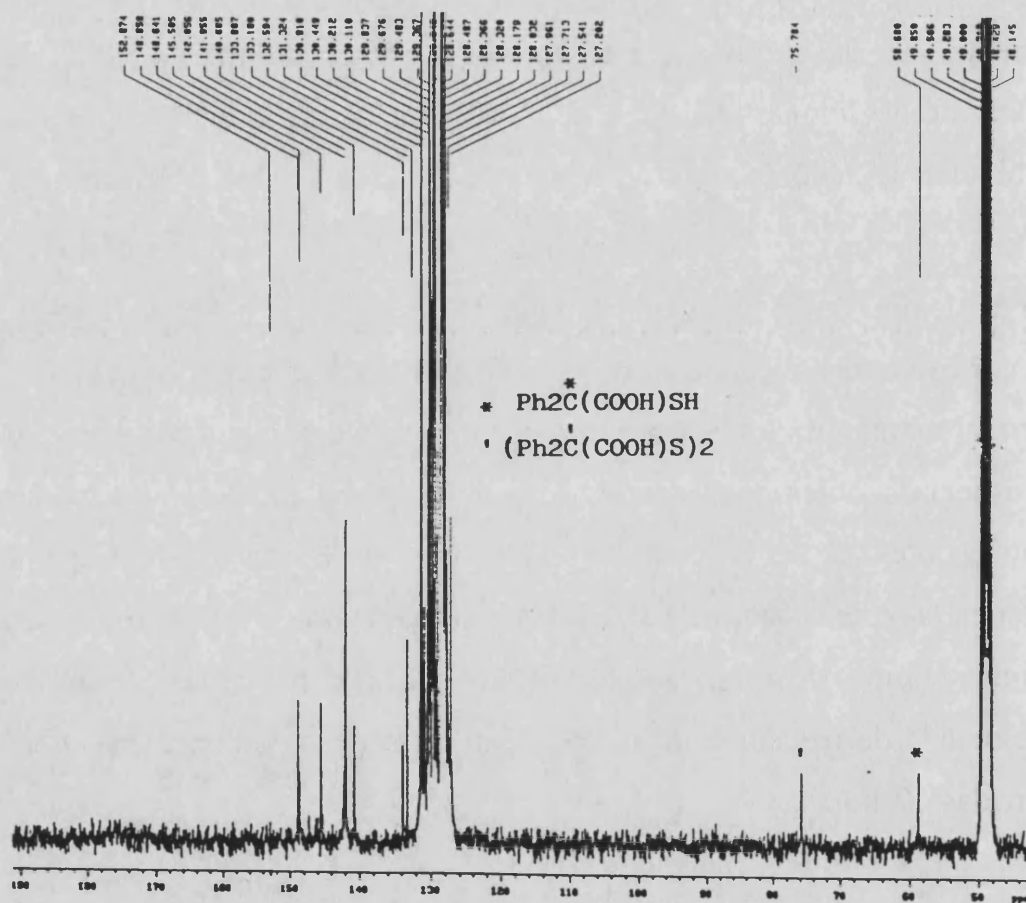
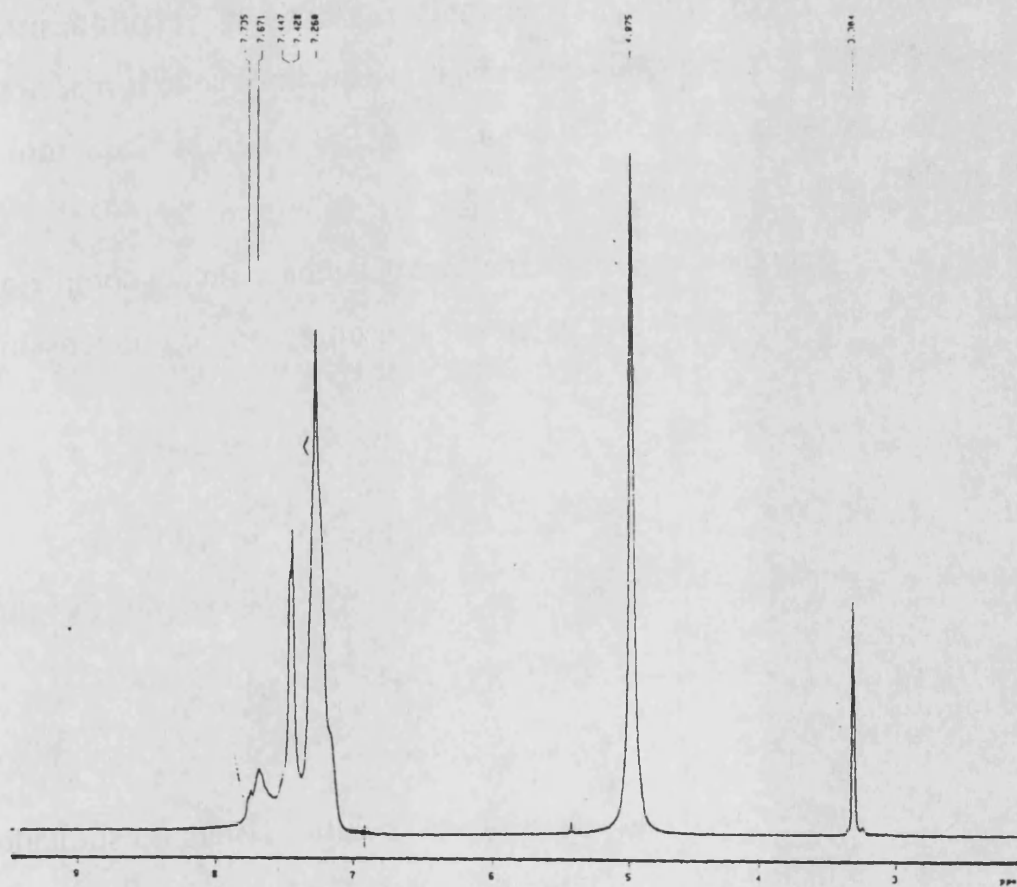
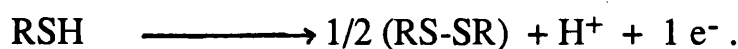
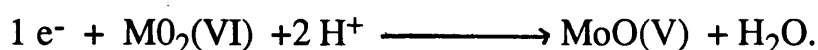


Figura 4-IV. - Espectro final de R.M.N. de ^1H para la reacción del $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ con el ácido tiobencílico.



El espectro de R.M.N. de ^1H , nos muestra unas señales anchas y muy poco definidas, circunstancia que parece indicar la existencia de una especie paramagnética en concentraciones elevadas. Este hecho no impide, aunque si dificulta enormemente, la interpretación de los espectros de R.M.N. de ^{13}C . En este espectro se aprecia claramente como, por ejemplo, la señal del carbono cuaternario del disulfuro (75'8 ppm), es de igual intensidad que la del ácido tiobencílico libre que no ha reaccionado (58'7 ppm), lo que demuestra que la concentración final de los mismos es 1 : 0'5, dado que existen dos carbonos cuaternarios en el disulfuro. Si tenemos presente la relación inicial $\text{Mo(VI)}/\text{TBA}=1/2$, este resultado indica que la estequiometría de la reacción es la de una mol de complejo de Mo(VI) por mol de TBA, dando media mol del disulfuro (DTDBA).

Dicha estequiometría es la prevista para una reducción del complejo de partida a un estado de oxidación de cinco, con un grado de condensación desconocido.



Ya hemos comentado reiteradamente que para los sistemas estudiados anteriormente, dicha reacción con tioles da lugar a la formación de especies monómeras de Mo(IV), como en el complejo $\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)$, lo cual no estaría de acuerdo con el resultado anterior, o a dímeros de Mo(V)

diamagnéticos, como los de los complejos con ligandos ditiocarbamatos $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$, en cuyo caso la estequiometría sería la misma que la encontrada por nosotros para el complejo con el ácido tiobencílico.

No obstante, teniendo presente que los grupos difenilo hacen difícil que se produzca una reacción de dimerización sin pérdida de ligando, la formación de una especie monómera de Mo(V) también fue considerada como una posibilidad real.

Su posible formación se sustentó, como hemos comentado anteriormente, en el hecho de que las señales correspondientes al ^{13}C e ^1H están muy poco definidas, debido a su gran anchura y baja intensidad, lo que está más acorde con la presencia de una especie de Mo(V) monómera y paramagnética, que con una dímera y diamagnética. Este extremo fue comprobado de forma inequívoca mediante las experiencias de espectroscopía de Resonancia de Spín Electrónico (R.S.E.) que describiremos a continuación.

El carácter paramagnético de la especie de Mo(V) que se forma, permitió seguir el curso cinético de la reacción mediante espectroscopía de Resonancia de Spín Electrónico, demostrando que ésta es la única especie que se obtiene y, por tanto, la efectividad de los grupos fenilo para impedir su reacción de condensación.

Como hemos comentado anteriormente de manera detallada, la formación de dímeros de Mo(V) en procesos de oxotransferencia es un fenómeno general, que nosotros hemos pretendido evitar y, teniendo en cuenta estos resultados, conseguido, mediante efectos estéricos.

Experiencias de Resonancia de Spín Electrónico.

Las muestras para efectuar el estudio de esta reacción mediante R.S.E. fueron preparadas de forma análoga a las de R.M.N.. Se disolvieron 15 mgr. (0'023 mmoles) de la sal amónica del complejo de Mo(VI) en 0'3 ml. de metanol desoxigenado y seco, dentro de un tubo adecuado de R.S.E.. Seguidamente, se adicionó un exceso de 15 veces de TBA y se cerró el tubo a la llama de un soplete. A los cinco minutos de efectuada esta operación se registró el primer espectro (figura 5-IV).

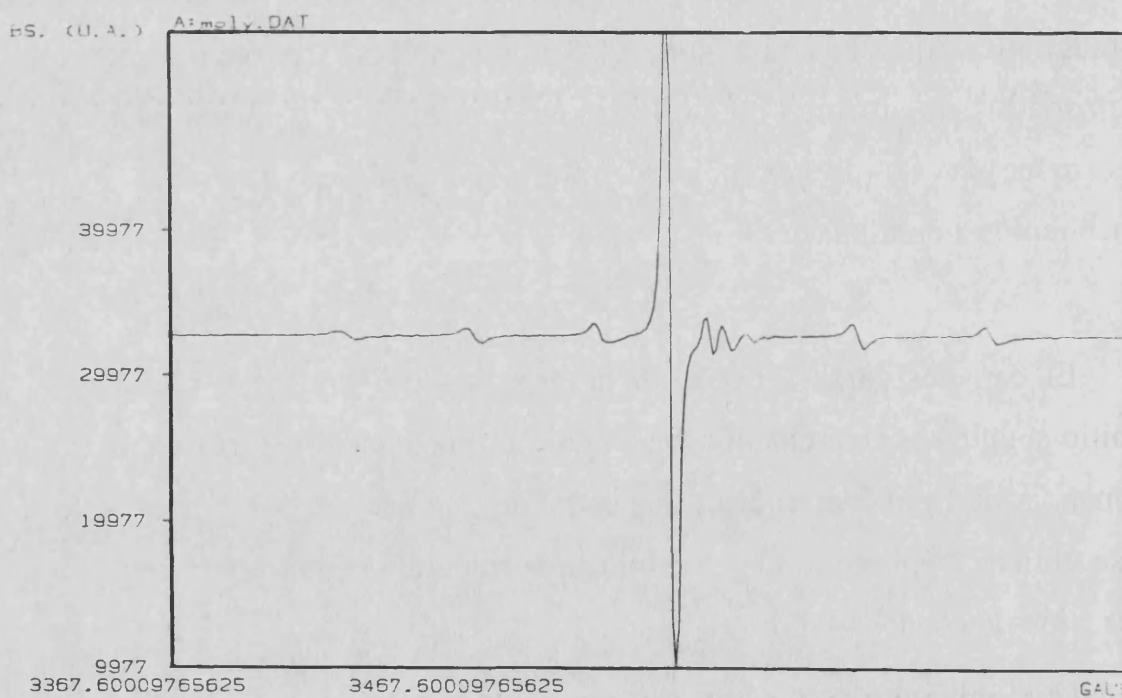


Figura 5-IV. - Espectro inicial de R.S.E. para la reacción entre el $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el ácido tiobencílico.

El análisis espectral de los productos de reacción, utilizando esta técnica espectroscópica, indica la inmediata formación de una especie activa de Mo(V), con un valor de g medio de 1'978 y un A medio de 38 G.

La intensidad de su señal característica, observada a temperatura ambiente, aumenta progresivamente con el tiempo, hasta alcanzar un valor máximo que corresponde a una transformación total del complejo de Mo(VI) en dicha especie de Mo(V).

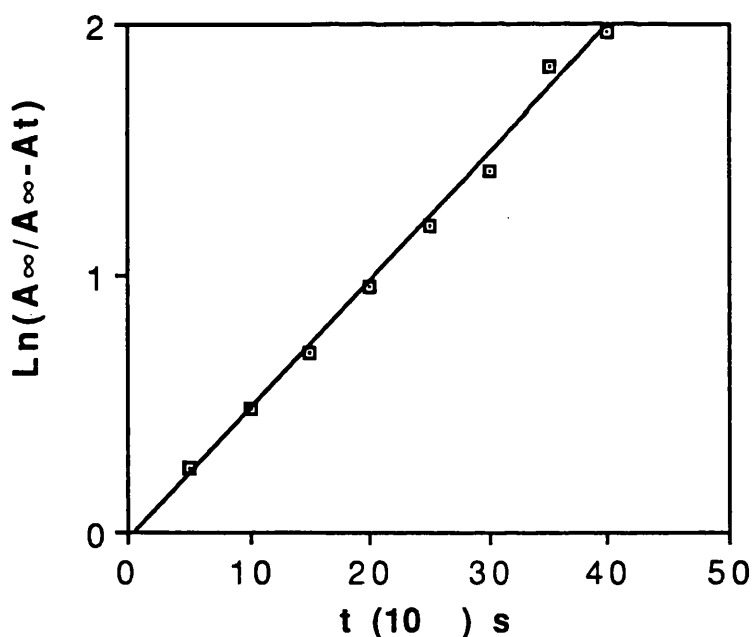


Figura 6-IV. - Variación de la absorbancia en función del tiempo, para la reacción entre el $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el ácido tiobencílico.

En la figura 6-IV se representa la variación de la absorbancia A (en unidades arbitrarias, y suponiendo que ésta es proporcional al área encerrada por la curva intensidad-frecuencia), frente al tiempo. El análisis cinético a partir de esta curva, indica que se trata de una reacción de primer orden respecto del complejo inicial, siendo la constante de velocidad obtenida para esta reacción $K_{obs} = 5'05 \times 10^{-5} \text{ seg.}^{-1}$. El valor de esta constante es comparable a la anteriormente obtenida utilizando las medidas espectrofotométricas.

Dicusión de los resultados.

El estudio mediante espectroscopía U.V-visible, R.M.N. de ^{13}C e ^1H y R.S.E., de la reacción entre la sal amónica de complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y su ligando libre, ácido tiobencílico (TBA), demuestra que este complejo es capaz de oxidarlo a disulfuro, reduciéndose, a su vez, a una especie monómera de Mo(V). La relevancia que tiene este resultado se puede resumir en los siguientes puntos:

a) Por vez primera se demuestra que un complejo de Mo(VI), es capaz de oxidar un tiol no aromático a una velocidad apreciable. Los únicos tioles que recoge la bibliografía con capacidad de reacción, son tioles aromáticos que poseen un carácter ácido mayor que el de los alifáticos.

b) La formación de una especie monómera de Mo(V) como único producto de reacción es un resultado sorprendente, dado que todas las reacciones con tioles anteriormente estudiadas en la bibliografía, conducen a una especie de Mo(IV). Considerando como más probable el que los tioles actúen como agentes de reducción bielectrónicos (40), la formación de monómeros de Mo(V) hace pensar en un mecanismo de reacción, con el ácido tiobencílico, más complicado que el supuesto cuando se forma Mo(IV). En este último caso se admite que la cesión de un par de electrones, del tiol a un orbital antienlazante de un oxígeno terminal, desencadena la pérdida de éste por protonación y formación de agua, a la vez que se forma el disulfuro correspondiente y la especie de Mo(IV) con sólo un oxígeno terminal:



Como veremos más adelante, la formación de Mo(V) está estrechamente relacionada con el pH ácido del medio, y no con la naturaleza del tiol.

c) No cabe duda que la estabilidad de esta especie monómera de Mo(V), frente a las posibles reacciones de dimerización se debe a factores estéricos. Las especies dímeras de Mo(V) se caracterizan por la presencia de un enlace μ -oxo entre dos centros metálicos. En nuestro sistema, la

formación de este enlace queda impedida gracias a los anillos fenilo que soportan los ligandos coordinados, que no permiten la aproximación necesaria entre dos centros metálicos.

d) La reacción en exceso de ácido tiobencílico, posee una ley de velocidad de primer orden con relación a la concentración de Mo(VI). La constante de velocidad calculada mediante medidas espectrofotométricas y de Resonancia de Spín Electrónico, coinciden en un valor para esta constante del orden de 10^{-5} .

e) La velocidad de oxidación del ácido tiobencílico por el complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, es mucho mayor que las calculadas para otros complejos de Mo(VI). Así, la constante de velocidad es de un orden superior a la encontrada para el complejo $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]$, que posee un tiempo de semirreacción de aproximadamente 50 horas, mientras que para nuestro complejo es de solo 6 horas.

La causa de que la velocidad de reacción sea mayor, puede estar relacionada con el mecanismo de la reacción (formación de Mo(V) y no de Mo(IV)), más que con la distinta naturaleza del ligando.

f) Si comparamos estos resultados con los obtenidos por *Spence y colaboradores* (70) al utilizar como ligando y sustrato el ácido tioglicólico, debemos destacar dos aspectos importantes. En primer lugar, haber impedido mediante un efecto estérico la formación de especies dimeras de Mo(V), mientras, en segundo lugar, debemos destacar, por inesperada, la

gran estabilidad que presenta la especie monómera de Mo(V), en presencia de un exceso de ácido tiobencílico. No debemos olvidar, que según estos autores, la especie dímica de Mo(V) que se forma mediante la reacción del complejo de Mo(VI) con el ácido tioglicólico, sigue reaccionando con el exceso de éste, para formar una especie monómera de Mo(IV) no caracterizada.

Con objeto de generalizar estos resultados, a continuación abordaremos el estudio de las reacciones con otros tioles alifáticos. A diferencia del ácido tiobencílico, estos tioles no poseen la particularidad de poder actuar también como ligandos, y tampoco contienen un grupo carboxílico que les dé carácter ácido.

IV-3. -REACCIONES CON MONOTIOLES ALIFATICOS.

El estudio de la reactividad del complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ frente a estos substratos, se efectuó utilizando las mismas técnicas espectroscópicas que habíamos empleado para la reacción con el ácido tiobencílico. Así, los espectros electrónicos de UV-visible, nos permitirán obtener información sobre la velocidad de reacción, y caracterizar a los productos de reducción derivados del complejo de Mo(VI), mientras que los espectros de R.M.N. de ^{13}C e ^1H nos van a permitir caracterizar los productos de oxidación del tiol, y determinar la estequiometría de la reacción.

Las experiencias que describimos a continuación se han realizado para diversos tioles (EtSH, BuSH, (Ph)₂CHSH, Etc.), obteniéndose para todos ellos resultados muy parecidos. Por este motivo las reacciones que aquí describimos con el BuSH, sirven como ejemplo que podemos generalizar para un buen número de tioles alifáticos. Es importante destacar, que en todas ellas hemos partido de la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(VI), para asegurarnos que la hidrólisis del catión no modifique el pH del medio, como podría suceder en el caso de partir de la sal amónica.

Experiencias espectrofotométricas.

En la figura 7-IV se muestra la variación de la absorbancia para una disolución 30 mM. de la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(VI), con un exceso de 30 veces de BuSH, y en ausencia total de oxígeno.

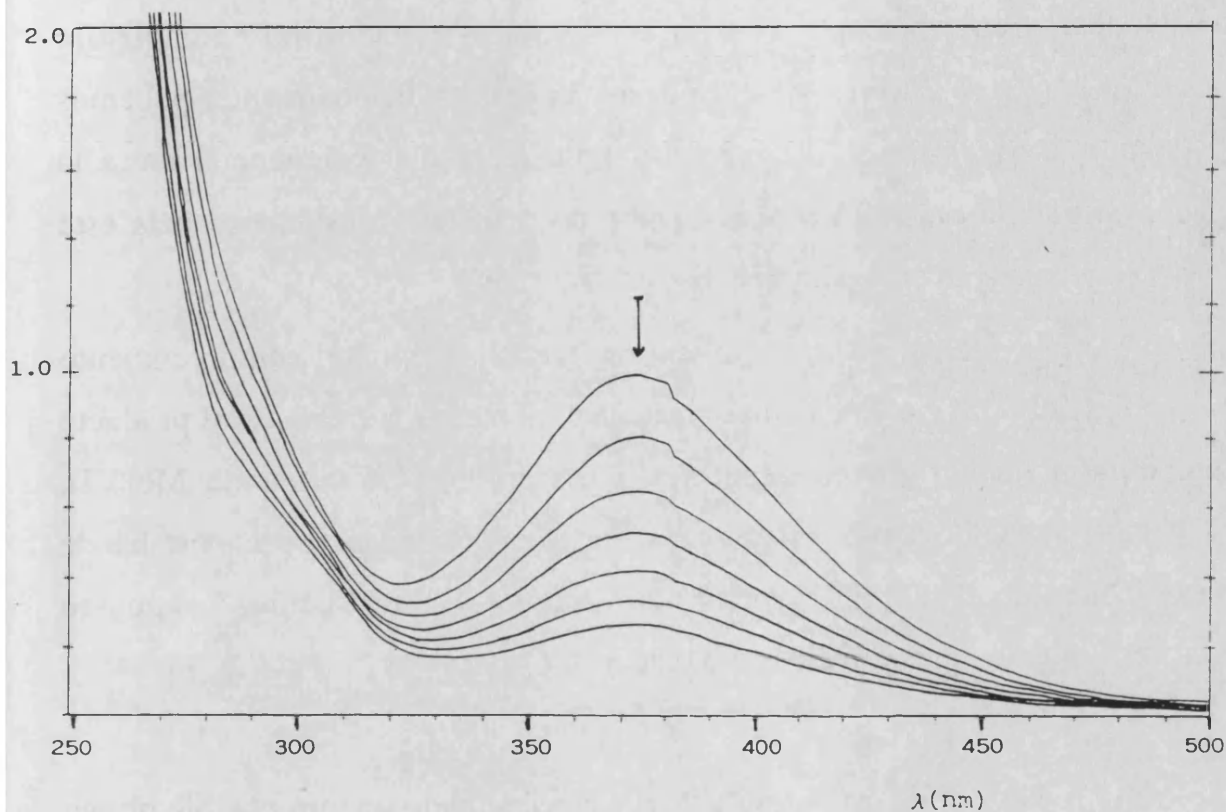


Figura 7-IV. - Espectro de UV-visible para la reacción entre el $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ con el BuSH.

A diferencia de lo observado con el ácido tiobencílico, este espectro indica que la disminución en la concentración del complejo de partida, no va acompañada de la aparición de nuevas bandas que podamos asociar a la especie de molibdeno reducida.

Cuando variamos la concentración de tiol desde 4 a 100 veces de exceso, lo único que hemos observado es un incremento en la velocidad con que desaparece el complejo de partida. Con una relación (tiol / complejo)= 20, la banda de 370 nm desaparece en 3 horas. Adicionalmente, podemos decir que no se observa tampoco ninguna relación exponencial entre la concentración de Mo(VI) y el tiempo de reacción, ajustándose más esta dependencia a una relación lineal.

Es evidente la notable diferencia que existe entre el comportamiento de este tiol alifático y el ácido tiobencílico, al menos en relación al producto complejo que origina la reducción del complejo cis-dioxo de Mo(VI). Mientras que el butanotiol no es capaz de originar ninguna especie estable de molibdeno, el ácido tiobencílico origina, como hemos expuesto anteriormente, un complejo estable de Mo(V).

A la vista de estos resultados, y considerando que un posible origen de la diferencia de reactividad existente entre el butanotiol y el ácido tiobencílico sea el pH del medio, dado que en este último substrato existe además un grupo ácido (COOH), la reacción anteriormente descrita con el butanotiol se repitió adicionando un ácido carboxílico no coordinante, tal como el benzoico (PhCOOH).

Partiendo por tanto de una concentración de Mo(VI) equivalente (30 mM de la sal de tetrabutilamonio), y relaciones (BuSH/Mo(VI))= 10 y (PhCOOH/Mo(VI))= 10, la figura 8-IV muestra los espectros obtenidos con los sucesivos barridos espectrofotométricos, a intervalos de 30 minutos.

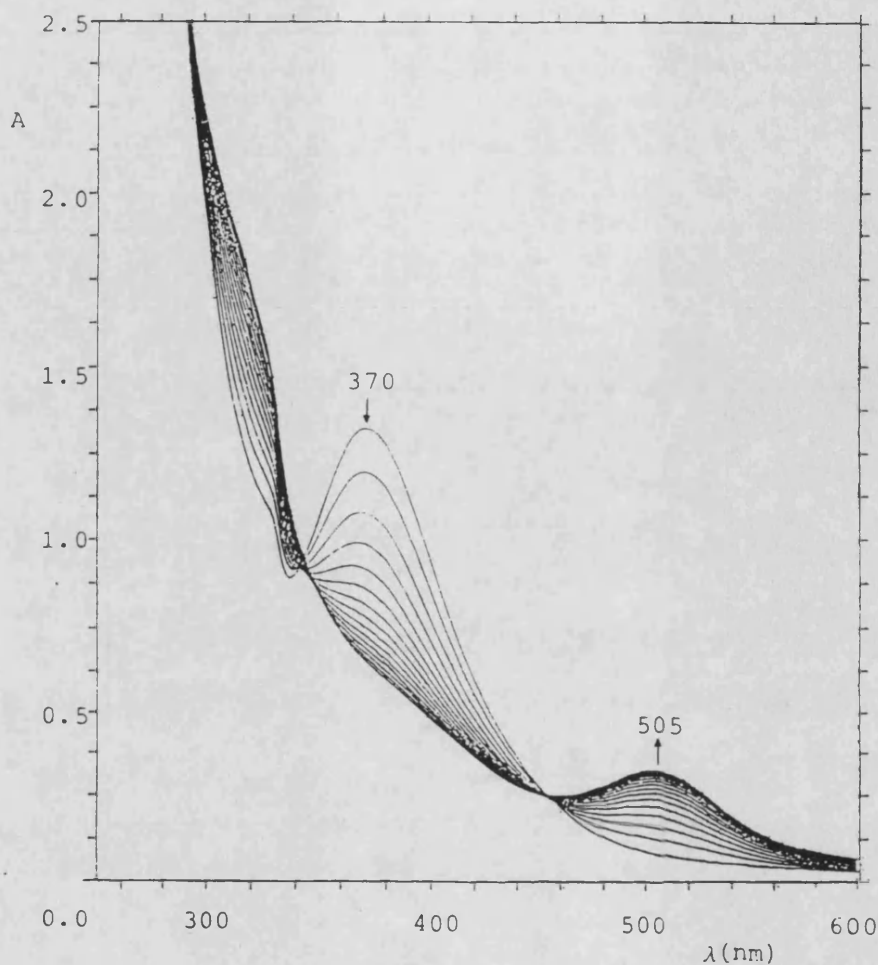


Figura 8-IV. - Espectro de UV-visible para la reacción entre el $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ con el BuSH , en presencia de ácido benzoico.

Al igual que ocurría en la reacción con el ácido tiobencílico, en esta gráfica se puede observar como la desaparición con el tiempo de la banda a 370 nm, correspondiente al complejo de Mo(VI) inicial, es acompañada por la aparición de tres nuevas bandas a 310, 430 y 503 nm, y dos puntos isobásticos a 455 y 320 nm.

El análisis cinético de los datos de absorbancia que se muestran en la última gráfica, permite concluir que la reacción posee una ley de velocidad de primer orden respecto a la concentración de Mo(VI).

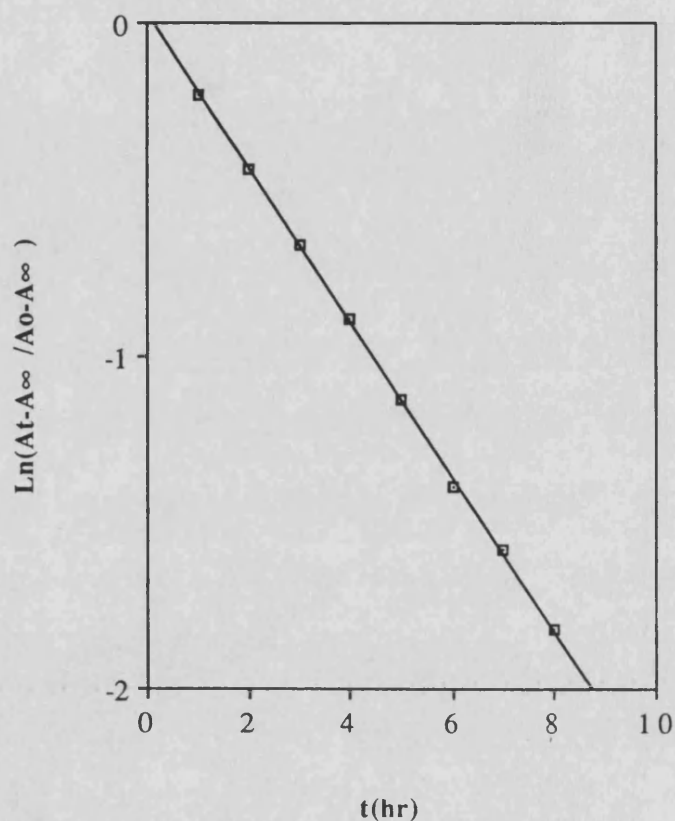


Figura 9-IV. - Representación del logaritmo de la absorbancia en función del tiempo.

Con este fin, en la figura 9-IV hemos representado el logaritmo de la absorbancia frente al tiempo. La pendiente de la recta que se obtiene permite calcular la constante de velocidad de esta reacción, a un pH determinado por la concentración de ácido benzoico presente, y en condiciones de pseudo-primer orden (exceso de butanotiol). El valor de este parámetro resulta ser de $K_{\text{obs}} = 6.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (T = 25^\circ\text{C})$.

Por último, debemos mencionar que la estabilidad de esta especie de Mo(V) no parece ser la misma en exceso de BuSH que en exceso de ácido

tiobencílico. En presencia de un tiol que no posee capacidad coordinante, se observa en los espectros de UV-visible, una degradación paulatina de esta especie con el tiempo, lo que impide que los dos puntos isosbéticos se mantengan inalterados. La velocidad de descomposición es proporcional a la concentración de tiol en exceso, siendo despreciable para relaciones $\text{BuSH}/\text{Mo(VI)} = 4-10$, y muy importantes cuando ésta es superior a 100.

Para conseguir que el producto final de la reacción sea el complejo de Mo(V), se han utilizado otros ácidos diferentes al benzoico, tales como el acético o p-toluensulfónico. Este hecho demuestra que su formación es únicamente dependiente del pH del medio, y no de la naturaleza del tiol que efectúa la reacción, o del ácido que se adiciona para obtener el pH adecuado.

Con objeto de deducir ahora la estequiometría de esta reacción, su dependencia con el pH, y caracterizar el producto de oxidación de los tioles alifáticos no coordinantes, pasaremos a exponer los resultados que hemos obtenido al efectuar un seguimiento de esta reacción mediante la técnica de R. M. N. de ^{13}C e ^1H

Experiencias de Resonancia Magnética Nuclear.

En todas estas experiencias hemos podido comprobar que la estequiometría y productos de reacción derivados del complejo inicial no dependen del tiol utilizado, y si de que existan o no de protones en el medio de reacción. Basándonos en esta observación y en los resultados

espectrofotométricos que acabamos de exponer hace un momento, hemos creído conveniente discutir únicamente dos experiencias, una en medio ácido y la otra en medio neutro. En ambas hemos utilizado el MeOH como disolvente y el BuSH como substrato.

La reacción en medio ácido se realizó disolviendo, bajo atmósfera de argón, 50 mgr. del complejo $(\text{NBu})_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ (0'046 mmoles) en un tubo de R.M.N. que contenía 0'7 ml. de MeOD desoxigenado. A esta disolución se le añadieron 0'091 mmoles de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$ (8'2 mgr.) y 0'2 mmoles de PhCOOH (24'4 mgr.), cerrándose posteriormente el tubo de R.M.N. con un soplete bajo atmósfera de argón, y dejando que la reacción transcurriera a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones el tubo de R.M.N. adquirió rápidamente un color púrpura, que se intensificó a medida que transcurría la reacción.

Los espectros iniciales de ^1H mostraron ya el ensanchamiento característico de las señales, originadas por la aparición de la especie paramagnética de Mo(V), al igual que la formación del disulfuro del Butanotiol $(\text{BuS})_2$. A continuación mostramos los espectros finales obtenidos a las 8 horas del inicio de la reacción.

Figura 10-IV. - Espectro final de R.M.N. de ^{13}C para la reacción entre el $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el Butanotiol, en presencia de ácido benzoico.

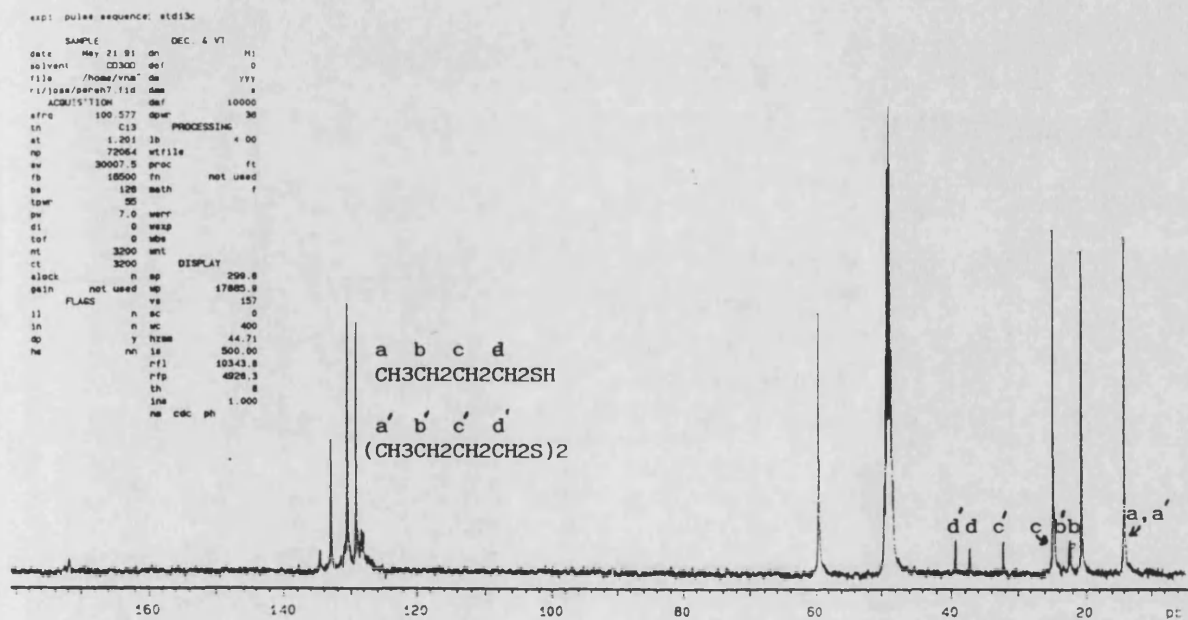
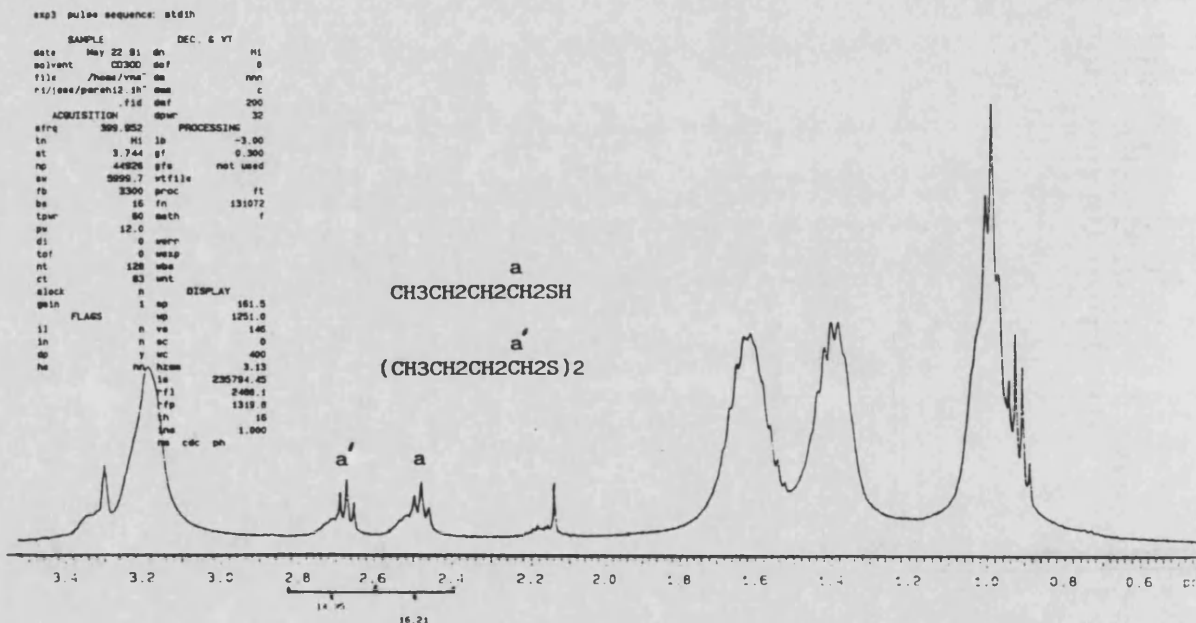


Figura 11-IV. - Espectro final de R.M.N. de ^1H para la reacción entre el $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el Butanotiol, en presencia de ácido benzoico.



En ambos espectros finales podemos observar las señales correspondientes al butanotiol de partida y al disulfuro formado en el transcurso de la reacción.

En el espectro de R.M.N. de ^1H se pueden apreciar dos multipletes, correspondientes a las agrupaciones $(-\text{CH}_2-\text{SH})$ y $(-\text{CH}_2-\text{S})_2$ del tiol y disulfuro respectivamente, mientras los demás hidrógenos de la cadena alquílica de estas especies se confunden con las señales del catión tetrabutilamonio. De la integral de estos dos multipletes se obtiene una relación final tiol/disulfuro = 2. Si tenemos en cuenta que inicialmente teníamos dos moles de tiol por mol de complejo, este resultado implica la formación de 0'5 moles de disulfuro por cada mol de Mo(VI) inicial.

Esta estequiometría es la esperada si el complejo de partida se reduce a un estado de oxidación de cinco. Conclusión que concuerda con el hecho de que las señales de los espectros anteriores sean anchas y poco intensas, lo que es un indicio de la formación de una especie de molibdeno (V) paramagnética.

Para contrastar los resultados anteriores, se planteó esta misma experiencia pero en ausencia total de protones, con una relación $(\text{Butanotiol}/(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2] = 4)$, y utilizando MeOD como disolvente.

Los espectros de R.M.N. de ^{13}C e ^1H obtenidos a lo largo de esta reacción, y a intervalos de una hora, mostraron desde un principio la desaparición paulatina del Butanotiol y la formación del disulfuro. De estos espectros debemos destacar además, que en ningún momento de la reacción

hemos observado un ensanchamiento de las señales espectrales, lo que parece indicar que a lo largo de ésta no se forman especies paramagnéticas.

Figura 12-IV. - Espectro final de R.M.N. de ^{13}C para la reacción entre el $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el Butanotiol.

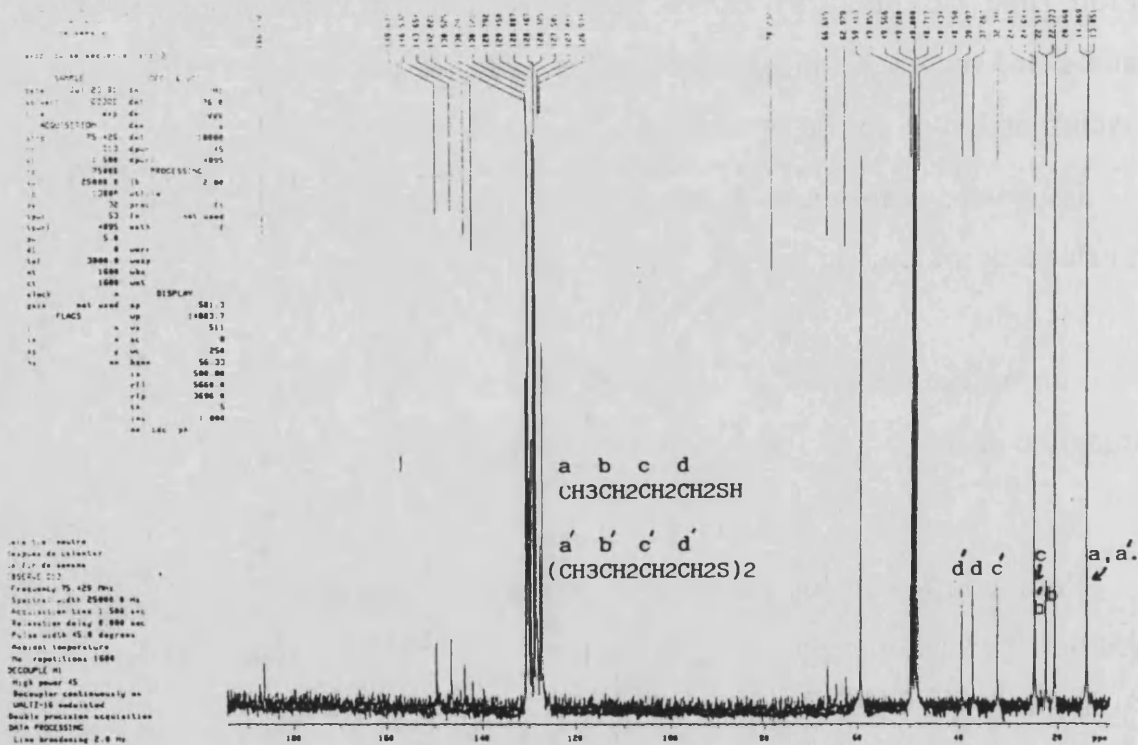
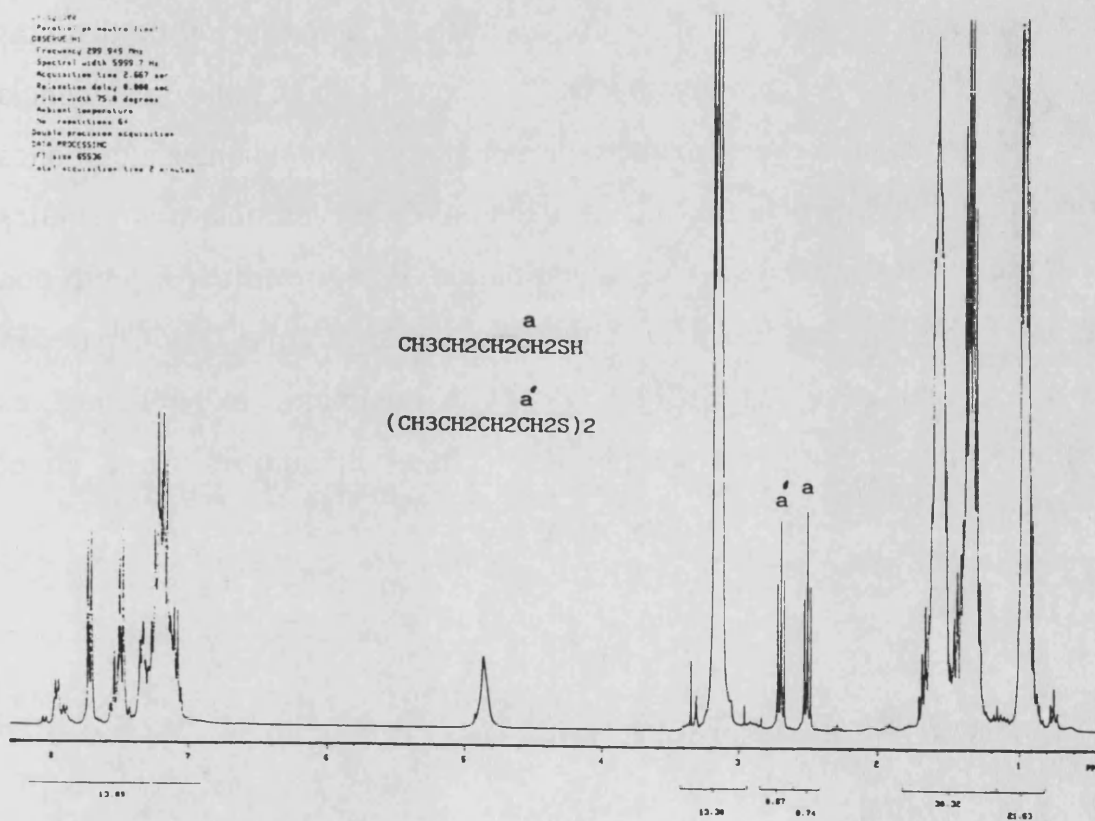


Figura 13-IV. - Espectro final de R.M.N. de ^1H para la reacción entre el $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ y el Butanotiol.



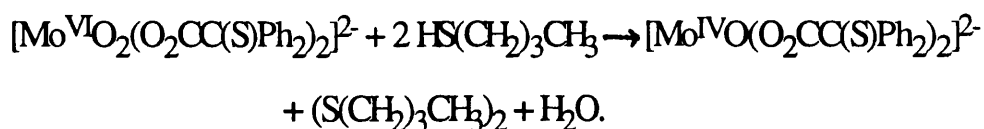
La estequiometría de esta reacción, calculada de la misma manera que en las experiencias anteriores, demuestra que por cada mol de complejo de Mo(VI) inicial se forma una mol de disulfuro. Esta estequiometría estaría de acuerdo con la formación como producto de reducción del complejo de Mo(VI), de un complejo en estado de oxidación (IV).

En el espectro de R.M.N. de ^{13}C , además de las señales correspondientes al tiol y al disulfuro, se observa la formación de distintas especies derivadas del complejo inicial. Esta conclusión se pone en evidencia si tenemos en cuenta el gran número de señales correspondientes a carbonos aromáticos, y sobre todo a la existencia de al menos tres señales correspondientes a enlaces (C-S) cuaternarios. Estos resultados, junto con los obtenidos por espectroscopía de UV-visible (figura 7-IV), parecen indicar que el complejo de MoO(IV), que posiblemente se forma, es altamente inestable, descomponiéndose a medida que se forma en el transcurso de la reacción.

Discusión de los resultados.

Los resultados anteriores muestran que siempre que se hace reaccionar el complejo $(\text{N}(\text{Bu})_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ con un tiol alifático, se obtiene como producto de oxidación del substrato el disulfuro. En cambio, la estequiometría de la reacción, así como las especies derivadas del complejo inicial, dependen del pH. del medio.

Cuando la reacción tiene lugar en ausencia de protones, tanto el espectro de UV-visible como de Resonancia Magnético Nuclear de ^{13}C e ^1H , indican que existe una degradación paulatina del complejo inicial. La formación en cambio de una mol de disulfuro por mol de complejo de $\text{MO}_2(\text{VI})$, es consistente con la obtención como producto final de reducción de una especie de $\text{MoO}(\text{IV})$, complejo que parece que degrada de forma inmediata, motivo por el cual no ha podido ser aislado.



Una descomposición similar a la observada en estas experiencias e inducida por el exceso de tiol, se ha podido constatar en otras reacciones similares existentes en la bibliografía con otros complejos de $\text{Mo}(\text{IV})$ ($[\text{MoO}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})]$).

Estos resultados contrastan con los obtenidos a pH-ácido, en donde, tanto la estequiometría de la reacción, formación de 0'5 moles de disulfuro por mol de complejo inicial de $\text{Mo}(\text{VI})$, como las características espectroscópicas (UV-visible y R.S.E.) del producto derivado del complejo de partida, inducen a pensar en la formación como producto final de la reacción de un complejo monómero de $\text{Mo}(\text{V})$. Estos resultados son análogos a los obtenidos en la reacción entre el $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y el

ácido tiobencílico, resultados que hemos comentado extensamente en el capítulo anterior.

**V.-AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION DEL
COMPLEJO (Bu₄N)[MoO(O₂CC(S)Ph₂)₂]-**

V-1. -INTRODUCCION.

De acuerdo con los resultados que acabamos de exponer, la formación, a un pH ácido, de una especie monómera de Mo(V) es un resultado altamente significativo, dada la reactividad que poseen todos los sistemas estudiados con anterioridad, donde sólo se observa la formación de especies de Mo(IV), y la similitud con los sistemas enzimáticos en los que también se observa la formación de este tipo de especies.

Además, desde un punto de vista exclusivamente estructural e independientemente de lo anterior, un posible aislamiento y posterior caracterización de esta especie mediante difracción de Rayos X posee un interés adicional muy considerable. En efecto, existen en la actualidad claras manifestaciones de la necesidad de disponer de una colección de modelos estructurales que permitan correlacionar, de forma empírica e inmediata, los entornos de coordinación de estas especies complejas con sus espectros electrónicos y de R.S.E.. Los datos disponibles actualmente indican, que existe una clara dependencia entre las propiedades espectrales y la naturaleza y disposición geométrica de los ligandos coordinados al molibdeno, de forma que ligeras variaciones en la geometría o en el tipo de ligando, origina grandes variaciones de los parámetros espectrales.

Desafortunadamente, son muy pocos los complejos monómeros de Mo(V) estructuralmente bien caracterizados, dada la dificultad que entraña su cristalización y la enorme tendencia que manifiestan a dimerizar, mediante la formación de dímeros con enlaces μ -oxo. En la actualidad se está aún muy lejos, por tanto, de poder correlacionar los espectros de los enzimas con los entornos de coordinación que posee el molibdeno del centro activo, siendo un objetivo imprescindible para poder llegar a este punto, la síntesis y caracterización estructural de nuevos complejos. En palabras de *J. Enemark*, uno de los más destacados investigadores en esta materia, la situación actual se puede resumir de la siguiente forma:

" The R.S.E. spectrum of xanthine oxidase was first reported in 1959 (92). From comparison of the spectral parameters from the enzyme to those from Mo(V) species in aqueous solutions of thiols it was suggested that one or more sulfur atoms were ligated to the molybdenum atom in xanthine oxidase (93) ". Este autor concluye el artículo diciendo " a complete understanding of this system still eludes us,...(but)... the solution to this problem is near at hand. In the intervening years, however, progress in developing a suitable catalog of R.S.E. data for relevant mononuclear molybdenum (V) complexes of known structure has been frustratingly slow".

Mucho más recientemente, este mismo autor se reitera en la necesidad que sigue habiendo en la actualidad de caracterizar especies complejas de Mo(V) (94): *"The molybdenum (V) states of "oxo-type" molybdoenzymes have been extensively investigated by R.S.E. techniques for over 25 years. However, interpretation of the wealth of the R,S.E. data has been hampered by the lack of well-characterized series of Mo(V) complexes".*

Como ya hemos comentado exhaustivamente a lo largo de esta memoria, no cabe ninguna duda de que la dificultad para obtener complejos de Mo(V) monómeros, está relacionada con la tendencia manifiesta que poseen estas especies a formar enlaces μ -oxo. En nuestro caso su no formación debe suponerse que está relacionada con el efecto estérico, que ejercen los grupos fenilo de las moléculas coordinadas de ácidos tiocarboxílicos.

De acuerdo con esto, son muy pocos los complejos del tipo MoO(V)³⁺ conteniendo, al igual que las formas reducidas de los enzimas, un oxígeno terminal, cuya estructura ha podido ser resuelta mediante difracción de Rayos X. Además de los pocos caracterizados, hay algunos, tales como el complejo [MoOCl₃(SPh₃)] (95), que deben ser descartados debido a que su entorno de coordinación es claramente incompatible con los datos de EXAFS obtenidos para los enzimas.

Para los molibdo-enzimas estudiados, los datos de espectroscopía EXAFS garantizan la existencia de un grupo oxo terminal, y dos o tres azufres de carácter tiólico. Junto a estos enlaces existe además la posibilidad de que haya un Cl y uno o dos O/N de la cadena proteica enlazados con el molibdeno, de la forma reducida del enzima que corresponde a un estado de oxidación del molibdeno de (V) o (IV), o de mezclas.

En la tabla 2-V de este capítulo, se indican todas las especies monooxo de Mo(V) y Mo(IV) monómeras que han podido ser caracterizadas hasta la fecha.

Si consideramos que los dos complejos con 4 y 3 iones cloruro como ligandos, son claramente descartables por la razón que acabamos de indicar,

nos encontramos en que el número de especies es claramente reducido. De entre éstas, todas menos una, $[\text{LMoO}(\text{SPh})_2]$, que es de estructura octaédrica y contiene una molécula del ligando hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazoil)borato (L), y dos moléculas de benzenotiolato, son complejos pentacoordinados de base cuadrada, que poseen cuatro grupos tiolato en la base y un grupo oxo apical.

Dado que los únicos entornos caracterizados son el MoOS_4 (pirámide de base cuadrada) y MoON_3S_2 (octaédrica), es evidente la necesidad y el interés que tiene el obtener y caracterizar nuevos complejos con entornos de coordinación más relevantes, que puedan servir para cumplir el objetivo de correlacionar las propiedades estructurales y espectroscópicas de los enzimas.

V-2. -SÍNTESIS.

La obtención en estado sólido de la sal de tetrabutilamonio del complejo aniónico $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, se puede efectuar partiendo directamente de molibdato sódico o del complejo de Mo(VI) ($[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$). En ambos casos el reductor más adecuado para efectuar la reducción de Mo(VI) a Mo(V) es un exceso de ácido tiobencílico, que, como hemos demostrado anteriormente, se oxida al correspondiente disulfuro.

Un procedimiento standard de obtención a partir del complejo $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ es el que se detalla a continuación.

En una ampolla de vidrio de 50 ml. de capacidad se disolvieron 0'18 gr. de ácido tiobencílico (0'74 mmoles) en 10 ml. de metanol. La disolución que resulta se desoxigenó durante media hora con una corriente de argon, y se

le adicionó finalmente 0'25 gr. (0'29 mmoles) del complejo de Mo(VI). Una vez cerrada la ampolla con un soplete, se dejó en un congelador a -10 °C. Esta disolución adquirió inmediatamente una coloración púrpura muy intensa, obteniéndose al cabo de pocas horas unos cristales rómbicos de color verde muy sensibles al aire. Una vez abierta la ampolla bajo atmósfera inerte, se recogieron 0'15 gr. (62%) de este producto, cuyo análisis elemental es C= 63'4 %, H= 6'7 %, S= 78 % y N=1,5 %.

La obtención de este mismo complejo sin necesidad de sintetizar previamente el complejo de Mo(VI), se efectuó de la siguiente forma. Se disolvieron 0'480 gr. de ácido tiobencílico, 0'160 gr. de Bu₄NBr y 0'120 gr. de Na₂MoO₄ 2H₂O en una ampolla que contenía 6 ml. de metanol. A continuación se pasó una corriente de argón a través de esta disolución durante 30 minutos y se selló con un soplete. Al cabo de 24 horas aparecen los cristales verdes anteriormente descritos.

Ambos métodos de obtención permiten aislar monocristales del tamaño adecuado para su posterior estudio estructural mediante difracción de Rayos X.

V-3. -CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA.

Los cristales obtenidos se caracterizaron en estado sólido mediante espectroscopía Infrarroja, y en disolución por espectroscopía UV-visible, y de R.S.E..

Espectroscopía Infrarroja.

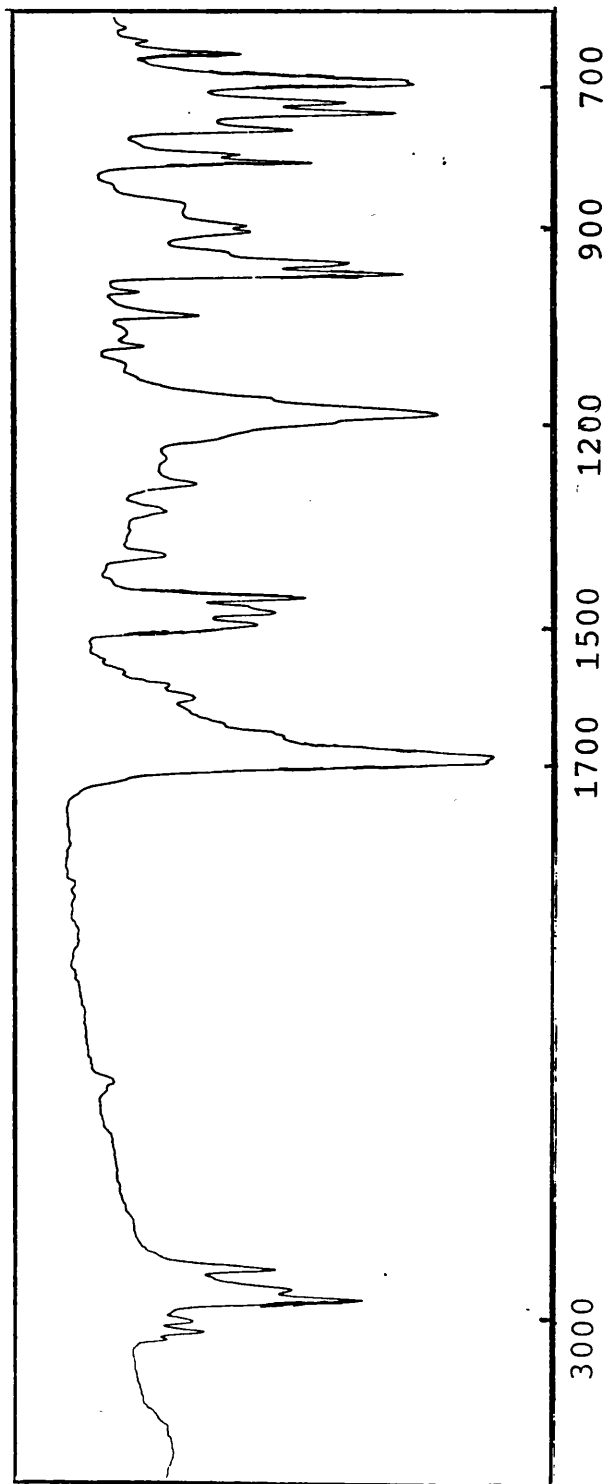


Figura 1-V. - Espectro de I.R. del complejo $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.

En la figura 1-V se muestra el espectro obtenido con pastilla de KBr en el rango de frecuencias comprendido entre 4000-600 cm⁻¹. La característica más relevante de los espectros de I.R. de los oxocomplejos de molibdeno es la presencia de una o dos bandas intensas en la zona de 1000-900 cm⁻¹, que corresponden a vibraciones de stretching de los enlaces Mo=O_t terminales. La presencia de un enlace de estas características en este complejo se manifiesta en una banda intensa a 970 cm⁻¹.

Comparando esta frecuencia con la obtenida para los enlaces Mo=O_t del complejo de Mo(VI) (ν= 855 y 900 cm⁻¹), la disminución que se observa en este complejo está de acuerdo con lo esperado para un compuesto en un estado de oxidación mayor y un enlace más largo. Esta tendencia se encuentra bien reflejada en los pocos ejemplos que existen en la bibliografía, en donde se demuestra que su variación es MoO²⁺ > Mo₂O₃⁴⁺ > MoO₂²⁺ (104).

Otro hecho que debemos resaltar, es la ausencia de bandas en la región comprendida entre 800-600 cm⁻¹ que podrían ser indicativas de la presencia de un enlace Mo-O-Mo (104). Aunque esta banda no es tan fácil de asignar, debido a que posee una intensidad menor y es más ancha que la de los enlaces Mo=O_t, parece que no está presente y, por tanto, se puede decir que el espectro de I.R. está de acuerdo con el carácter monómero que posee esta especie.

Espectroscopía UV-visible.

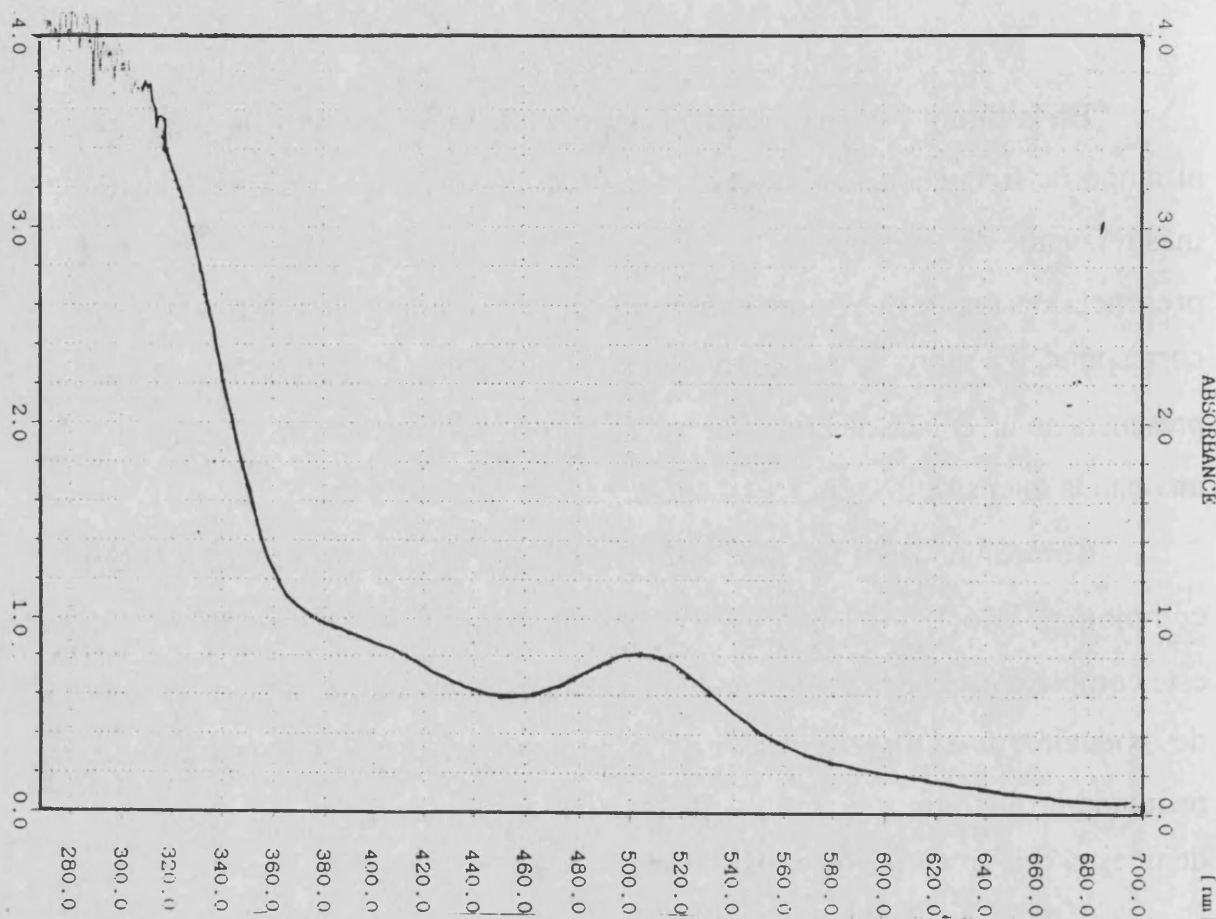


Figura 2-V. -Espectro de UV-visible para el complejo $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.

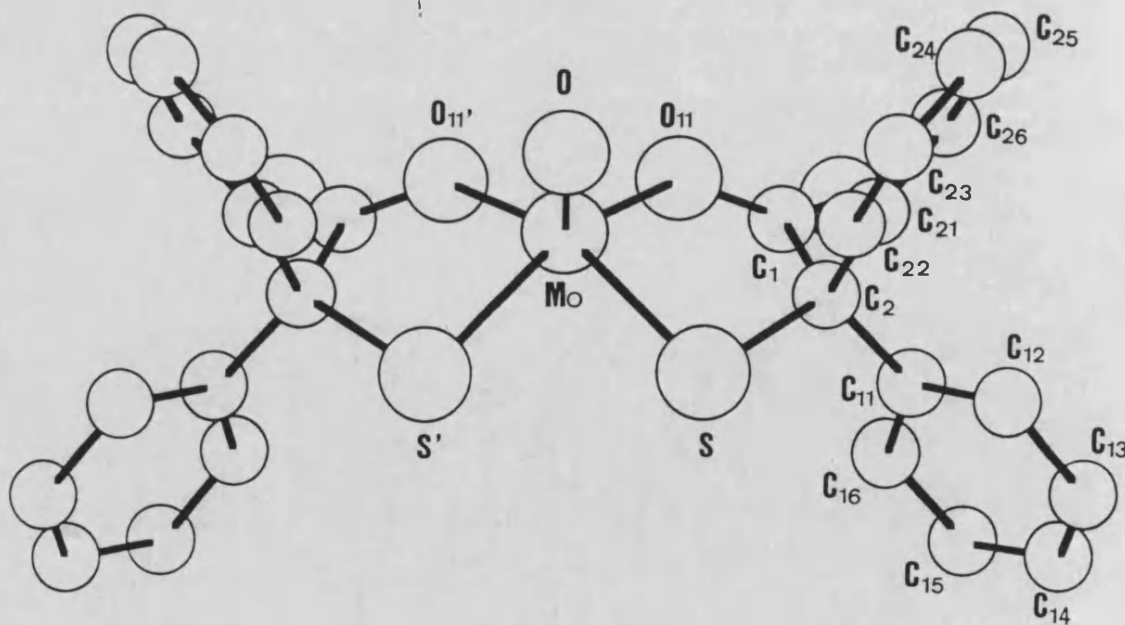
El espectro electrónico que se obtiene al disolver esta sal en metanol, es el que se muestra en la figura anterior. Dicho espectro es totalmente comparable al que se obtiene al finalizar la reacción entre el complejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y el ácido tiobencílico, o un tiol alifático en medio

ácido, de forma que se puede suponer que esta especie aislada es la misma que la formada en estas reacciones. Esta conclusión es ratificada por el espectro de Resonancia de Spin Electrónico del [Mo^VO(O₂CC(S)Ph₂)₂]⁻, que como en el caso anterior, es idéntico al obtenido en la reacción entre el Mo(VI) y el ácido tiobencílico (figura 5-IV).

Caracterización estructural mediante Espectroscopía de Rayos X.

De las aguas madres de la reacción descrita anteriormente se aislaron cristales bien formados, uno de los cuales (sellado en un capilar) se sometió a difracción de Rayos X, siendo el procedimiento experimental seguido el descrito en el APENDICE 2.

Figura 3-V. Estructura de Rayos X para el complejo $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.



La figura 3-V muestra una perspectiva del anión complejo [Mo^VO(O₂CC(S)Ph₂)₂]⁻. El átomo de Mo(V) se encuentra situado en el interior de una pirámide de base cuadrada, cuya base está formada por los dos oxígenos hidroxílicos del grupo carboxilato y los dos azufres tiolato, ambos en disposición cis, mientras que la posición apical la ocupa un grupo oxo. El átomo de molibdeno está situado 0'73 Å por encima del plano basal, presentando el complejo una simetría C_s con el átomo de molibdeno y oxígeno apical contenidos en el plano especular.

Lo primero que debemos resaltar en la discusión que vamos a realizar de la estructura de este complejo, es su carácter monómero y la presencia de dos grupos carboxílicos en la esfera de coordinación del molibdeno. Esta última propiedad hace que este compuesto, el bis(2,2-difenil-2-mercaptoacetato)oxomolibdato(V), sea el primer complejo monómero de Mo(V), conteniendo grupos tiolato y carboxilato coordinados, y un entorno del tipo MoO(O₂S₂), caracterizada estructuralmente por Rayos X.

El interés que presenta este tipo de complejos como modelos estructurales del centro activo del cofactor molibdeno, se ha discutido previamente en la introducción de este capítulo. Ahora, en este apartado, nos centraremos en la comparación de los parámetros estructurales calculados para nuestro complejo y los aportados en la bibliografía para compuestos similares. Resaltaremos también las similitudes que el complejo que presentamos pueda tener con los molibdo-enzimas.

Lo primero que llama la atención en la figura 3-V es la disposición cis de los sustituyentes, ya que la simple pérdida de un grupo oxo en el complejo de Mo(VI) nos conduciría a la más lógica disposición trans. Esta conclusión

deriva no obstante de un análisis superficial del problema, ya que la disposición global de los grupos coordinantes está de acuerdo con lo esperado, teniendo presente su distinta capacidad para formar enlaces π con los orbitales 4d del molibdeno. Así el grupo oxo, que es el que más capacidad tiene (mayor efecto trans), posee una vacante de coordinación en posición trans, mientras que los grupos tiolato se sitúan mutuamente en posición cis y trans a un grupo carboxílico, que es el de menor capacidad para competir por los orbitales metálicos vacíos de simetría π .

En la tabla 1-V se indican algunas de las distancias y ángulos seleccionados para el complejo $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)]^-$ (el listado completo se incluye en el APENDICE 2), y en la tabla 2-V se comparan algunos de estos datos estructurales con otros complejos de geometría similar.

Tabla 1-V. Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace más importantes para el complejo $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.

DISTANCIAS (Å).		ANGULOS	
Mo-S	2.342(3)	O-Mo-S	108.4(2)
Mo-O	1.633(8)	O(11)-Mo-S	81.0(2)
Mo-O(11)	1.999(6)	O(11)-Mo-O	111.1(3)
		C(2)-S-Mo	98.4(3)
		S-Mo-S	86.3(2)

Tabla 2-V. Parámetros estructurales más importantes para complejos monoméricos de Mo(V) y (IV), con una estructura de pirámide de base cuadrada.

<u>complejo</u>	<u>Mo-O_t</u>	<u>Mo-S</u>	<u>plano</u>
$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$	1'610	----	0'61.
$\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{SPPH}_3)$	1'647	2'460	0'65.
$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{bdt})_2]^-$	1'668	2'377	0'73.
$[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bdt})_2]^{2-}$	1'699	2'388	0'74.
$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^-$	1'699	2'403	0'82.
$[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7))_2]$	1'664	2'413	0'83.
$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^-$	1'672	2'300	0'76.
$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{S})\text{CPh}_2)_2]^{2-}$	1'636	2'349	0'73.

De la observación y el estudio de la tabla 2-V. se deduce claramente que la distancia $\text{Mo}=\text{O}_t$ (1'636(9) Å) es menor que la de cualquiera de los tetratiolato-complejos, lo que indica que la sustitución de dos de estos grupos por carboxilos origina una disminución de la distancia de este enlace (96). Este resultado se puede explicar con un razonamiento análogo a como se interpreta la variación del enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$, al pasar de la especie MoOCl_4^- a la de $\text{MoOCl}_3\text{SPPH}_3$. Aunque pueden existir también efectos estéricos que provoquen un alargamiento de este enlace (96, 102), no cabe duda que la sustitución de un cloruro por un ligando más blando, como un átomo de azufre, conduce a una mayor competencia por los orbitales π que forman el enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$, lo que explica su destabilización. Comparando nuestro



complejo con los tetratiolatos, la sustitución de dos átomos de S por dos oxígenos carboxilato implica una disminución en la competencia por los orbitales π del metal, lo que aumenta la estabilidad del enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ y provoca su acortamiento.

La mayor interacción $d\pi-p\pi$ existente en el enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ del complejo con el ácido tiobencílico, se refleja también en el valor del ángulo $\text{O}_{\text{basal}}-\text{Mo}-\text{S}$ ($140'5^\circ$), que es menor que el observado para los tetratiolatos de la tabla 2-V, con valores comprendidos entre $142'0$ y $143'9^\circ$. En efecto, en los complejos con estructura piramidal de base cuadrada, la estabilidad del enlace π entre el átomo central y el que ocupa una posición apical, depende marcadamente del valor de este ángulo Φ (97), y en la figura 4-V se representa la variación en la energía de los distintos orbitales d del metal en función de su valor (105).

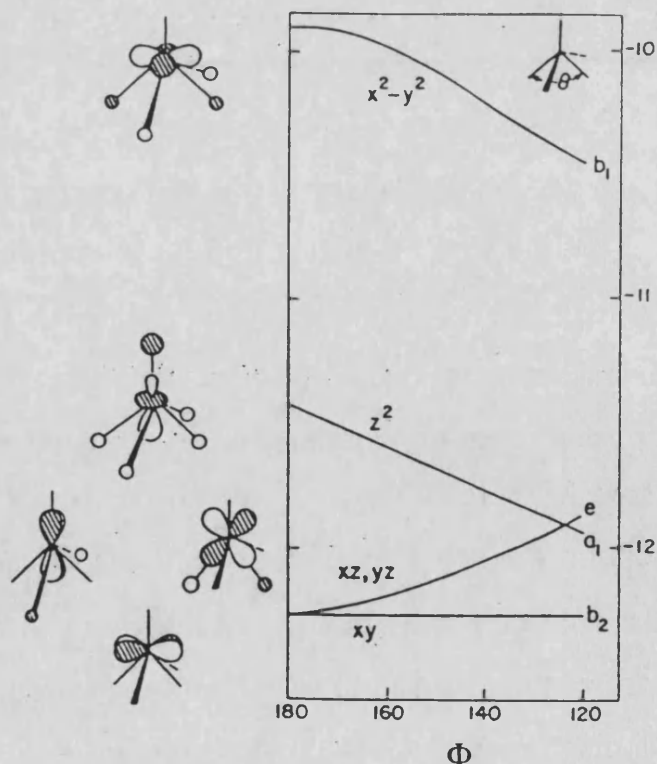
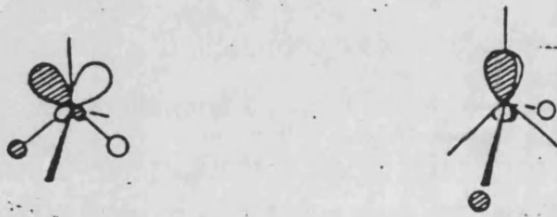
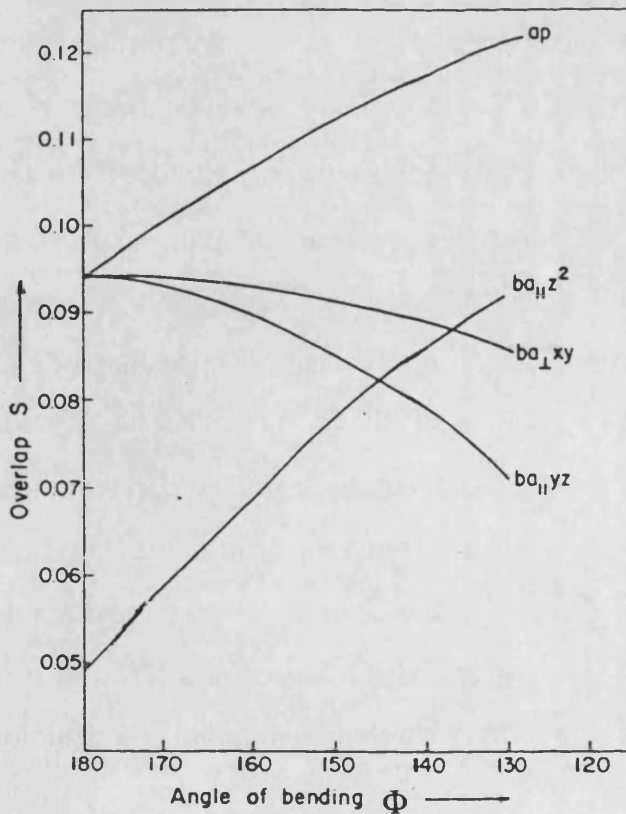


Figura 5-V. - Variación de la energía de los orbitales d del metal.

Cuando el ángulo Φ decrece, los orbitales degenerados d_{xz} , d_{yz} del metal aumentan su energía, debido a una interacción antienlazante con los ligandos basales. Este efecto produce un "desplazamiento" de la hibridación hacia la posición apical de la siguiente forma:



y ello conduce a potenciar la interacción π entre el metal y el ligando en dicha posición, como muestra el siguiente diagrama:



Ambos factores, naturaleza del carboxilo y ángulo Φ pequeños, contribuyen pues a la disminución observada del enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ en comparación con los tetratiolato-complejos.

En cuanto a la disminución de las distancias Mo-S en la especie carboxilada, ambas son indistinguibles (2'349 Å), y menores que las determinadas en los tetratiolato complejos. Dado que la interacción total π de estos ligandos basales con los orbitales d metálicos, es prácticamente independiente del valor del ángulo Φ , la diferencia en estas longitudes de enlace (0'04 Å), debe tener su origen en el menor efecto trans que posee el grupo carboxilo, con relación a un grupo tiol, que hace que el enlace Mo-S trans a un grupo carboxilo, se acorte.

Finalmente, y aunque dejamos para otro apartado la discusión de las semejanzas estructurales que tiene este complejo con los molibdo-enzimas, es importante destacar algunas de las propiedades estructurales, que hacen de esta especie un compuesto modelo de la forma reducida de ciertos enzimas.

En primer lugar, las distancias de los enlaces $\text{Mo}=\text{O}_t$ y Mo-S son totalmente comparables a los valores deducidos para las mismas, en sistemas enzimáticos, mediante espectroscopía de EXAFS. En la forma reducida del enzima *Chlorella Vulgaris* Nitrato reductasa (98), los datos de EXAFS ponen en evidencia la presencia de un solo enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ a 1'67 Å y dos enlaces Mo-S a 1'67 Å. Existe además una interacción de enlace con un átomo de N o de O situado a 2'07 Å, perteneciente a un ligando coordinado. Aunque mediante esta técnica no se puede distinguir átomos de O del N, no cabe duda que la distancia de 2'013(7) Å, para el enlace Mo-O(carboxilato), hace que este grupo carboxilato sea un candidato muy viable para ocupar esta posición, en la esfera

de coordinación del molibdeno del centro activo del enzima. En segundo lugar, aunque no es posible deducir por EXAFS la disposición relativa a los ligandos coordinados, una configuración cis entre los átomos de azufre está de acuerdo con las ideas más actuales sobre el cofactor molibdeno Mo-co (106, 107, 108), constituido por un átomo de molibdeno coordinado a un pterina conocida como molibdopterina. El aislamiento y caracterización de este último componente, demuestra la existencia de un grupo ditioleno para enlazarse al átomo de molibdeno, lo cual requiere la disposición cis de ambos azufres.

Finalmente, la vacante existente en posición trans al oxígeno terminal, permite suponer que la interacción con substratos dadores de átomos de oxígeno, tales como los iones nitrato, se encuentra favorecida. De ser así, la reoxidación de esta especie al complejo original de Mo(VI) daría lugar a la posibilidad de diseñar ciclos catalíticos con claras implicaciones enzimáticas, como veremos más adelante.

VI.-ELECTROQUIMICA.

VI-1. -INTRODUCCION.

Como ya hemos indicado, una de las características básicas de los compuestos modelo de los enzimas de molibdeno es la de presentar formas monómeras estables de molibdeno (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 ciclovoltamperometría 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 enzimáticos.

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 (recordemos que el efecto inhibitor del wolframio sobre la actividad enzimática parece asociarse a los mayores potenciales de reducción de sus compuestos homólogos (123)). Por otra parte, la accesibilidad de los estados de oxidación (VI), (V) y (IV) requiere que los potenciales de reducción de los pares Mo(VI)/Mo(V) y Mo(V)/Mo(IV) no se encuentren muy separados (124).

Bajo esta doble perspectiva, se han realizado numerosos estudios sobre la respuesta electroquímica de diferentes compuestos de coordinación del molibdeno, incluyendo ligandos de diferentes tipos. Abundan los estudios en medios no acuosos, preferentemente de cis-dioxocomplejos, entre los que podemos citar, brevemente, ditiocarbamatos (125), aminotioles tetradentados aromáticos (126), derivados de la quinoleina (127), ligandos dadores tipo (N_2S_2) (128) y diferentes bases de Schiff (129).

En el siguiente apartado, expondremos detalladamente los resultados más significativos obtenidos mediante estos estudios, con el fin de compararlos con los obtenidos para los complejos derivados del ácido tiobencílico.

Es importante remarcar que los estudios en disolución acuosa están limitados por la insolubilidad de un gran número de estos compuestos. De hecho, en este medio únicamente se ha descrito en detalle el comportamiento electroquímico del sistema molibdeno-catecol (130). Sin embargo, en éste la reducción sobre electrodo de mercurio del complejo $[Mo^{VI}O_2(cat)_2]^{2-}$ conduce a especies mononucleares de Mo(V) y Mo(III), requiriendo la obtención de especies de Mo(IV) la adición de un exceso de piridina.

En esta sección se describen los estudios ciclovoltamperométricos realizados en agua, metanol (MeOH) y DMF de los complejos de molibdeno (VI) y molibdeno (V) con el ácido tiobencílico, previamente sintetizado.

La solubilidad de los compuestos $(NH_4)_2[MoO_2(OOCC(S)Ph_2)_2]$ y $(Bu_4N)_2[MoO_2(OOCC(S)Ph_2)_2]$ en agua, permite su estudio en disolución acuosa, estudio que no es posible realizar con el complejo de Mo(V), para el que nos hemos restringido a disoluciones en MeOH y DMF. El estudio de las disoluciones de estas especies, debe completarse, necesariamente, con el del

ácido tiobencílico y sus derivados, puesto que son capaces de sufrir diferentes procesos electroquímicos en las condiciones experimentales utilizadas.

Los estudios en disolución acuosa se han centrado en el empleo del electrodo de gota colgante de mercurio, que permite trabajar en un intervalo amplio de potenciales negativos. Sin embargo, para los registros ciclovoltamperométricos en MeOH y DMF se han utilizado con preferencia electrodos de carbono, platino y oro, que proporcionan, como es bien conocido (131), un amplio margen de potenciales de trabajo. En nuestro caso, y como ventaja adicional, cabe citar el hecho de que el electrodo de mercurio ofrece una respuesta muy específica, pero compleja, en su interacción con el ligando, lo que interfiere en el estudio del comportamiento electroquímico de los complejos de molibdeno.

Datos experimentales.

Se han utilizado técnicas ciclovoltamperométricas y polarográficas, sobre disoluciones de diferentes especies previamente desgasificadas por burbujeo de argon durante diez minutos. Todas las operaciones se realizaron a temperatura ambiente, entre 20 y 25 °C.

En disolución acuosa se utilizaron como electrolitos disoluciones de KCl, en concentraciones entre 0'2 y 1'0 M, y disoluciones de acético /acetato de sodio en concentración total 0'20 M. En MeOH y DMF se utilizó como sal de fondo hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, en concentración 0'10 M.

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo en una celda de tres electrodos, con enclaves auxiliares para la entrada y salida de gases. Como electrodos de trabajo se utilizaron un electrodo Metrohm AGCH 9100 de gota colgante de mercurio ($A= 0'014 \text{ cm}^2$), y electrodos discoidales de oro ($A= 0'018 \text{ cm}^2$), carbono vitrificado ($A= 0'071 \text{ cm}^2$) y platino ($A= 0'11 \text{ cm}^2$). Como electrodo de referencia se utilizó en todos los casos un electrodo de calomelanos saturado (ECS). Para las experiencias en MeOH 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. Todos los potenciales en el texto van referidos al ECS.

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando un generador de funciones Newtronics 200P, conectado a un potencioestado de resistencia interna $1\text{K}\Omega$ y a un registro electromecánico Riker-denshi F-35. Las experiencias ciclovoltamperométricas se efectuaron a velocidades de barrido comprendidas entre $0'05$ y $0'5 \text{ V/s}$. Las polarografías se llevaron a cabo mediante la técnica de gota libre bajo altura constante de la columna de mercurio.

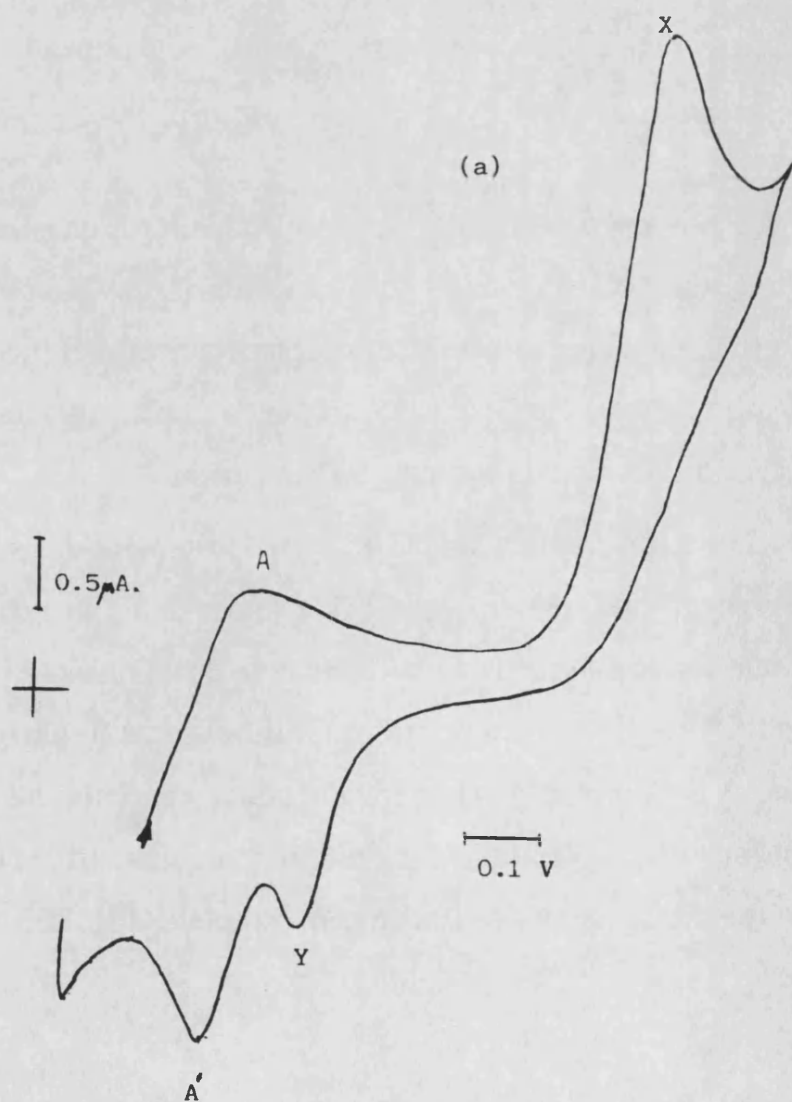
VI-2. -ESTUDIO CICLOVOLTAMPEROMÉTRICO DEL COMPLEJO $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OOC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ EN DISOLUCION ACUOSA.

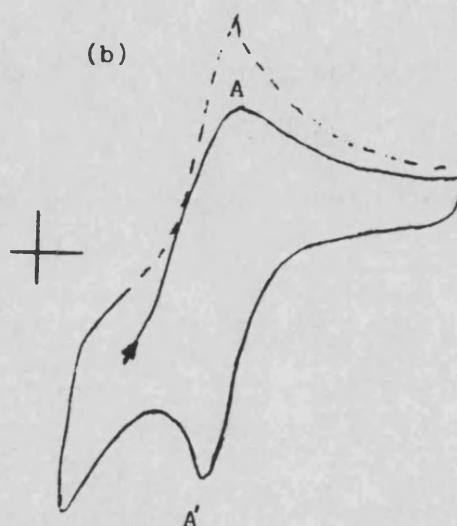
Se ha estudiado el registro voltamperométrico de las disoluciones acuosas del cis-dioxocomplejo formado por el molibdeno con el ácido

tiobencílico, en el intervalo de pH entre 3'5 y 6'5, en el que se encuentra escasamente disociado, de acuerdo con un estudio potenciométrico previo.

A pH= 5 los ciclovoltamperogramas sobre electrodo de mercurio entre 0'0 y -1'2 V, muestran un pico catódico principal (X) a -0'88 V, precedido de otro pico catódico a -0'27 V (A) mucho menos acusado. Como muestra la figura 1-VI(a), dos picos anódicos a -0'35 (Y) y -0'23 V (A') completan el registro ciclovoltamperométrico.

Figura 1-VI. - Ciclovoltamperogramas para el $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OOC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ en $\text{KCl } 1\text{M}$, $\text{pH}=4'95$. - a) entre 0'0 y -1'2 V., $v=0'14 \text{ V/s}$. - b) entre 0'0 y -0'5 V, $v=0'40 \text{ V/s}$.





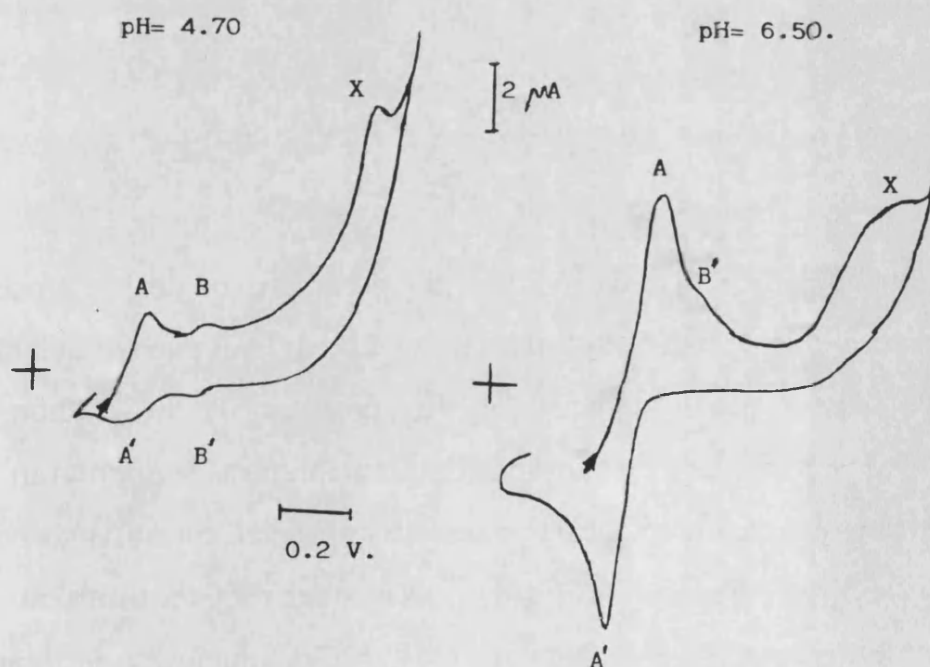
Los picos A y A' aparecen asociados formando un par quasi-reversible, puesto que al restringir el intervalo de potenciales utilizados al comprendido entre 0'0 y -0'50 V, permanecen inalterados, desapareciendo el pico anódico Y. Esto puede observarse en la figura 1-VI(b), en la que se aprecia, por otra parte, la existencia de una elevada corriente anódica inicial.

Este hecho se aprecia con claridad en los polarogramas de esta especie, en los que aparece una onda principal precedida de dos ondas menos acusadas que parten de una elevada corriente anódica. Se trata de un resultado frecuente en la electroquímica de los compuestos sulfurados. En particular, la electroquímica de los tioles esta caracterizada por la aparición de una onda anódica, que corresponde a la formación del tiolato de mercurio (I), pero, en cualquier caso, su electroquímica es sumamente compleja (132, 133, 134, 135, 136).

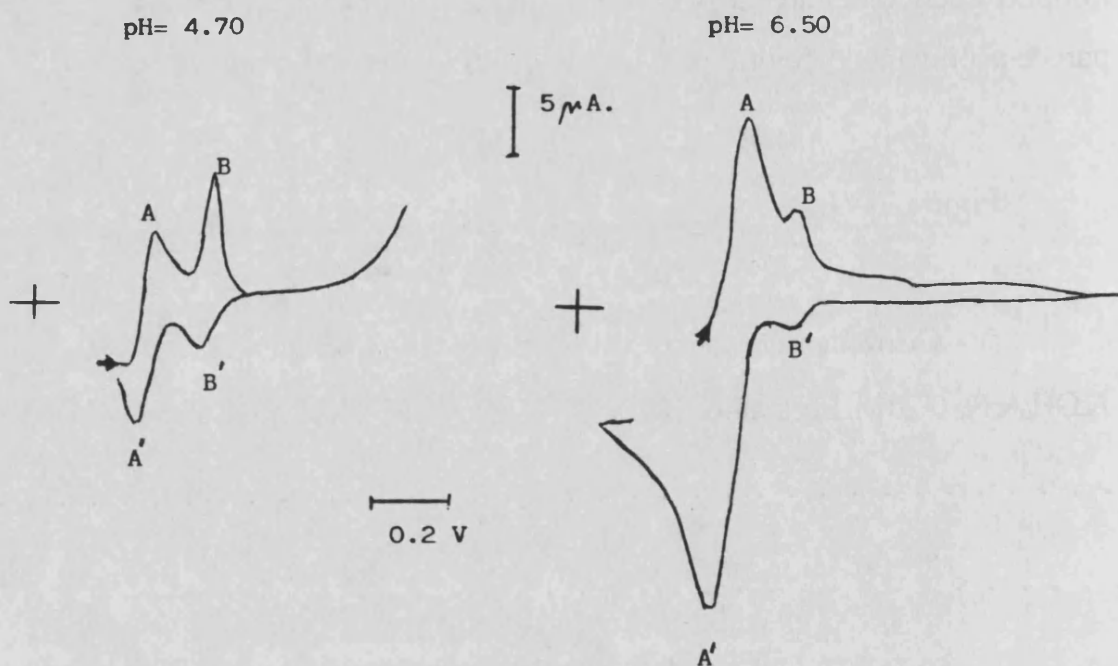
Por tanto, se hace necesario estudiar la respuesta ciclovoltamperométrica del ligando en las mismas condiciones. La figura 2-VI muestra los ciclovoltamperogramas correspondientes a disoluciones de ácido tiobencílico y del cis-dioxocomplejo formado con el molibdeno (VI), en tampón acético/acetato a pH= 4'7 y 6'5. En medio tamponado el par AA' parece acompañado de otro pico catódico (B) a potenciales próximos.

Figura 2-VI.

a) - Ciclovoltamperogramas para el complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, en AcOH/AcNa 0'20 M. Electrodo de Hg, $v=0'14$ V/s, $c=0'93$ mM. A pH= 4'70 y pH= 6'50.



b) - Ciclovoltamperogramas para el ácido tiobencílico, en AcOH/AcNa 0'2 M. Electrodo de Hg, $v=0'14$ V/s, $c=3'80$ mM. A pH=4'70 y pH=6'50.



La atribución de los picos ciclovoltamperométricos de los procesos electroquímicos que afectan al ligando libre y al complejo, pueden aclararse teniendo en cuenta que al aumentar el pH, aumentará la disociación del complejo, y los picos del mismo se reducirán mientras aumentarán los correspondientes al ligando libre. Estas expectativas parecen confirmadas por la experiencia, como muestra la figura 2-VI, que recoge también los ciclovoltamperogramas obtenidos a pH= 6'5 sobre disoluciones de ligando libre y de complejo respectivamente. Al variar el pH se observa un

desplazamiento de los potenciales de pico, así como una variación de la morfología del ciclovoltamperograma.

La tabla 1-VI recoge los potenciales ciclovoltamperométricos correspondientes a los procesos electroquímicos que afectan al ligando a diferentes valores del pH, claramente indicativos de que la transferencia electrónica va acompañada de protonación.

Tabla 1-VI. - Datos ciclovoltamperométricos sobre electrodo de mercurio correspondiente a los procesos electroquímicos que involucran al ligando. En disoluciones de éste (1) y del complejo (2), respectivamente. Potenciales de pico en mV respecto al ECS correspondientes a los picos AA' y B. Disoluciones en tampón acético/acetato de sodio, concentración total 0'20 M; velocidad de barrido 0'10 V/s.

(1)				(2)			
AA'		B		AA'		B.	
pH	-E _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}	pH	-E _{pc}	-E _{pa}	-E _{pc}
4'25	325	220	450	4'08	260	210	400.
4'70	360	260	510	4'55	310	245	480.
5'25	395	320	540	4'70	330	275	540.
5'40	410	340	560	5'44	410	340	600.
6'50	480	440	620	6'50	470	430	650.
				7'10	530	480	710.

El proceso de reducción X posee un potencial de pico ciclovolтамperométrico que varía de forma lineal con el pH, como indican los valores contenidos en la tabla 2-VI.

Tabla 2-VI. - Parámetros ciclovolтамperométricos para los procesos X e Y en disoluciones de $[\text{MoO}_2\text{L}_2]^{2-}$. Potenciales de pico en mV, y valores de la función corriente en $\text{A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$.

<u>pH</u>	<u>-E_{pc}(X)</u>	<u>I_{pc}(X)</u>	<u>-E_{pa}(Y).</u>
4'08	860	950	280.
4'37	875	1015	290.
4'55	930	975	315.
4'70	980	1025	350.
5'05	1010	995	380.
5'44	1070	1000	410.
6'50	1140	---	---
7'10	1270	---	---

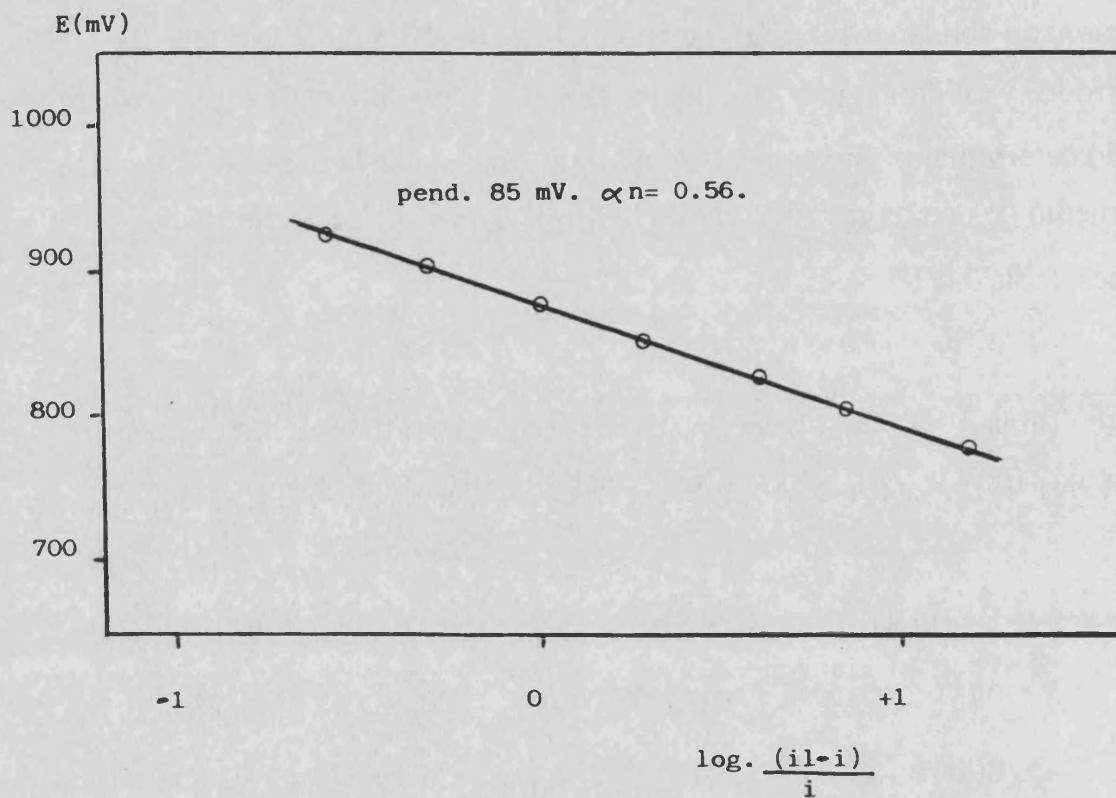
A partir de ellos es posible hacer una estimación del número de protones (q), que acompañan a la transferencia electrónica según (137):

$$\Delta E_p/\Delta pH = 59 (q/\alpha n). \text{ (mV a } 25 \text{ }^\circ\text{C.)}$$

Expresión en la que se incluye el coeficiente de electrotransferencia, α , relacionado con la cinética del intercambio electroquímico en la superficie del electrodo, y en donde n es el número de electrones transferidos. El factor αn puede determinarse directamente a partir del análisis de la onda polarográfica, por medio de una representación de $[\log((i_L - i)/i)]$ frente a E (representación de Tomes, tabla 3-VI).

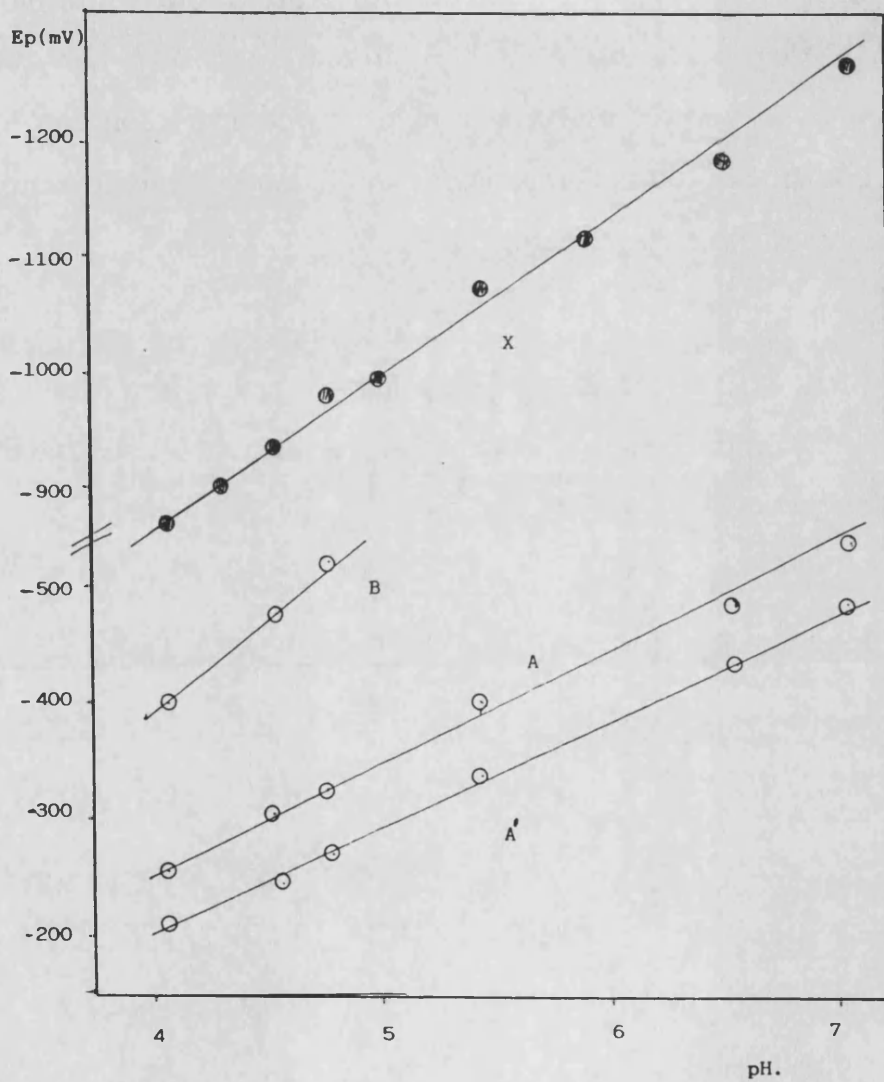
Tabla 3-VI.- Datos polarográficos y representación de Tomes correspondiente a una disolución 2'0mV de $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OOC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ en $\text{KCl } 0'2 \text{ M}$, a $\text{pH } 5'05$.

<u>-E (mV)</u>	<u>($i_L - i$) (μA)</u>	<u>i (μA)</u>	<u>$\log. [(i_L - i)/i]$</u>
775	15'0	1'0	1'176.
800	14'0	2'0	0'845.
825	13'0	3'2	0'602.
850	10'8	5'8	0'272.
875	8'2	8'5	-0'013.
900	5'5	11'5	-0'320.
925	3'5	13'5	-0'586.
950	1'5	15'8	-1'021.



En nuestro caso se obtiene una relación lineal, con una pendiente que corresponde a una transferencia electrónica irreversible, con $\alpha_n = 0.60$.

Figura 3-VI. - Variación con el pH de los potenciales de pico para los C.V. de las disoluciones acuosas de $\text{MoO}_2\text{L}_2^{2-}$. Electrodo de Hg, $v = 0'12 \text{ V/s}$.



A la vista de la figura 3-VI, que muestra la variación con el pH de los potenciales de los picos A, A', B y X, es posible obtener para X un valor de

$q=1$, lo que indicaría que la primera etapa de transferencia electrónica en dicho proceso va precedida de la captación de un protón.

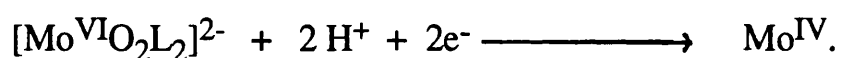
Los valores de la función corriente ciclovoltaerométrica ($I_p=i_p/Ac\sqrt{v}$) son del orden de $1000 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$, lo que sugiere que se trata de un proceso bielectrónico, por comparación con los valores correspondientes a otros complejos de molibdeno en medio acuoso, y que aparecen recogidos en la tabla 4-VI.

Tabla 4-VI. - Potenciales de pico y función corriente para diferentes complejos mononucleares de molibdeno en disolución acuosa. Potenciales en V respecto al ECS; función corriente en $\text{A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$.

<u>Especie</u>	<u>Proceso</u>	<u>E_p</u>	<u>I_p</u>	<u>Cond</u>	<u>ref.</u>
[MoO ₂ (cat) ₂] ²⁻	VI-V	-0'83	513	pH=9'6	(130).
	V-III	-1'04	908	id	(130).
[MoO ₃ (tcn)] ²⁺	VI-IV	-0'34	1250	2MCF ₃ SO ₃ H	(140).
[MoO ₃ (Asp)] ²⁻	VI-IV	-0'73	1560	pH=4'7	(141).
[MoO ₃ (IDA)] ²⁻	VI-IV	-0'70	1620	pH=4'2	(141).

(Ligandos: cat= catecol, tcn= N,N',N"-trimetil-1,4,7-triazacilononano, Asp= ácido aspártico, IDA= ácido iminodiacético.)

De acuerdo con estos resultados la etapa catódica X podría describirse como una reducción bielectrónica irreversible acompañada de transferencia de protones según:



Por su parte, el pico Y debe corresponder a la oxidación de la especie de molibdeno (IV). La altura del pico Y es del orden de la mitad de la del pico X, lo que sugiere que podría tratarse de un proceso de oxidación monoelectrónico. Esto es:



Estos resultados pueden considerarse indicativos de la presencia de los estados de oxidación VI, V, IV en la electroquímica del sistema molibdeno-ácido tiobencílico.

VI-3. -ESTUDIO ELECTRONICO EN MEOH Y DMF.

Dado que los estudios sobre la reactividad de los complejos de molibdeno con el ácido tiobencílico deben llevarse a cabo en medio no acuoso,

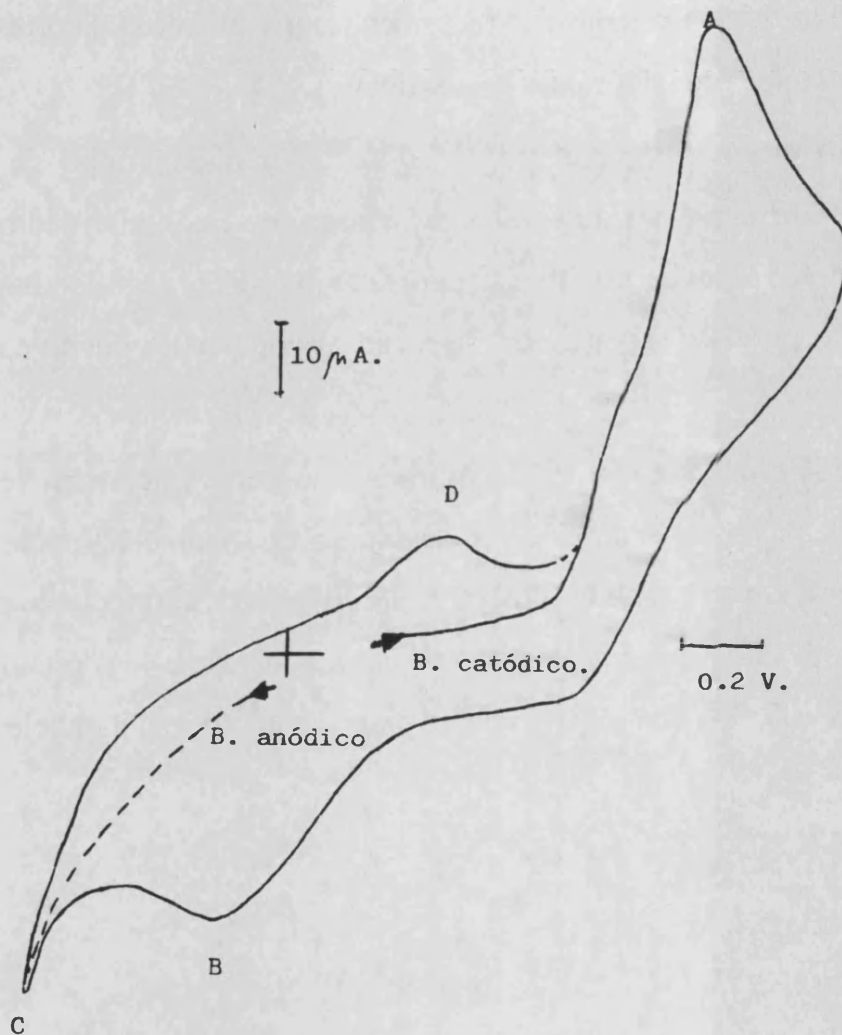
parece obligado el estudio de su comportamiento electroquímico en disolventes tales como MeOH y DMF. Por otra parte, esto permitirá un análisis comparativo con otras especies propuestas como compuestos modelo, ya que la mayor parte de los estudios electroquímicos realizados para otros compuestos de molibdeno con ligandos polidentados conteniendo grupos tiol, amino o carboxilato, se han llevado a cabo en disolventes apróticos.

La respuesta ciclovoltamperométrica obtenida en MeOH y DMF sobre electrodo de mercurio es formalmente similar a la ya descrita en agua, sin embargo, los picos correspondientes al ligando aparecen considerablemente aumentados, dando lugar a un patrón intensidad-potencial mucho más complicado. Es por ello que nuestro estudio se ha centrado en los electrodos de platino, carbono y oro.

Estudio electroquímico de las disoluciones de ácido tiobencílico y derivados.

La figura 4-VI muestra el ciclovoltamperograma sobre electrodo de platino de una disolución de ácido tiobencílico en DMF.

Figura 4-VI. - CV. del ácido tiobendico en DMF. Electrodo de Pt., $c = 2.98 \text{ mM}$, $(\text{TBA})\text{PF}_6 0.10 \text{ M}$, $v = 0.34 \text{ V/s}$.



En un barrido catódico inicial aparece un pico catódico bien desarrollado (A) a -1.15 V , eventualmente inflexionado, acompañado de un pico anódico situado a $+0.35 \text{ V}$ (B). Este pico va seguido de una prominente corriente anódica a partir de $+0.8 \text{ V}$, en la que la oxidación del disolvente parece superpuesta a la de un pico anódico (C) difícilmente individualizable. En

un segundo barrido aparece un pico catódico a -0.50 V(D), cuando previamente se han alcanzado potenciales iguales o superiores a $+1$ V.

Estos resultados indican que el pico (B) es atribuible a una especie química generada en la reducción (A), mientras que el pico (D) corresponde a la reducción de los productos de la oxidación (C).

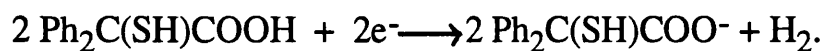
Los ciclovoltogramas registrados con barrido inicial en dirección anódica confirman estas observaciones. Puede verse con claridad que el pico (B) no aparece en el barrido inicial, pero si lo hace en el segundo barrido. A su vez, el pico catódico (D) aparece tras alcanzar potenciales positivos del orden de 1 V.

Todos los procesos electroquímicos poseen carácter irreversible. La corriente de pico para el proceso A muestra una variación claramente lineal con la concentración y la función corriente ($I_p = i_p / AC\sqrt{v}$), como puede observarse en la tabla 5-VI, se mantiene constante en torno a valores del orden de $500 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$, que sugieren que se trata de un proceso monoelectrónico.

Tabla 5-VI. - Potenciales y corrientes de pico para el proceso A en los CV. sobre electrodo de platino de disoluciones de ácido tiobencílico en metanol y DMF. En todos los casos $v=0'15$ V/s.

Metanol			DMF.		
Conc.(mM)	$E_{pc}(mV)$	I_{pc}	Conc.(mM)	$E_{pc}(mV)$	I_{pc}
1'00	-0'90	550	0'94	-1'20	535.
1'15	-1'05	500	2'13	-1'24	500.
2'79	-1'00	485	2'98	-1'26	460.
3'15	-1'05	515	3'20	-1'28	490.
			5'91	-1'32	425.

Por otra parte, este comportamiento es comparable al observado para diferentes ligandos sulfurados en medios apróticos. El pico catódico (A) podría corresponder a la reducción:



en la que se genera hidrógeno molecular e iones tiocarboxilato. Estos sufrirían una oxidación posterior (B), presumiblemente al disulfuro:



La tabla 6-VI muestra los potenciales encontrados por diversos autores para una serie de procesos análogos de diferentes ligandos sulfurados. En ella puede apreciarse una elevada homogeneidad en los patrones de respuesta electroquímica, lo que apoya las atribuciones anteriores.

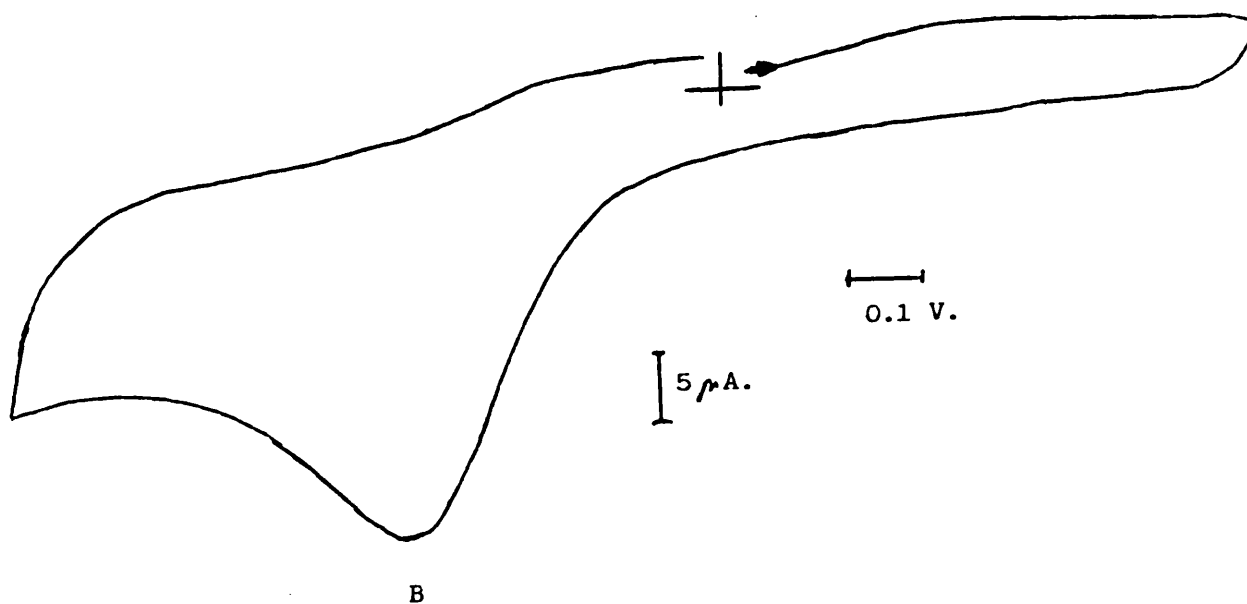
Tabla 6-VI. - Potenciales de pico sobre electrodo de platino correspondientes a los principales procesos electroquímicos descritos para tioles y ácidos tiocarboxílicos.

<u>Proce.</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Ep. V.</u>
$2\text{HSR} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{RS}^- + \text{H}_2$	PhSH	-1'40.
id.	p-tol-SH	-1'50.
id	Ph-CH ₂ -SH	-2'00.
$2\text{RS}^- \longrightarrow \text{RSSR} + 2\text{e}^-$	PhSH	+0'03.
id	p-tol-SH	-0'04.

id	Ph-CH ₂ -SH	-0'30.
id	2-MB	+0'15.
id	TBA	+0'38.
$2HS \longrightarrow RSSR + 2H^+ + 2e^-$	PhSH	+0'90.
id	p-tol-SH	+1'40.
id	Ph-CH ₂ -SH	+1'50.
$2R(SH)COOH + 2e^- \longrightarrow 2R(SH)COO^- + H_2$	2MB	-0'65.
id	TBA	-1'10.

Sin embargo, para obtener una confirmación experimental directa hemos procedido al estudio de diferentes derivados del ácido tiobencílico. Así, los ciclovoltagramas de la sal monosódica del ácido tiobencílico (NaHL), no muestran picos de reducción en el rango de potenciales entre +1'0 y -1'5 V. Como muestra la figura 5-VI, únicamente aparece un pico anódico a +0'40 V, identificable como proceso (B). Este resultado confirma la atribución del mismo a la oxidación de los iones carboxilato, así como la obtención de estos en la reducción (proceso (A)) del ácido tiobencílico.

Figura 5-VI. - CV. NaHL en DMF. Electrodo de carbono, $(TBA)PF_6$ 0'10 M, $v=0'14$ V/s.



La tabla 7-VI contiene los valores de los parámetros ciclovoltamperométricos determinados para este proceso sobre electrodo de carbono. El valor de la función corriente, $545 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$, correspondería a un proceso monoelectrónico.

Tabla 7-VI. - Parámetros ciclovolamperométricos para el proceso anódico (B), correspondiente a una disolución 1'84 mM de tiobencilato sódico en DMF. Sal de fondo (TBA)PF₆ 0'1 M Electrodo de carbono. Potenciales respecto al electrodo de colomelanos saturado.

v (V/s)	\sqrt{v}	E_{pa} (V)	i_{pa} (μ A).
0'090	0'296	0'410	23'5.
0'120	0'348	0'430	27'0.
0'135	0'366	0'440	28'5.
0'180	0'427	0'460	34'0.
0'200	0'447	0'470	35'0.
0'220	0'471	0'480	38'0.
0'310	0'559	0'500	42'0.
0'375	0'611	0'520	46'0.
0'435	0'661	0'540	50'0.
0'545	0'739	0'560	55'0.

Idéntico resultado se obtiene por adición de un equivalente de hidróxido de tetrabutilamonio a una disolución de ácido tiobencílico. La adición de un segundo equivalente de base modifica la respuesta electroquímica, de forma que, como muestra la figura 7-VI aparece un pico anódico a +1'08 V, atribuible

a la oxidación de los iones dicarboxilato al correspondiente disulfuro, lo que podemos representar como:

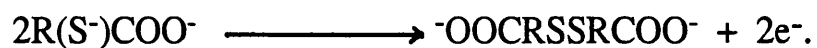
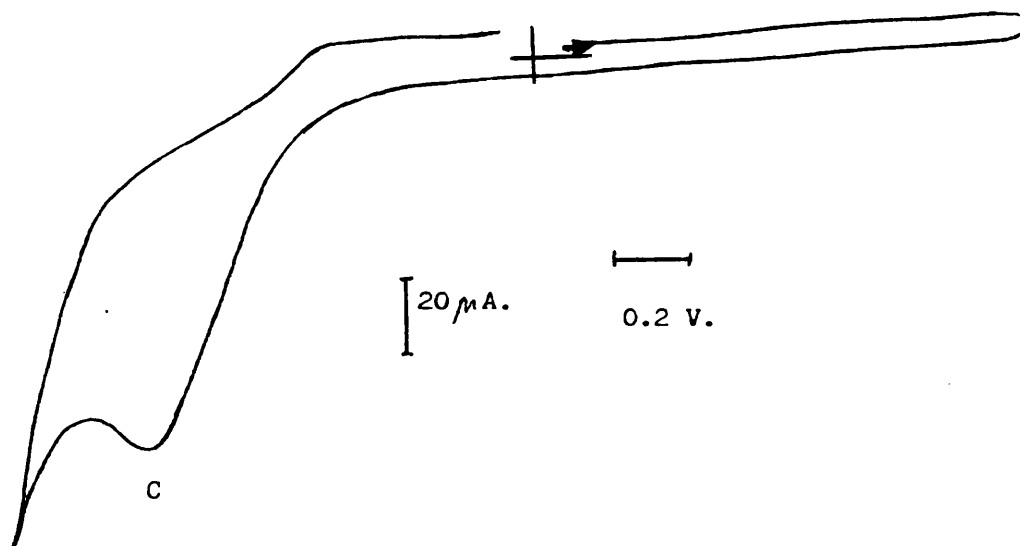


Figura 7-VI. - CV, de una disolución de ácido tiobencílico en DMF (4'90 mM) tras adicionar 2 equivalentes de (NBu₄)OH, Electrodo de carbono, v=0'080 V/s.

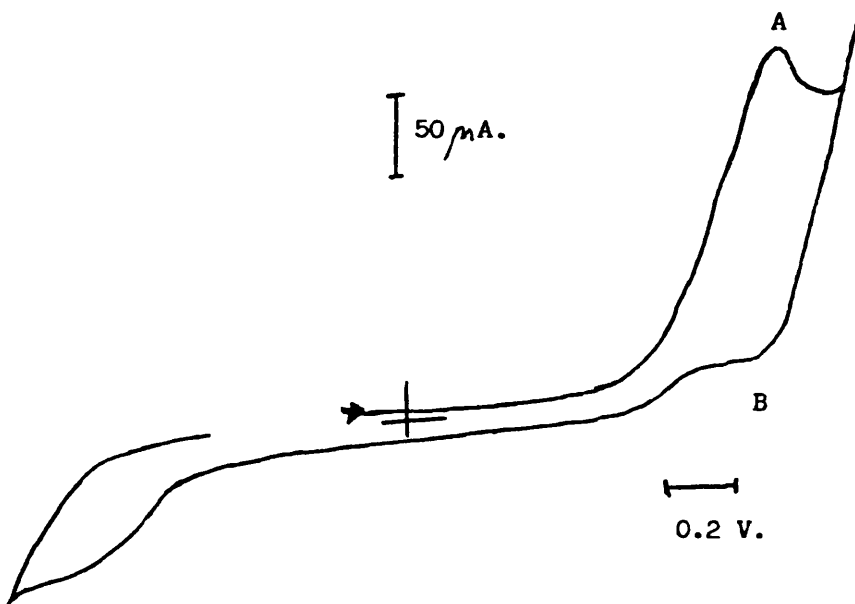


Proceso al que se superpondría, previsiblemente, la formación de tiofenona:



La respuesta electroquímica en metanol es muy similar, aunque en la región catódica está limitada por el más bajo potencial de descarga del disolvente. Los ciclovoltamperogramas sobre electrodo de platino muestran un pico de reducción a -1.00 V(A), seguido de un pico anódico menos acusado a $+0.4$ V(B) (figura VI-8).

Figura 8-VI. Disolución de ácido tiobencílico 2.8 mM en MeOH. Electrodo de Pt, $v = 0.33$ V/s.

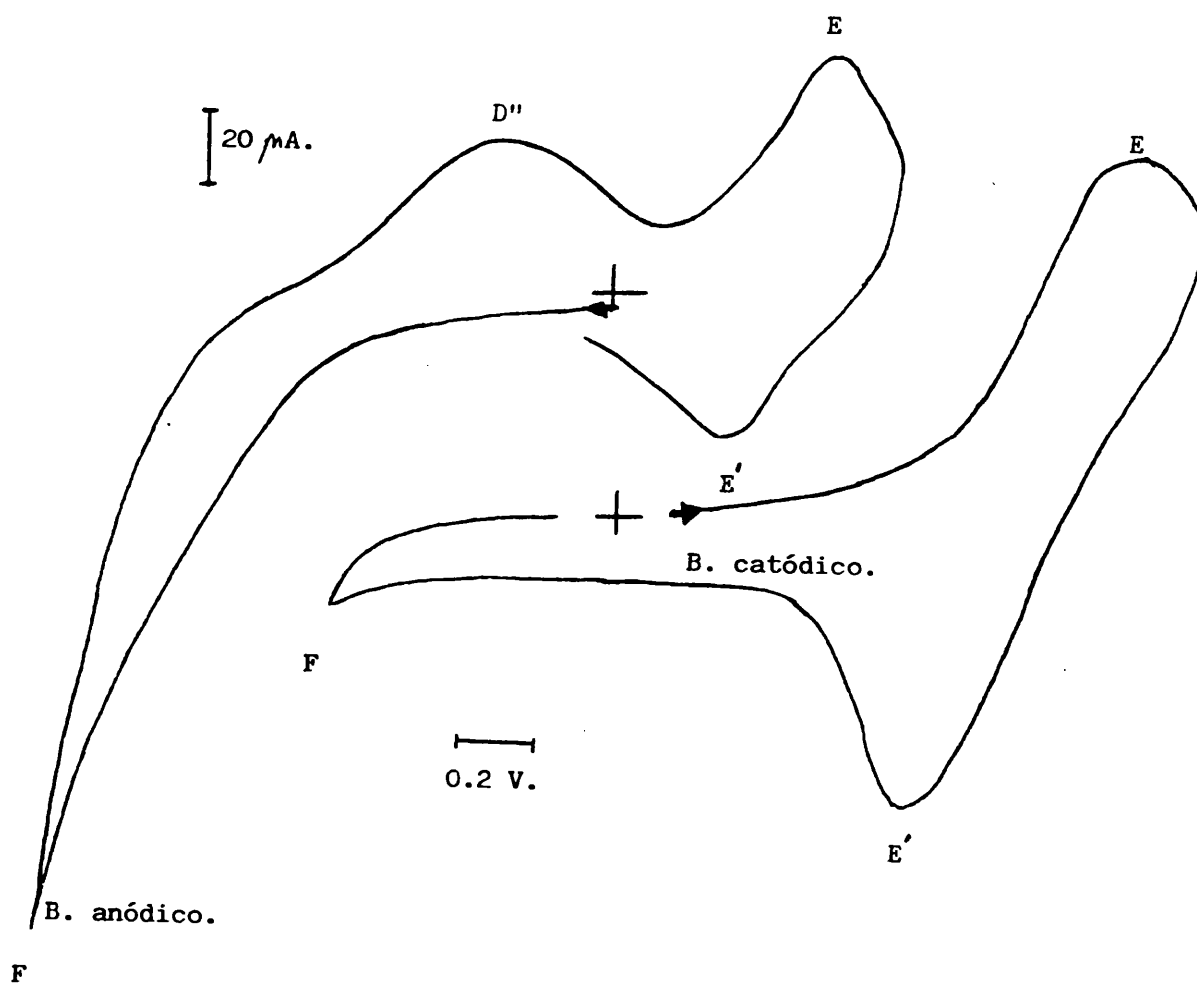


La adición de uno o dos equivalentes de metóxido de sodio a la disolución anterior dan lugar a una respuesta similar a la descrita en DMF.

Por otra parte, el registro ciclovoltamperométrico del disulfuro del ácido tiobencílico (figura 9-VI) muestra un pico catódico (E) a -1.45 V, acompañado de un pico anódico a -0.76 V (E'). Un segundo pico anódico puede

distinguirse a +1'2 V (F), superpuesto a la descarga del disolvente y que va seguido, en un segundo barrido, de un pico anódico a -0'28 V (D'').

Figura 9-VI. - CV. para el compuesto $\text{Ph}_2\text{C}(\text{COOH})\text{SS}(\text{COOH})\text{CPh}_2$ en DMF. Electrodo de platino, $v=0'35 \text{ V/s}$.



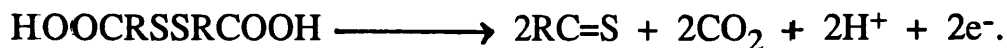
El pico D'' del CV. anterior, puede identificarse con el proceso de descarga de los iones hidrógeno libres generados en los procesos de oxidación F. Esto es:



El par EE' puede describirse mediante:



Mientras que la oxidación (F) podría asociarse a la formación de tiofenona acompañada de la liberación de protones:



Confirman estas atribuciones la respuesta ciclovolтамperométrica de las disoluciones del disulfuro descarboxilado (figura 10-VI). En ellas no se aprecian picos de reducción en el barrido catódico y únicamente aparece una oxidación (G) hacia +1'2 V, seguida de picos catódicos a +0'32 y +0'50 V. La oxidación (G) podría representarse, por tanto como:

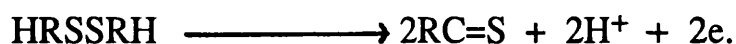
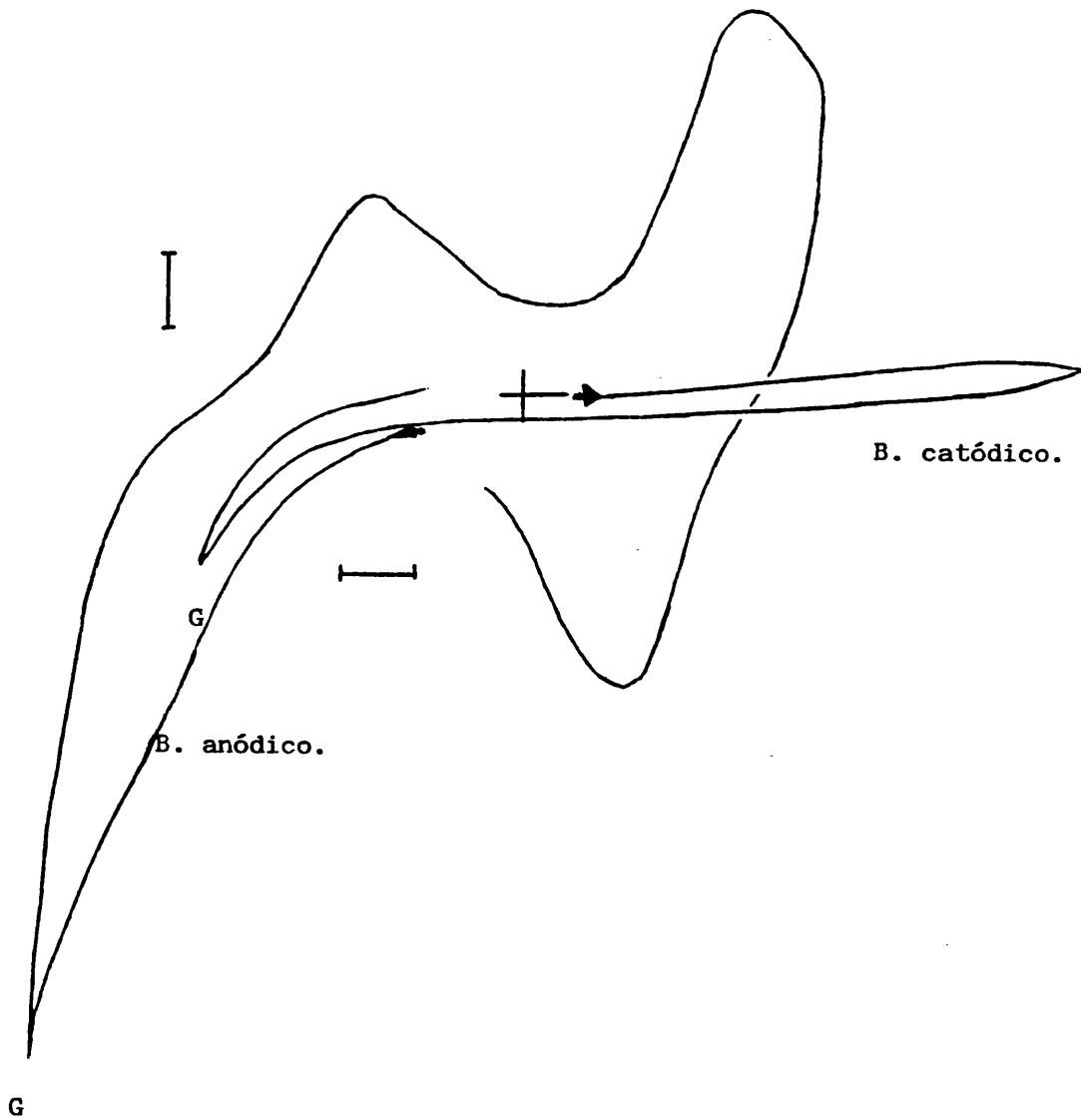
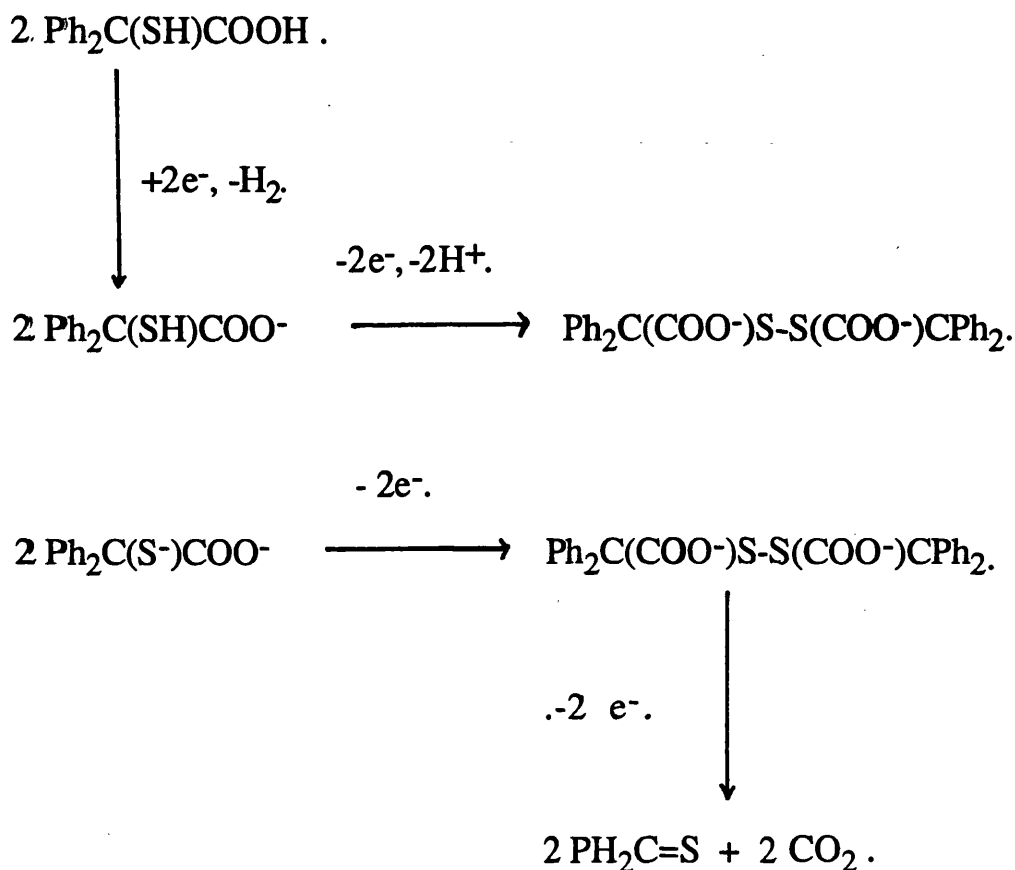


Figura 10-VI. - CV. para el compuesto $\text{Ph}_2\text{CHSSCHPh}_2$ en DMF. Electrodo de platino, $v=0.35\text{ V/s}$.



En el siguiente esquema resumimos los principales procesos electroquímicos que afectan al ácido tiobencílico y especies relacionadas en disolventes apróticos.



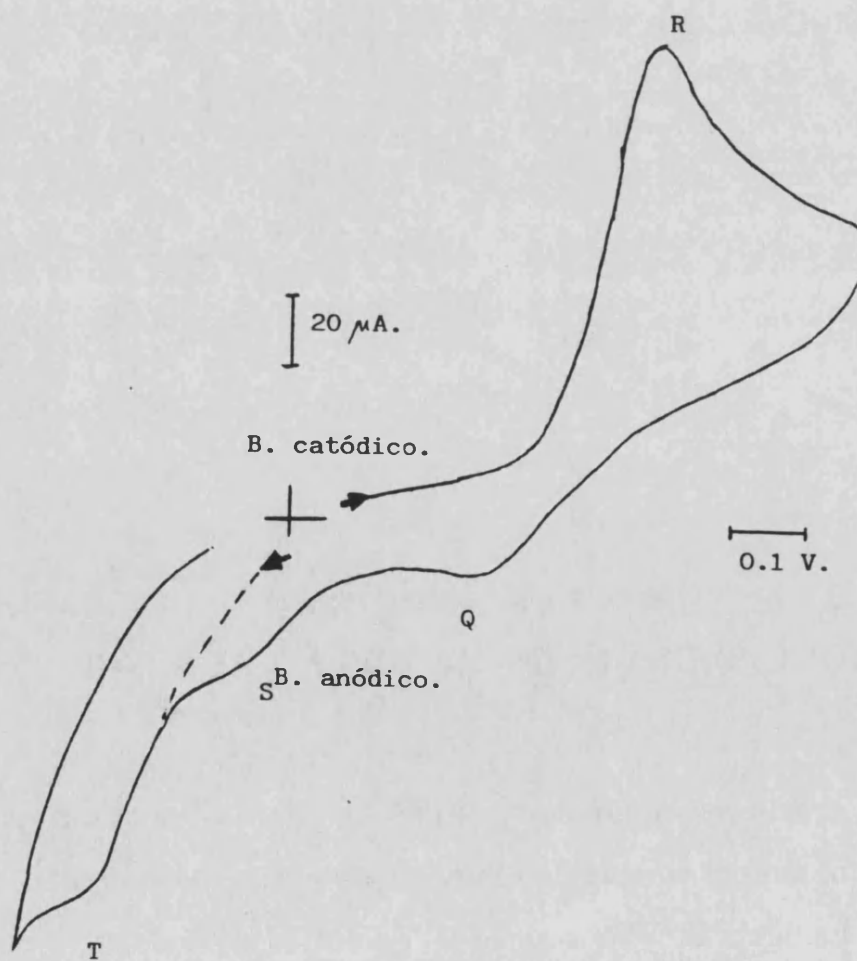
VI-4. -ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COMPLEJO $[\text{MoO}_2(\text{OOC}(\text{S})\text{PH}_2)_2]^{2-}$ EN MEDIOS NO ACUOSOS.

La respuesta ciclovoltamperométrica de las sales de amonio y tetrabutilamonio del complejo de molibdeno (VI), muestran una llamativa diferencia. La figura 11-VI presenta el CV. obtenido sobre electrodo de platino,

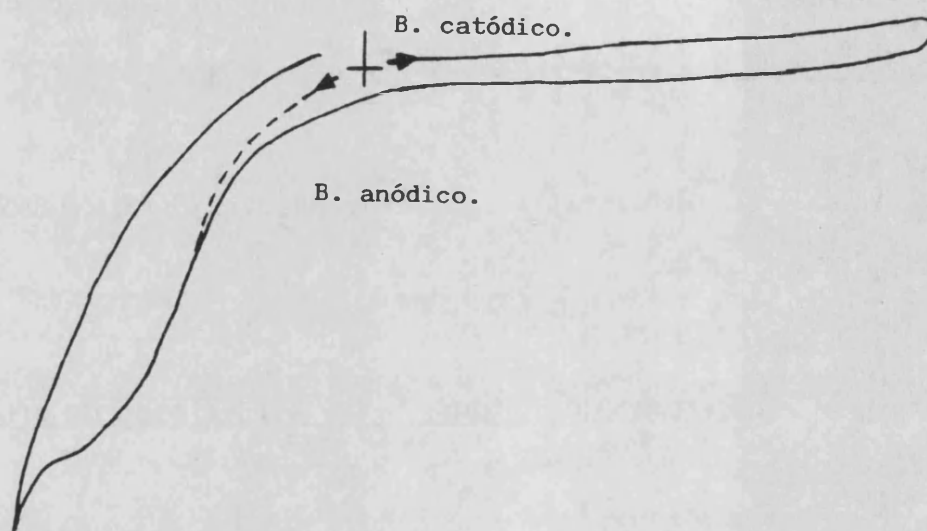
para una disolución de la sal amónica en DMF; en ella puede observarse la aparición de un pico de reducción (R) a $-1'05$ V, seguido de dos picos anódicos a $+0'48$ V(S) y $+0'80$ V(T), el primero de ellos poco acusado.

Figura 11-VI. - a) CV. del complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ en DMF. -b) CV. del complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ en DMF. Electrodo de platino, $(\text{TBA})\text{PF}_6$ $0'10\text{M}$, $\nu=0'33$ V/s.

a)-



b)-



En disoluciones recién preparadas es posible registrar un pico anódico a $-0'67$ V, (Q) muy escasamente marcado.

Por contra, los CV. de las disoluciones de la sal de tetrabutylamonio no muestran ningún pico catódico en un primer barrido, y únicamente se observa un prominente pico de oxidación hacia $+0'80$ V, como puede apreciarse en la figura 11-VI(b), y que es identificable con el pico T de la figura 11-VI(a).

El pico (R) posee caracter de reducción irreversible bajo control difusivo, como indica la proporcionalidad de la intensidad de pico con la concentración (para una velocidad de barrido v , dada) y con \sqrt{v} (para una concentración dada).

La tabla 8-VI y 9-VI contienen una selección de los datos electroquímicos recogidos para disoluciones de $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ en DMF sobre electrodo de platino y oro. A partir de ellos puede calcularse un valor del orden de $1000 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ para la función corriente, lo que sugiere, inequívocamente, que el proceso (R) posee carácter bielectrónico.

Tabla 8-VI. - Parámetros CV. registrados para el proceso (R) en una disolución 2'02 mM del complejo de molibdeno (VI) en DMF.

<u>Electrodo de platino</u>			<u>Electrodo de oro.</u>		
<u>v (V/s)</u>	<u>-E_{pc}(mV)</u>	<u>i_{pc} (μA)</u>	<u>v(V/s)</u>	<u>-E_{pc} (mV)</u>	<u>i_{pc}(μA).</u>
0'085	1160	89	0'110	1120	14'5.
0'120	1170	103	0'130	1140	15'5.
0'170	1210	128	0'160	1150	17'0.
0'200	1240	132	0'200	1170	18'5.
0'250	1250	140	0'265	1200	19'5.
0'310	1260	149	0'380	1240	22'5.
0'410	1290	168	0'510	1290	25'5.
0'560	1330	194	0'644	1350	28'5.

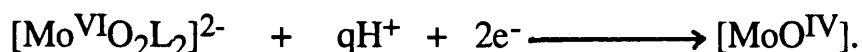
Tabla 9-VI. - Valores de la función corriente a distintas concentraciones para la reducción del complejo de molibdeno (VI) en DMF, sobre electrodo de platino.

DMF		Metanol.	
Conc. (mM)	I_{pc}	conc. (mM)	I_{pc}
0'41	1100.	1'02	1200.
1'00	1080.	1'08	1180.
1'28	1160	1'45	1250.
2'02	900	2'24	1200.
2'06	990	3'12	1170.

Los potenciales de pico sufren un considerable desplazamiento con la velocidad de barrido, a lo que contribuye el carácter irreversible del proceso electroódico, influyendo también la existencia de una caída óhnica en la celda, asociada a la resistencia de la disolución. Es por ello que no se han realizado estimaciones directas del factor de electrotransferencia, αn , necesario para un análisis detallado del mecanismo electroquímico.

No obstante, los datos CV. indican inequívocamente que el proceso (R) debe ir acompañado de la transferencia de protones, lo que es frecuente en la

electroquímica de los oxocomplejos de molibdeno. Por tanto, el proceso catódico (R) podría formularse como :

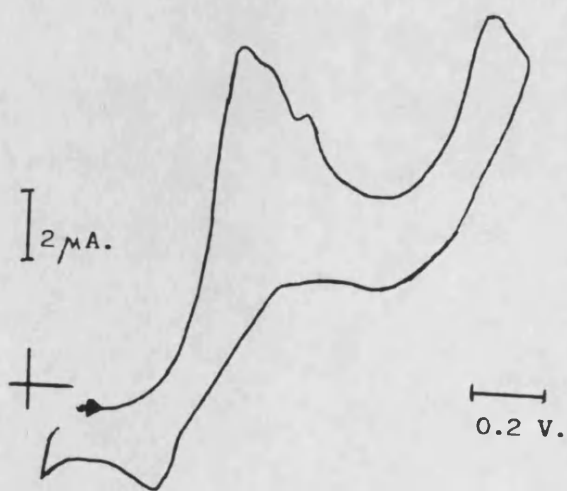
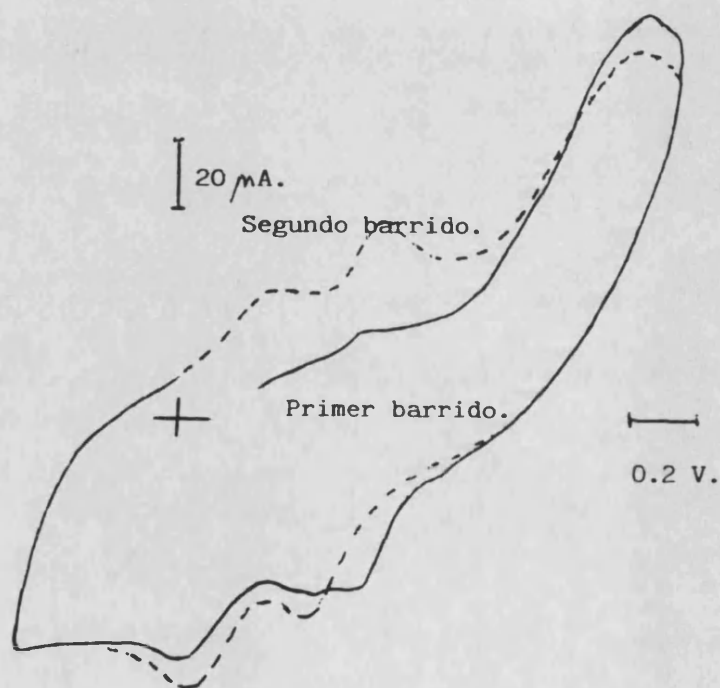


En el caso de la sal amónica, los iones amonio pueden aportar los protones necesarios para la reducción electródica, mientras que , en el caso de la sal de tetrabutilamonio no existen protones disponibles y la reducción (R) no tiene lugar.

Por su parte, los picos anódicos (S) y (T) pueden describirse como oxidaciones que afectan al ligando, y que por sus potenciales de pico se ajustan a los procesos (B) y (C) comentados anteriormente. Confirma esta atribución, el hecho de que las intensidades de pico coincidan con las que serían de esperar teniendo en cuenta que existen dos moles de ligando por mol de complejo.

La respuesta CV. sobre electrodo de platino en metanol es similar, apareciendo un pico catódico bien marcado a -1'20 V, estando los valores de la función corriente en torno a $1100 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$, valor que nuevamente nos remite a una transferencia bielectrónica. No obstante, los electrodos de carbono y oro dan curvas más complejas, como muestra la figura 12-VI(a). En particular, los n-ésimos barridos exhiben nuevos picos anódicos y catódicos entre 0 y -0'75 V de difícil análisis. Los CV. sobre electrodo de mercurio son similares a los obtenidos en disolución acuosa, pero, como puede observarse en la figura 12-VI(b) los picos correspondientes al ligando experimentan un notable aumento en altura y complejidad.

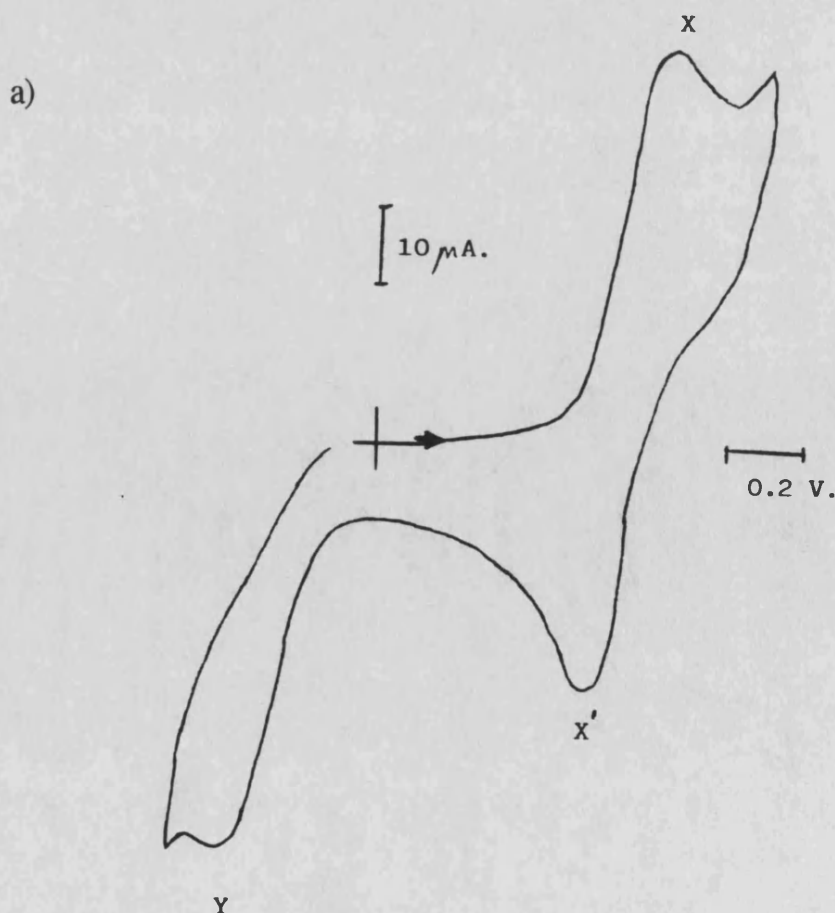
Figura 12-VI. - CV. para el complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, 3×10^{-2} mM en metanol. a) Electrodo de carbono, $v = 0.45$ V/s. b) electrodo de mercurio, $v = 0.20$ V/s.



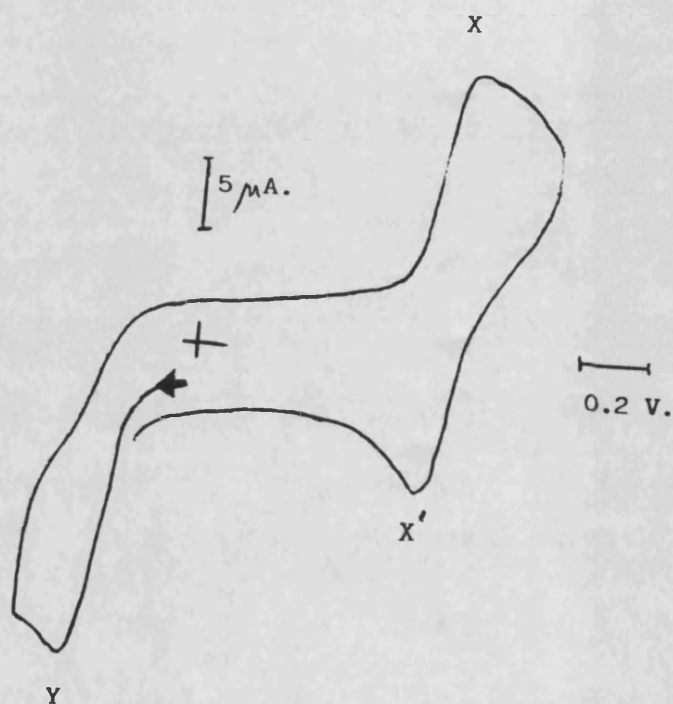
VI-5. -ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COMPLEJO $[\text{MoO}(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ EN METANOL Y DMF.

Los ciclovoltagramas de las disoluciones recién preparadas de $(\text{NBu}_4)[\text{MoO}(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ en DMF exhiben, en el rango entre +0'5 y -1'0 V un pico catódico a -0'78 V(X) acompañado de un pico anódico a -0'52 V(X'), seguido de un segundo pico anódico de semejante morfología e intensidad a +0'28 V(Y).

Figura 13-VI. -CV. para el complejo $(\text{NBu}_4)[\text{MoO}(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, 1'60 mM en DMF. a) -Electrodo de platino (barrido catódico), $v = 0'10 \text{ V/s}$, b) -Electrodo de carbono (barrido anódico), $0'17 \text{ V/s}$.



b)



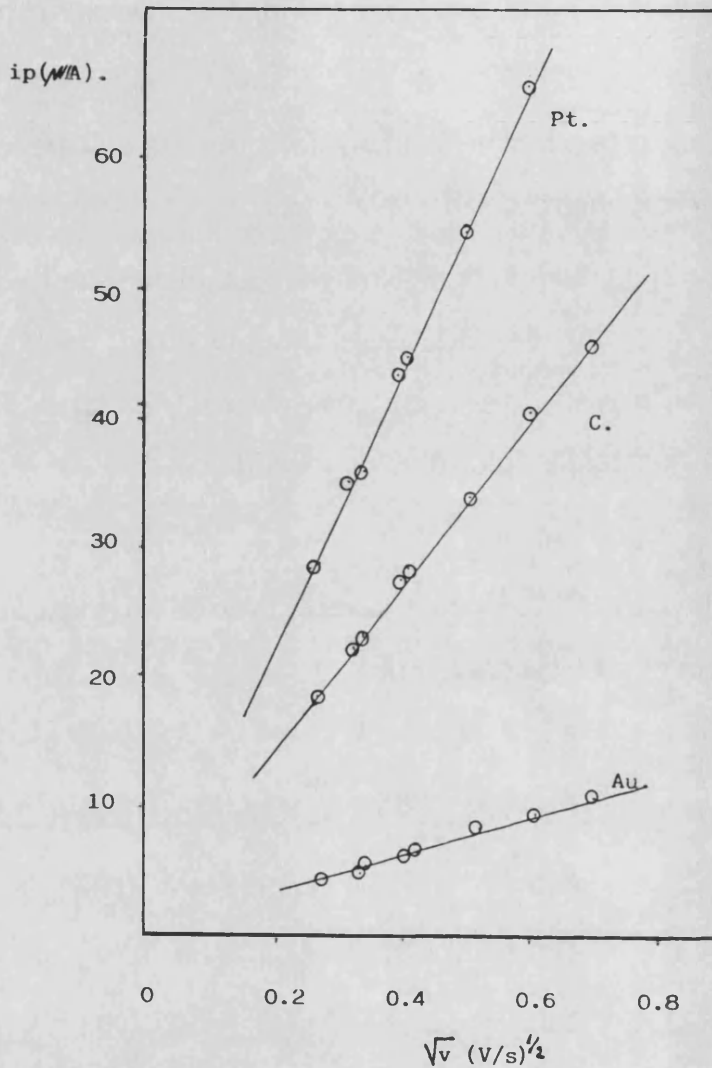
Como puede apreciarse en la figura 13-VI, la morfología de los dos primeros picos sugiere que forma un par monoeléctrico reversible, lo que viene confirmado por los valores de los parámetros electroquímicos. La tabla 10-VI contiene una selección de dichos datos, pudiendo apreciarse que, aunque los potenciales de pico varían con la velocidad de barrido, el valor del potencial formal ($E^0 = (E_{pc} + E_{pa})/2$) permanece sensiblemente constante ($E^0 = 655 \text{ mV}$).

Tabla 10-VI. - Datos CV. correspondientes a una disolución 1'60 mM de molibdeno (V) en DMF. Electrodo de platino. Potenciales en mV y función corriente en $A\ cm\ mol^{-1}\ s^{1/2}\ V^{-1/2}$.

$v(V/s)$	$-E_{pc}(X)$	$-E_{pa}(X')$	$E^0(XX')$	$I_{pc}(X)$	i_{pa}/i_{pc}	$E_{pa}(Y)$
0'090	760	540	650	354	0'96	320.
0'135	780	520	650	360	0'99	330.
0'145	800	510	655	345	0'97	340.
0'180	810	500	655	330	0'96	360.
0'200	810	500	655	335	0'91	370.
0'240	820	490	655	350	0'96	390.
0'265	830	480	655	340	0'91	410.
0'325	840	470	655	365	0'91	430.
0'400	840	460	650	355	0'89	440.

La relación de intensidad del pico (i_{pa}/i_{pc}), corregida de acuerdo con la ecuación de Nicholson (147) permanece prácticamente igual a la unidad, independiente de la velocidad de barrido. Además, estas intensidades de pico, así como la del pico (Y), varían linealmente con \sqrt{v} , lo que indica que el proceso posee control difusivo. La figura 14-VI muestra la representación de i_p frente a \sqrt{v} para diferentes electrodos.

Figura 14-VI. - Variación de la intensidad de pico del proceso (X) en los CV. de una disolución 1'60 mM de Mo(V) en DMF. Electrodo de platino, carbono y oro.



Si tenemos en cuenta que el efecto de la caída óhmica en la celda es, precisamente, el desplazamiento de los potenciales de pico con la velocidad de barrido (148, 149, 150), es razonable considerar que el par XX' posee un comportamiento electroquímicamente reversible. Así, la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico tienden a 60 mV para velocidades de barrido cero, lo que puede considerarse indicativo de que se trata de un proceso monoelectrónico.

El caracter monoelectrónico del par XX' viene confirmado por los valores de la función corriente, en torno a $350 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$. Un valor prácticamente idéntico se ha calculado para el pico Y, que correspondería, por tanto a una oxidación monoelectrónica.

El pico Y aparece también si el barrido comienza en dirección anódica pero carece de pico catódico asociado.

Idéntico comportamiento se registra en metanol aunque las intensidades de pico resultan más elevadas ($I_{pc}(X)=435 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$) y el potencial formal del par XX' mas bajo ($E^{\circ}= 480 \text{ mV}$). La tabla 11-VI recoge los parámetros CV. obtenidos en disolución metanólica.

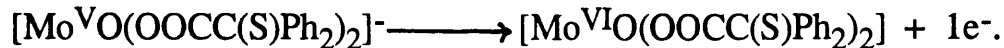
Tabla 11-VI. - Datos CV. obtenidos sobre electrodo de platino para una disolución 1'20mM de Mo(VI) en metanol. Potenciales en mV.

$v(\text{V/s})$	$-E_{pc}(X)$	$-E_{pa}(X')$	$E^{\circ}(XX')$	$I_{pc}(X)$	i_{pa}/i_{pc}	$E_{pa}(Y)$
0'060	520	445	482	425	0'97	370.
0'080	520	440	480	420	0'95	370.
0'115	525	440	482	430	0'94	380.
0'160	525	435	480	435	0'96	400.
0'210	530	430	480	440	0'95	400.
0'260	540	425	482	425	0'93	410.
0'370	545	420	482	415	0'92	420.

Estos datos permiten describir el proceso electrónico XX' como una transformación monoelectrónica reversible, que conduce a la formación de la especie de molibdeno (IV), estructuralmente análoga a la de Mo(V) de partida. Podemos representar este proceso como:



Mientras que el proceso (Y) puede interpretarse como una oxidación monoelectrónica quasi-reversible, que da lugar a una especie electroinactiva de molibdeno (VI). Este proceso electrónico podría describirse verosímelmente mediante la ecuación:



El comportamiento electroquímico de la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OCC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ en metanol y DMF es formalmente análogo al descrito para otros mono-oxocomplejo de molibdeno (V) en disolventes apróticos (145, 151, 152, 153, 153). Sin embargo el complejo formado con el ácido tiobencílico exhibe un potencial formal particularmente bajo, lo que, como ya hemos indicado, es un requisito importante de cara a la modelización de los enzimas de molibdeno. La tabla 12-VI permite comparar los potenciales de electrodo reportados para diferentes oxocomplejos de molibdeno (V).

Tabla 12-VI. - Potenciales de electrodo para diferentes oxocomplejos de molibdeno (V) en medios no acuosos. Todos los potenciales en V respecto al ECS.

<u>Ligando</u>	<u>E° (V)</u>	<u>condiciones</u>
PhSH	-0'82	Hg (DMF).
PhSH	-1'13	Hg (MeCN).
p-Toluen-SH	-0'87	Hg (DMF).
Ph-CH ₂ -SH	-0'90	Hg (DMF).
p-aminobenzenotiol	-0'96	pt (DMF).
hidrotris(3,5-dimetil-1- -pirazoil)borato	-0'81	pt (MeCN).
ac. tiobencílico	-0'65	pt (DMF).
id.	-0'48	pt (MeOH).

Podemos concluir este apartado señalando, que cuando se registran los CV. en un intervalo de potenciales más amplio, se observa la aparición de un pico anódico a +0'88 V, que debe corresponder a la oxidación del ligando, procesos que acabamos de describir con todo detalle.

VII.-MECANISMO DE LA REACCION DE OXIDACION DE TIOLES.

VII-1. -INTRODUCCION.

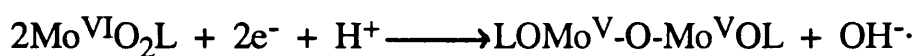
El estudio de las propiedades electroquímicas de los complejos $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph})_2]^{2-}$ y $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph})_2]^-$ que acabamos de exponer, revela una clara dependencia con el pH de los potenciales de paso de Mo(VI)/Mo(IV). Esta dependencia es tan marcada, que en ausencia total de protones no se observa ningún pico de reducción del complejo de Mo(VI), que muestra así un ciclovoltagrama plano, hasta aproximadamente 1'5 V.

De acuerdo con esta propiedad, la ausencia de reactividad frente a fosfinas orgánicas de la sal de tetrabutilamonio de esta especie compleja (estudio sin publicar), se puede explicar en base a la necesidad que hay de que las reacciones de oxidación-reducción de estas especies vayan acompañadas de la correspondiente transferencia de protones, lo cual es un hecho experimental estrechamente relacionado con el comportamiento observado para los sistemas enzimáticos (56, 113).

En relacion con otros cis-dioxo complejos, y junto a esta importante propiedad de los potenciales redox, estos complejos también muestran un comportamiento electroquímico relevante. Así, lo primero que debemos resaltar es su estabilidad en disolventes protónicos y su comportamiento electroquímico en disolución acuosa. No existen estudios en estos disolventes para otros

complejos dada su inestabilidad, y la mayor tendencia que tienen a dimerizar cuando existen trazas de agua en la disolución (114).

Las reacciones de dimerización, marcan en general, el comportamiento de los complejos cis-dioxo de Mo(VI) en cualquier disolvente, donde su reducción mediante uno o dos electrones origina el dímero correspondiente de Mo(V), que contiene un enlace μ -oxo. Este comportamiento se puede representar esquemáticamente utilizando las siguientes ecuaciones, en las que L representa a un ligando tetradentado, que confiere al molibdeno un determinado entorno de coordinación, del que dependerán los valores concretos del potencial de reducción:



Como hemos indicado reiteradamente, la última ecuación corresponde a un equilibrio que se encuentra completamente desplazado hacia la derecha en la mayoría de los sistemas. El motivo parece ser la gran estabilidad termodinámica que poseen estas especies dimeras. Para evitar su formación, ya hemos indicado sobradamente que existe la posibilidad de utilizar ligandos estéricamente voluminosos, pero, no obstante, existen ciertos casos en los que

se pueden originar especies estables de Mo(V). El ejemplo más representativo lo constituye los complejos con ligandos amino aromáticos tetradentados (110).

Estos complejos cis-dioxo de Mo(VI) presentan un ciclovoltagrama característico donde se observan dos picos monoeléctricos de reducción, el primero irreversible y el segundo reversible.

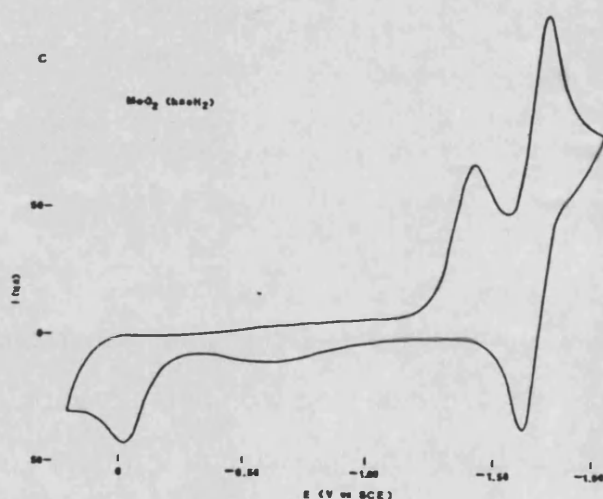
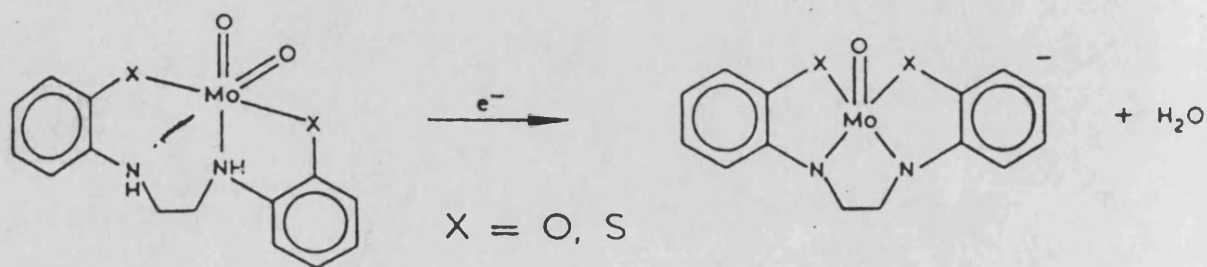


Figura 1-VII. - Voltograma para el complejo $[MoO_2(hbpdH_2)]$ en CH_3CN .

Experiencias coulombimétricas y de R.S.E., indican además que en el primer proceso se forma una especie monómera estable de Mo(V), en una concentración que corresponde a la completa reducción de la especie de Mo(VI) de partida.

La estabilidad de estos complejos monómeros de Mo(V) ha sido interpretada, por estos autores, admitiendo que dicha reducción va acompañada

de una desprotonación del ligando, con pérdida de un grupo oxo terminal y formación de una molécula de agua:



La estabilidad de esta especie frente a su dimerización se debería a motivos geométricos, que tienen su origen en la imposición de una estructura de pirámide de base cuadrada, con un oxígeno terminal en posición apical. Dicha estructura se justifica debido a la mayor tendencia del grupo oxo a formar enlaces múltiples con los orbitales apropiados de tipo d del metal, d_{yz} y d_{xz} , dejando una vacante en posición cis. De esta manera, la formación de un enlace puente con un oxígeno en posición cis al grupo oxo, queda impedida por estar todas ellas ocupadas por el ligando, mientras que tampoco es posible su formación en posición trans, dado que este enlace competiría y debilitaría el enlace oxo ya existente.

Un hecho experimental que aportan los autores de este estudio para sustentar esta interpretación de la estabilidad, es la no reactividad de estas especies monómeras de Mo(V) con los iones nitrato. El estudio cinético de las reacciones de estos iones con otras especies de Mo(V), tales como $[MoOCl_4]^-$,

que contienen iones cloruro como ligando, permite suponer que para que ambos iones puedan interactuar es necesario una disociación previa de un ión Cl^- , que posibilite una coordinación posterior en cis del ion nitrato. Solamente en esta posición se consigue una interacción adecuada entre los orbitales del oxígeno, simultáneamente unido al nitrógeno y los orbitales d del molibdeno, para dar, finalmente, iones nitrito y el complejo oxidado $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]$.

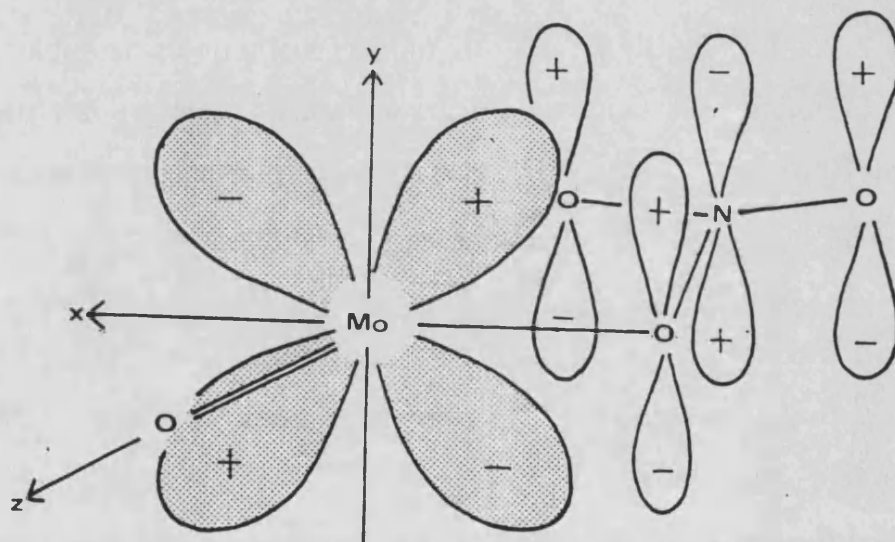


Figura 2-VII. - Interacción adecuada para el oxígeno del NO_3^- , coordinado simultáneamente al nitrógeno y el centro de Mo(V) .

En las especies complejas anteriores, con un ligando amino aromático tetradentado ocupando todas las posiciones cis al grupo oxo terminal, no es

previsible que pueda darse una disociación parcial de alguno de estos enlaces con el molibdeno y, por tanto, los iones nitrato no pueden acceder a interaccionar de la manera indicada, que es la única que parece que puede originar la oxidación del complejo de Mo(V).

Por último, cabe resaltar que la irreversibilidad de la primera onda de reducción del ciclovoltagrama, está de acuerdo con la reordenación de la esfera de coordinación del molibdeno, consecuencia de la pérdida de este grupo oxo (ver figura 1-VII). No obstante, una vez formada esta especie reducida de Mo(V), la reversibilidad de la anterior reducción monoelectrónica que se observa en la segunda onda ciclovoltamétrica, hace suponer que la especie de Mo(IV) que se origina, $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OL}^{2-}$, posee una estructura similar, con una molécula desprotonada de ligando. Desafortunadamente, los intentos para aislar y caracterizar estructuralmente, tanto a la especie de Mo(V) como a la de Mo(IV), han fracasado y no existe en la actualidad ningún ejemplo en el que sustentan, firmemente, todas estas consideraciones de comportamiento electroquímico.

La importancia que tiene la desprotonación de los grupos amino en la reacción de reducción de los complejos anteriores, posibilitando la extracción de un grupo oxo mediante pérdida de una molécula de agua, queda más en evidencia cuando se compara los voltagramas de estas especies, con los de un complejo con un ligando tetradentado amino aromático que no posee átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno (115). Así, el complejo conteniendo al ligando:

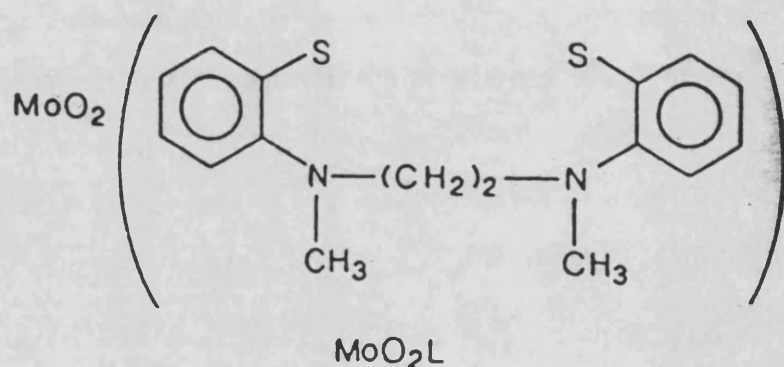


Figura 3-VII. - Ligando amino aromático tetradentado sin hidrógenos unidos al nitrógeno.

se caracteriza por poseer un voltagrama con un solo pico de reducción, reversible y monoelectrónico en DMF, que sugiere la formación de una especie reducida del tipo $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\text{L}^-$: $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L} + e^- \longrightarrow \text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\text{L}^-$.

Significativamente, además, no se observa en el voltagrama de esta especie, en éste ni en ningún otro disolvente, ningún otro proceso de reducción a pesar de que se puede alcanzar un potencial de -2'00 V frente al electrodo de calomelanos. La protonación de esta especie, mediante adición de ácido trifluoroacético, causa, sin embargo, la aparición de un espectro de R.S.E. característico de un complejo con un solo grupo oxo, $\text{Mo}^{\text{V}}\text{OL}^+$. En el espectro

de R.S.E. no se observa ningún acoplamiento superhiperfino con ningún protón, lo que sugiere que, o bien se forma un complejo trans-Mo^VO(OH)L o que se forma una especie cis-Mo^VO(OH)L que fácilmente, a un pH ácido, pierde el grupo OH⁻ para dar una molécula de agua y la especie Mo^VOL⁺.

De todo lo anterior se desprende la necesidad de que, al menos en estos sistemas, los procesos de transferencia electrónica vayan acompañados de transferencia de protones, si se pretende alcanzar fácilmente un estado de oxidación de (IV) para el molibdeno. En este sentido la similitud con los sistemas enzimáticos que ya hemos comentado, se hace más que evidente.

Teniendo presente esta última conclusión, podemos pasar a comentar las propiedades electroquímicas de los complejos conteniendo ligandos estéricamente voluminosos, donde la formación de dímeros de Mo(V) se encuentra también impedida por motivos estéricos y no geométricos. Sobre todo analizaremos los sistemas que hemos comentado anteriormente, debido a una mayor relevancia bioquímica de sus propiedades

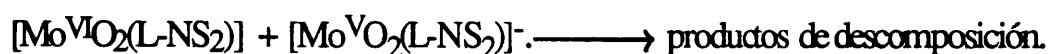
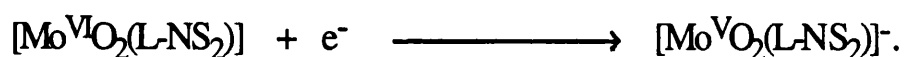
En primer lugar comentaremos el voltograma que se ha obtenido para el complejo pentacoordinado [MoO₂(L-NS₂)], sintetizado por *Holm y Berg (39)*, por ser el que guarda una relación más próxima con nuestro complejo, debido a la presencia de dos grupos tiolato coordinados sobre un resto alquílico, que soporta cuatro anillos fenilo. Estos grupos, al igual que en nuestro sistema, son los encargados de ejercer el efecto estérico deseado.

El ciclovoltograma que se obtiene al disolver esta especie en DMF muestra, a temperatura ambiente, un único pico de reducción a -0'85 V, frente al electrodo de calomelanos, acoplado a otro de oxidación de intensidad mucho menor. La irreversibilidad de este proceso parece ser motivada por una descomposición de la especie reducida a temperatura ambiente, ya que cuando

se registra el voltograma a la temperatura más baja de -23°C , la razón de intensidades entre el pico anódico y catódico llega a ser de la unidad. Una confirmación de esta inestabilidad se obtiene al intentar cuantificar coulombimétricamente el número de electrones involucrados en el proceso. El resultado de tres determinaciones diferentes fué de $0.53 e^{-}$ por mol de molibdeno. Más significativo es el hecho de que la disolución final de esta experiencia coulombimétrica fuese totalmente incolora, lo que es claramente indicativo de que en los productos finales no existen enlaces Mo-S y, por tanto, que ha tenido lugar una degradación de la especie reducida.

A pesar de que no se ha podido medir el número de electrones, la intensidad de pico de reducción voltamperométrico y su valor de potencial, parecen indicar que este proceso es monoelectrónico, y la especie que se forma es de Mo(V). En efecto, la especie correspondiente de Mo(IV) de fórmula $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L-NS}_2)]$, obtenida mediante reacción del complejo $[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)]$ con trifenil fosfina, origina un voltograma completamente diferente, con una onda reversible a -0.27 V , que no puede corresponder a la formación de esta especie cuando se reduce electroquímicamente al complejo de Mo(VI).

De todo lo anterior, la conclusión que hacen estos autores es que se forma un complejo de Mo(V), capaz de interactuar con la especie de partida y dar productos de descomposición no caracterizados:



Por nuestra parte, tenemos que resaltar el hecho de que en un disolvente aprótico como la DMF y en ausencia de un ácido de Browsted, no ha sido posible el reducir electroquímicamente a esta especie de cis -dioxo de Mo(VI) a otra de Mo(IV).

Otro sistema con una reactividad ya comentada, y susceptible de ser considerada modelo de los sistemas enzimáticos, es el de los complejos recientemente sintetizados por *Enemark y colaboradores* (116). En ellos la presencia de una molécula coordinada del ligando hidrottris-(3,5-dimetil-1-pirazo il) borato $(\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3)^-$, es capaz de ejercer también un efecto estérico que impide la dimerización de los productos de reducción.

Se han aislado y caracterizado mediante Rayos-X las especies químicamente interconvertibles de Mo(IV), $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)]$, y de Mo(VI), $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)]$, que poseen, además del ligando anterior, una molécula ión de $\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2^-$ bidentada o monodentada, respectivamente (ver figura introducción). Sus propiedades electroquímicas fueron examinadas mediante voltametría cíclica en acetonitrilo, sobre un electrodo de carbono vitrificado, abarcando un rango de potenciales comprendido entre +1'2 y -1'3 V.

La especie de Mo(IV) presenta solo una onda cuasi-reversible monoelectrónica a un potencial de +0'60 V, y origina un producto activo al R.S.E. que sugiere corresponde a la especie catiónica de Mo(V) $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)]^+$.

La especie de Mo(VI), por el contrario, exhibe dos ondas catódicas irreversibles a -0'50 y -0'90 V. Este comportamiento, de acuerdo con estos autores, es el típico para la formación de una especie inestable $(\text{MoO}_2)^-$ (115).

De nuevo podemos asumir, por tanto, que al menos en ausencia de protones, los procesos de transferencia electrónicos no permiten la oxidación de la especie inicial cis -dioxo de Mo(VI), a la correspondiente de Mo(IV).

Finalmente deseamos constatar los resultados publicados para el complejo $[\text{MoO}_2(\text{dtd})]$, en el que el ligando dtd es tetradentado con cuatro átomos de azufre, dos de carácter tiólico y otros dos tioéter:

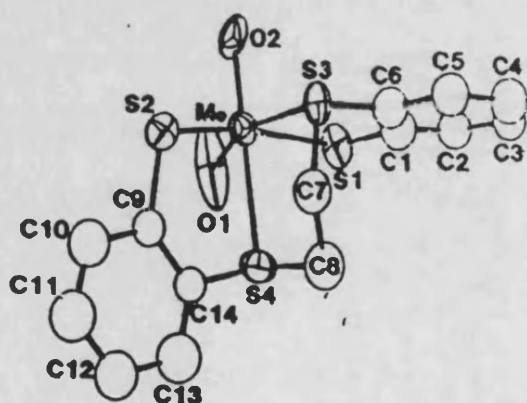


Figura 4-VII. - Estructura del complejo $[\text{MoO}_2(\text{dtd})]$.

En una primera publicación aparece como un ejemplo relevante de complejo cis-dioxo de Mo(VI) cuyo voltagrama presenta un pico de reducción reversible bielectrónico en DMF (117), y cuya reducción coulombimétrica consume dos moles de electrones por mol de molibdeno. Así, *Holm y Berg* lo citan como ejemplo de la posibilidad que existe de efectuar reducciones a Mo(IV), cuando los productos intermedios de Mo(V) son estables y no

interaccionan con los de partida degradándolos, como es su caso ya comentado en este apartado: $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{dtt})] + 2\text{e}^- \rightarrow [\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{dtt})]^{2-}$.

Sin embargo, en otra publicación posterior (118), estos mismos autores indican que la onda ciclovoltamétrica es en realidad monoelectrónica, y corresponde a la formación de la especie $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dtt})]^-$, inestable, capaz de perder un grupo oxo en presencia de trazas de agua y de iones cloruro, dando la especie estable $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{dtt})]$.

La conclusión general que necesitamos destacar de todos los trabajos comentados es que, al parecer, trabajando en ausencia de protones nunca se ha podido efectuar la reducción de un complejo cis-dioxo de Mo(VI) a otro de Mo(IV) pasando o no por un intermedio de Mo(V).

Es bajo esta conclusión donde tenemos que remarcar las propiedades electroquímicas del complejo con el ligando tiobencílico. De acuerdo con las experiencias expuestas en el apartado anterior, la reducción del cis-dioxo complejos de Mo(VI), en agua o metanol, va acompañada de la correspondiente transferencia de protones y es el primer sistema donde se obtiene como producto reducido un complejo de Mo(IV), que presumiblemente ha perdido uno de los grupos oxo terminales presentes en la especie de partida, mediante eliminación de una molécula de agua. La oxidación reversible de esta última especie permite obtener un complejo estable monómero de Mo(V), caracterizado mediante difracción de Rayos-X.

Con ayuda de estos resultados y los obtenidos por R.M.N. de ^{13}C e ^1H para la reacción del complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ con tioles, pasaremos

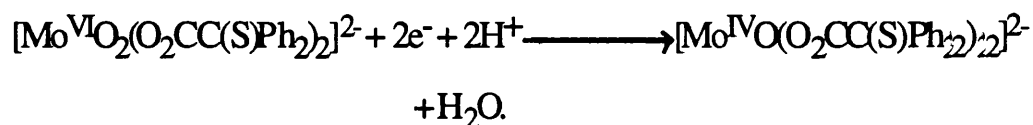
a continuación a proponer el mecanismo que creemos más adecuado para esta reacción. El interés del mismo, como ha sido ya mencionado, reside en su comparación con el propuesto para los sistemas enzimáticos de molibdeno del tipo hidroxilasa, resumidos en la introducción de esta Tesis.

VII-2. -MECANISMO DE REACCION.

En ausencia de protones, las experiencias de R.M.N. que hemos expuesto anteriormente, demuestran sin ninguna ambigüedad que la oxidación de un tiol para dar el disulfuro correspondiente, mediante el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, posee una estequiometría de dos moles de tiol por mol de complejo. Si tenemos en cuenta que en esta transformación del tiol se requieren dos electrones:



y quedan en libertad los protones necesarios para extraer un grupo oxo del complejo de partida como una molécula de agua, es de suponer que el producto de reducción que se forma sea una especie de Mo(IV).



Dicha especie resulta ser inestable con el tiempo y no se ha podido aislar ni caracterizar espectroscópicamente, pero su formación es claramente detectable mediante la voltametría cíclica. Así, como hemos comentado al estudiar las propiedades electroquímicas de la especie $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, aislada y caracterizada mediante difracción de Rayos X, existe un único pico de reducción monoelectrónico en el ciclovoltagrama de este complejo que, dado su carácter reversible, pone de manifiesto la formación electroquímica de la especie $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$.

Por otra parte el potencial del par Mo(VI)/Mo(IV), -0'85 V, es claramente accesible al del par RSH/RS-SR, cuyo valor, para una concentración de tiol de 10^{-3} M y en DMF, oscila, dependiendo de la naturaleza de grupo R, entre 0'9 V (R=Ph) y 1'5 V (R=CH₂Ph)(117).

Como hemos destacado previamente y también en la introducción general, es altamente significativo el hecho de que el mecanismo por el que los enzimas estudiados oxidan al substrato transcurra mediante una etapa inicial en la que intervienen dos electrones y uno o dos protones, variando, el centro activo del enzima, de (VI) a (IV) su estado de oxidación. En este sentido el mecanismo de reducción que proponemos para el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ es paralelo al de los enzimas y, de acuerdo con lo

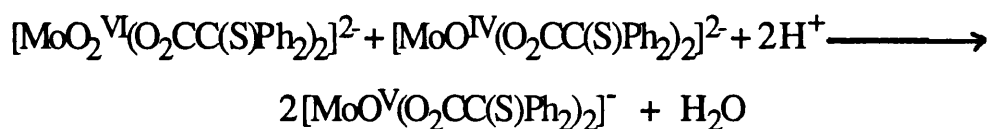
extensamente expuesto en el anterior apartado, completamente diferente al de todos los demás cis-dioxo complejos caracterizados electroquímicamente.

Finalmente, debemos comentar brevemente que el hecho de que sólo aparezca un único pico de reducción en el voltograma del complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, denota que debe haber una gran similitud en los valores de los potenciales redox correspondiente a los pares $\text{MoO}_2(\text{VI})/\text{MoO}(\text{OH})(\text{V})$ y $\text{MoO}(\text{OH})(\text{V})/\text{MoO}(\text{IV})$. Esta circunstancia también se da en los sistemas enzimáticos de una forma más o menos acusada, dependiendo del enzima en concreto. Así, la Xantino oxidasa y la Xantino deshidrogenasa poseen valores totalmente semejantes para los potenciales de reducción de los pares $\text{Mo}(\text{VI})/\text{Mo}(\text{V})$ y $\text{Mo}(\text{V})/\text{Mo}(\text{IV})$ (119, 120, 121).

Asumida la formación de la especie $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ cuando reacciona a pH neutro el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y un tiol, no cabe duda que, a un pH más ácido, dicha especie no sigue siendo el producto final de la reacción. De los espectros electrónicos y de R.S.E., ya comentados en anteriores apartados, se infiere que la única especie que se forma al acidificar corresponde al monómero de $\text{Mo}(\text{V})$, $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$. Su formación, a partir de la especie de $\text{Mo}(\text{VI})$, se puede suponer directa o bien a través de la de $\text{Mo}(\text{IV})$.

Teniendo en cuenta que al disminuir el pH no se obtiene un desdoblamiento del pico de reducción bielectrónico que aparece en el voltograma de la especie de $\text{Mo}(\text{VI})$ y, por tanto, no se da una estabilización apreciable de la reducción directa $\text{Mo}(\text{VI})/\text{Mo}(\text{V})$, creemos más probable un proceso de reducción a $\text{Mo}(\text{IV})$ también a pH ácido. Para explicar entonces el que esta última especie no sea el producto final de reducción observado,

debemos admitir la posibilidad de que a estos pH_s pueda tener lugar el siguiente equilibrio de formación del monómero de Mo(V):



el cual también permite explicar la dependencia que existe entre la velocidad de la reacción y el pH, además del cambio estequiométrico de la reacción, comparado con el obtenido a pH neutro, que pasa a ser el de una mol de tiol por mol de Mo(VI).

La validez que posee este mecanismo de reacción a pH ácido, se puede sustentar también en otros resultados experimentales publicados para los complejos conteniendo ligandos tetradentados amino aromáticos. Como anteriormente hemos expuesto, dichos ligandos se caracterizan por ser los únicos que forman cis-dioxo complejos, $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{LH}_2]$, que son irreversiblemente reducidos a especies monómeras de Mo(V), $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OL}]^-$, las cuales pueden ser a su vez posteriormente reducidas, a un potencial más negativo y de forma reversible, para dar especies monómeras de Mo(IV), $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OL}]^{2-}$. Cuando a una disolución de esta última especie, obtenida coulombimétricamente, se le adiciona una cantidad equivalente del complejo de partida se observa la formación cuantitativa de la especie activa al R.S.E. de Mo(V), lo que permite a estos autores proponer el siguiente equilibrio de formación:



el cual guarda, remarcablemente, un total paralelismo con el propuesto por nosotros para los complejos con el ligando tiobencílico.

VIII. -REACCION DEL COMPLEJO DE Mo(V) CON LOS IONES TIOBENCILATO.

En el transcurso de este trabajo hemos analizado las reacciones del complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ con el ácido tiobencílico (medio ácido), y con tioles alifáticos de cadena alquílica en medio neutro y en medio ácido, el cual se ha obtenido adicionando un ácido no coordinante (benzoico, p-toluensulfónico, acético, etc.). En ambas reacciones, cuando el medio es ácido, se han obtenido como productos de reacción una mol del complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ y media de disulfuro, por mol de complejo de Mo(VI) inicial.

En cambio, para los tioles alifáticos de cadena alquílica en medio neutro, la estequiometría de la reacción, formación de una mol de disulfuro por mol de complejo de Mo(VI) inicial, coincide con la posible formación de una especie de Mo(IV), la cual no hemos podido aislar.

Con la intención de estabilizar de alguna manera esta especie de Mo(IV), se realizaron una serie de experiencias espectrofotométricas entre el complejo de Mo(VI) y el ácido tiobencílico a diferentes pHs.

En general se ha comprobado que cuando se neutraliza totalmente el ácido tiobencílico no ocurre ninguna reacción, mientras si se neutraliza parte del ácido en exceso, siempre se forma el complejo de Mo(V), con una velocidad de reacción que decrece a medida que aumenta el pH.

Se comprobó, en cambio, que en aquellos casos en los cuales el ácido tiobencílico no se neutralizaba, la especie de Mo(V) que se forma permanece estable con el tiempo, mientras que cuando el pH se varia añadiendo metóxido

sódico, la banda a 503 nm correspondiente al complejo de Mo(V) formado, sufre un desplazamiento muy lento hacia λ menores, acompañado de un aumento en la intensidad.

Estas experiencias espectrofotométricas, que parecen indicar que el Mo(V) es capaz de seguir reaccionando con el ácido tiobencílico a pH básico, vinieron a completar un hecho experimental que nosotros habíamos observado en numerosas ocasiones. En aquellas reacciones de obtención del complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{Q}(\text{O}_2\text{CC}(\text{SPh}_2)_2)]^-$ por reacción entre el Mo(VI) y el ácido tiobencílico, y cuando parte de este ácido se neutraliza con metóxido sódico, aunque se obtiene siempre inicialmente este complejo, a tiempos de reacción prolongados aparecen unos cristales rojos.

Este producto es minoritario cuando se neutraliza muy poco ácido, llegando a ser mayoritario o incluso el único producto final de reacción, cuando se neutraliza gran parte del ácido en exceso, aunque en todos los casos su formación parece ser muy lenta, y posterior a la del Mo(V).

A continuación se describe la síntesis, propiedades espectroscópicas y caracterización estructural mediante difracción de Rayos X del producto cristalino que aparece a pH alto, el cual resulta ser un complejo monómero de Mo(IV) tris-quelato.

VIII-1. -PARTE EXPERIMENTAL.**Obtención del complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$.**

Para la obtención de esta especie se disolvieron 130 mgr. (0'12 mmoles) de la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(VI), en 10 ml. de MeOH. La disolución anterior se desoxigenó mediante una corriente de Argon, añadiéndose posteriormente 2 ml. de una disolución metanólica, previamente desoxigenada, que contenía 180 mgr. (0'76 mmoles) de ácido tiobencílico y 32'4 mgr. (0'6 mmoles) de metóxido sódico. La reacción se dejó toda la noche a 0 °C, y perfectamente aislada bajo atmósfera de Argon.

La mezcla de reacción adquirió inicialmente un color purpura intenso, que con el tiempo pasó a un color rojo-naranja que permaneció inalterable. Entre las 10 y 12 horas de reacción aparecieron unos cristales rojos, los cuales filtramos en diferentes ocasiones, hasta obtener un total de 105 mgr. (0'092 mmoles, 77%).

Las aguas madres de la reacción se concentraron a vacío y a temperatura ambiente, realizándose una R.M.N. de ^{13}C de una alícuota del concentrado, utilizando como disolvente MeOH/MeOD. Este espectro mostró, entre otras, las señales de los carbonos cuaternarios (C-S) del ácido tiobencílico y del disulfuro de éste, a 59'1 y 76'2 ppm respectivamente. Del estudio de las intensidades relativas de estas señales, y teniendo en cuenta que el complejo formado incorpora un ligando a su estructura, (punto éste que es confirmado de forma inequívoca mediante difracción de Rayos X), se obtuvo una

estequiometría aproximada para esta reacción, que indica la formación de una mol de disulfuro por mol de Mo(VI) inicial.

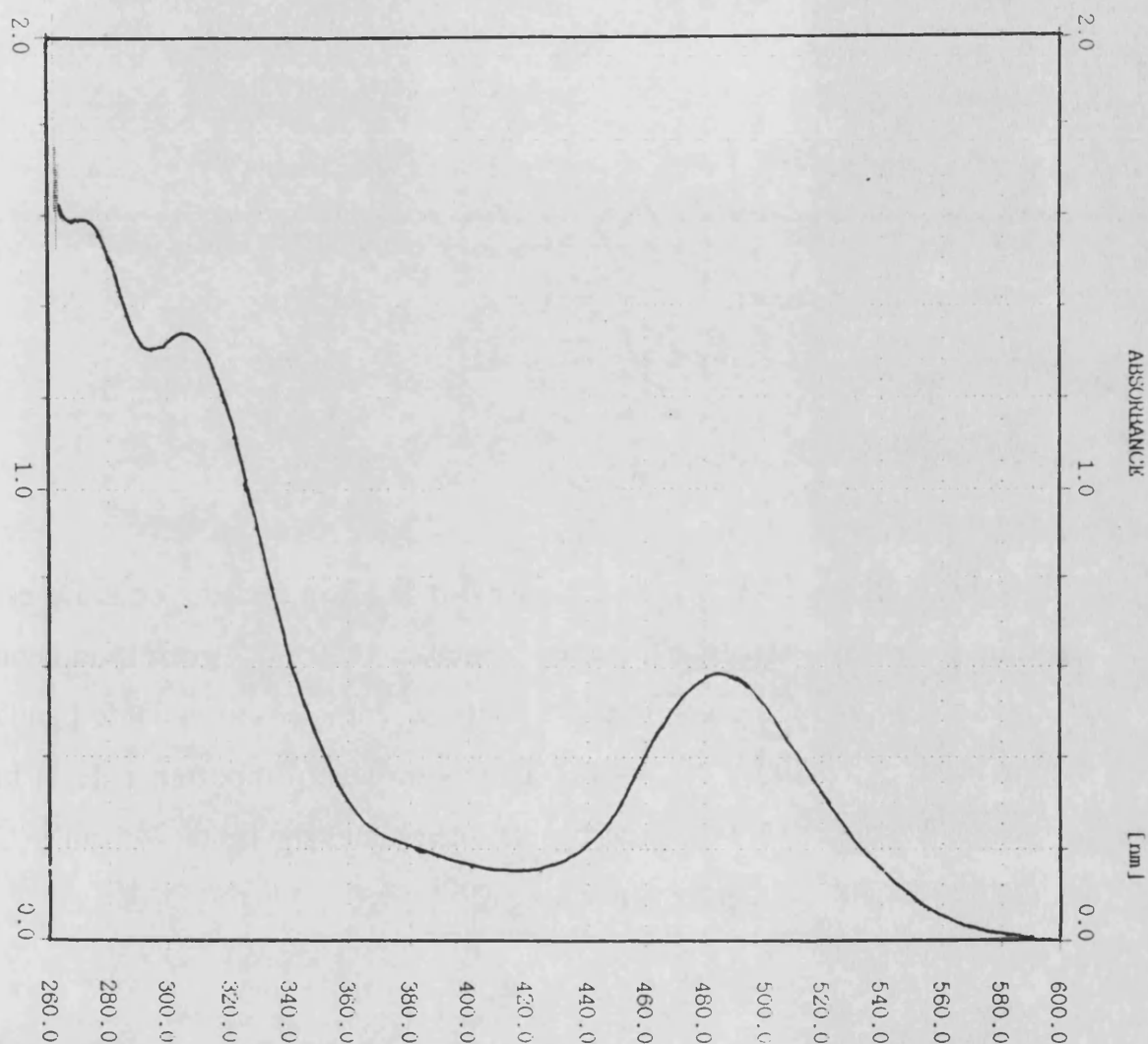
Los cristales rojos se sometieron a un estudio espectroscópico mediante UV-visible, I.R. y R.M.N. de ^{13}C e ^1H , así como a un análisis elemental, cuyo resultado es el siguiente: C, 59'7; H, 6'6; S, 9'0; N, 1'3; Na, 2'1.

El estudio de las propiedades espectroscópicas y análisis elemental de este producto, parece indicar que se trata de un complejo monómero de Mo(IV), en donde el oxígeno terminal del Mo(V) ha sido sustituido por otro ligando.

VIII-2. -ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL COMPLEJO $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$.

Espectro de UV-visible.

El espectro de UV-visible para este complejo en metanol (figura 1-VIII), se caracteriza por la existencia de dos bandas de absorción. La primera de ellas se observa a 485 nm ($\epsilon = 5900 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), mientras la segunda tiene el máximo a 307 nm ($\epsilon = 116000 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

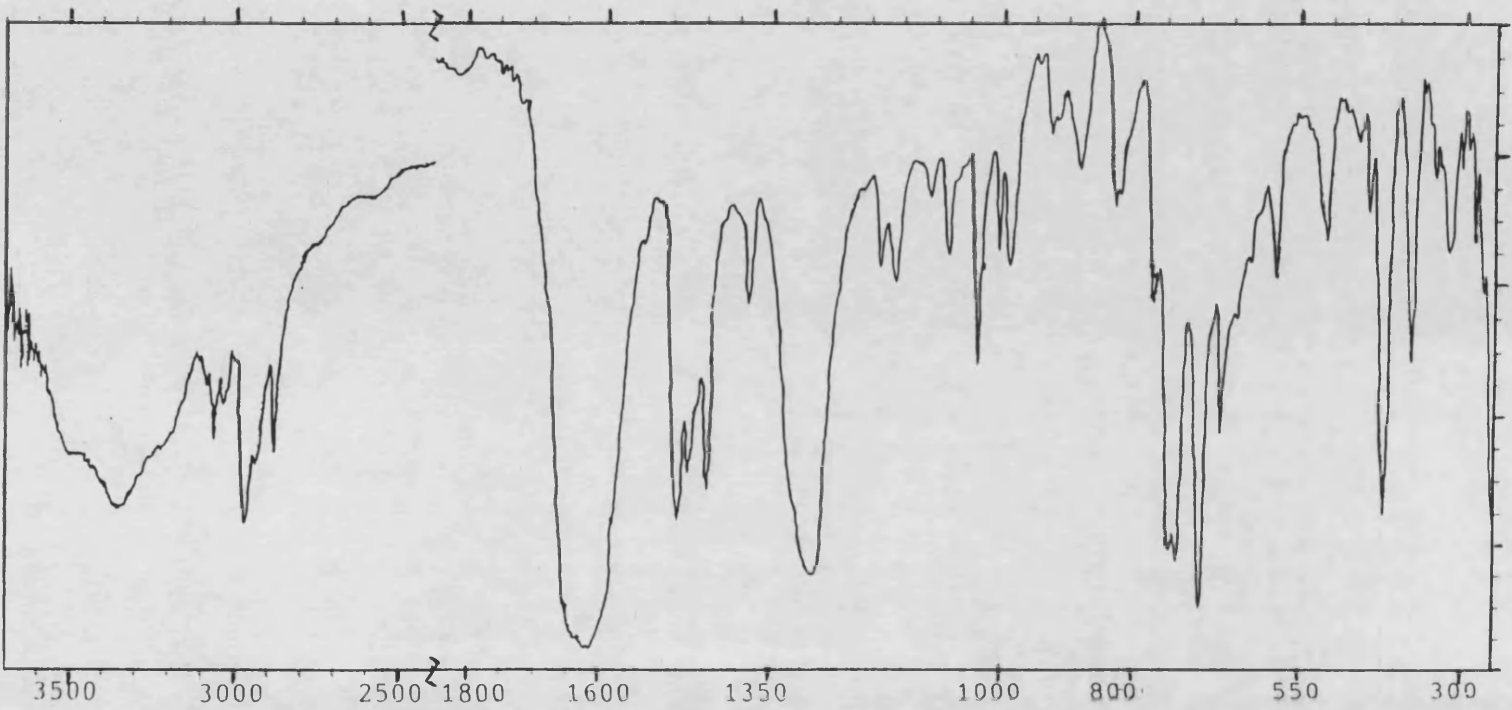
Figura 1-VIII. - Espectro de UV-visible para el complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$.

Este espectro es muy parecido al de otros complejos de Mo(IV) trisquelatos descritos con anterioridad en la bibliografía, circunstancia que parece confirmar nuestras suposiciones. Los complejos $[\text{Mo}(\text{qdt})_3]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_3)_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_3]^{2-}$ (los únicos tris(ditiolenos) de Mo(IV) estructuralmente caracterizados) muestran también dos únicas bandas de absorción (tabla 2-VIII).

Espectro de I.R.

En la figura 2-VIII tenemos el espectro de I.R. de esta especie. De este espectro podemos destacar, entre otras, la banda a 1620 cm^{-1} , correspondiente a un carboxilo que se encuentra coordinado, así como la ausencia de bandas importantes entre 800 y 1000 cm^{-1} , que es un signo importante de la no existencia de enlaces $\text{Mo}=\text{O}_t$. Otras bandas interesantes son las de 745 cm^{-1} (C-S) y la de 380 cm^{-1} , asignable a un enlace Mo-S.

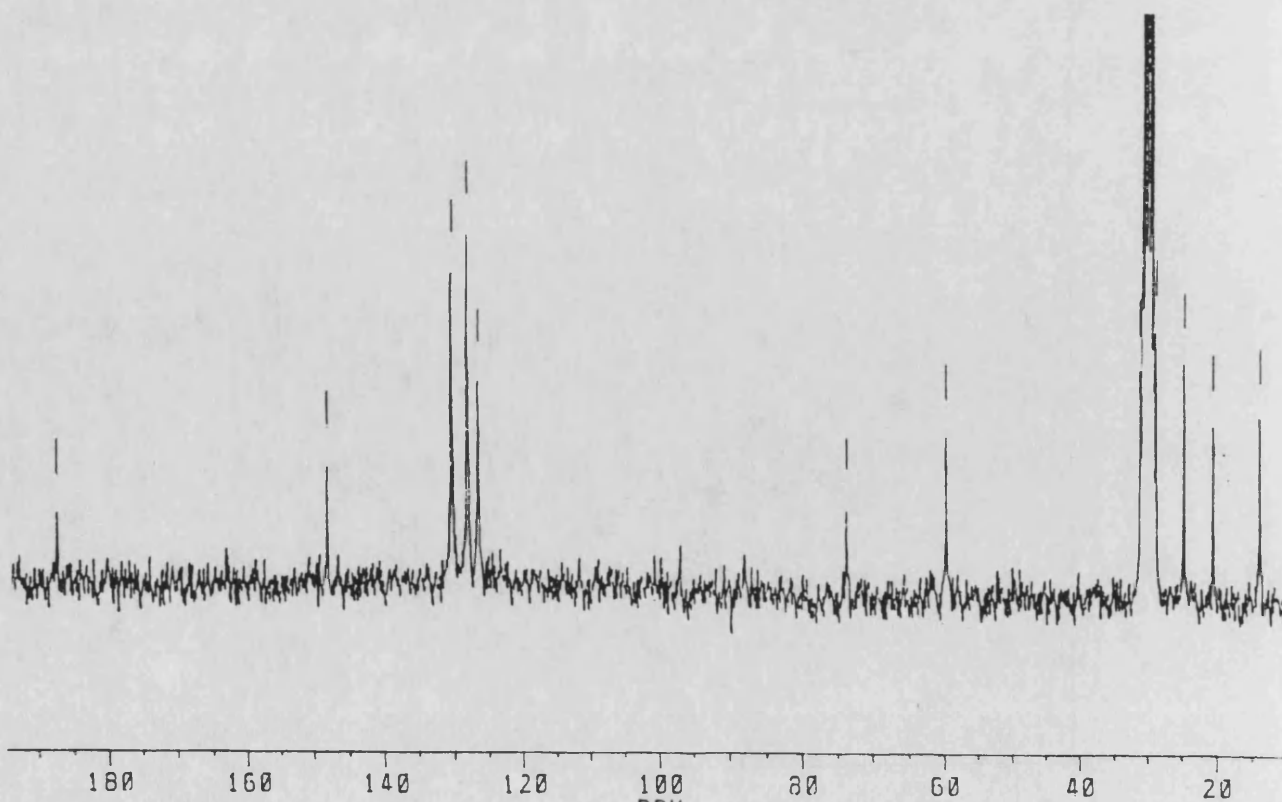
Figura 2-VIII. - Espectros de I.R. para el complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$.



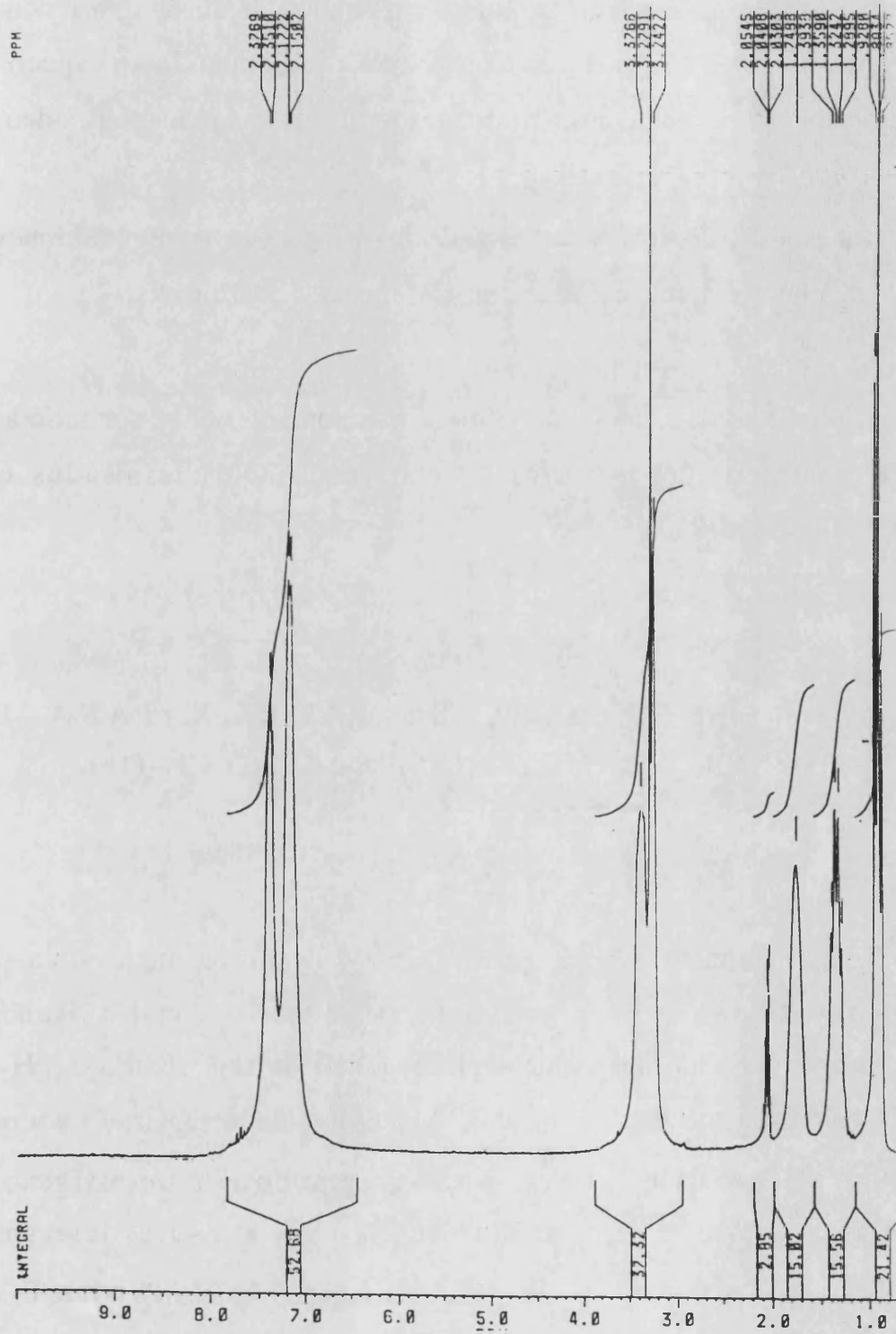
Espectros de R.M.N. de ^{13}C e ^1H .

Del espectro de R.M.N. de ^{13}C podemos destacar como más importantes los picos a 73'4 y 187'2 ppm, correspondientes a sendos carbonos cuaternarios, uno de un enlace C-S y el otro de un carboxilo. Por el desplazamiento que han sufrido estas señales, comparadas con las del ligando libre, podemos admitir que en disolución también se encuentra coordinado con el metal mediante estos dos grupos funcionales.

Figura 3-VIII - Espectros de R.M.N. de ^{13}C e ^1H para el complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$.



REACTIVIDAD DEL Mo(V) -199-



El espectro de R.M.N. de ^{13}C muestra una elevada simetría en la estructura de este compuesto en disolución, en donde la pequeña diferencia en la conformación de los ligandos es rápidamente equilibrada. Los respectivos espectros de R.M.N. realizados a diferentes temperaturas muestran, además, que este complejo no es fluxional.

Del espectro de R.M.N. de ^1H podemos señalar que la integral muestra que por cada ion tetrabutilamonio existen tres ligandos coordinados.

Uno de los cristales obtenidos en la reacción anterior se sometió a un estudio por difracción de Rayos X, obteniéndose los resultados que exponemos a continuación.

VIII-3. -ESTRUCTURA DE RAYOS X PARA EL COMPLEJO $(\text{NBu}_4)\text{Na}[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3] \text{H}_2\text{O} \text{CH}_3\text{OH}$.

La estructura de esta especie se obtuvo de forma inequívoca por difracción de Rayos X. Se trata de un complejo de Mo(IV) con tres ligandos, cuya fórmula molecular es la siguiente: $(\text{NBu}_4)\text{Na}[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3] \text{H}_2\text{O} \text{CH}_3\text{OH}$, en donde el oxígeno terminal del Mo(V) ha sido reemplazado por otro ligando, con la formación de un compuesto coordinado a los tres oxígenos y los tres azufres dadores del ligando (MoO_3S_3). Los datos más relevantes relacionados con los cálculos cristalográficos se adjuntan en el APENDICE 3.

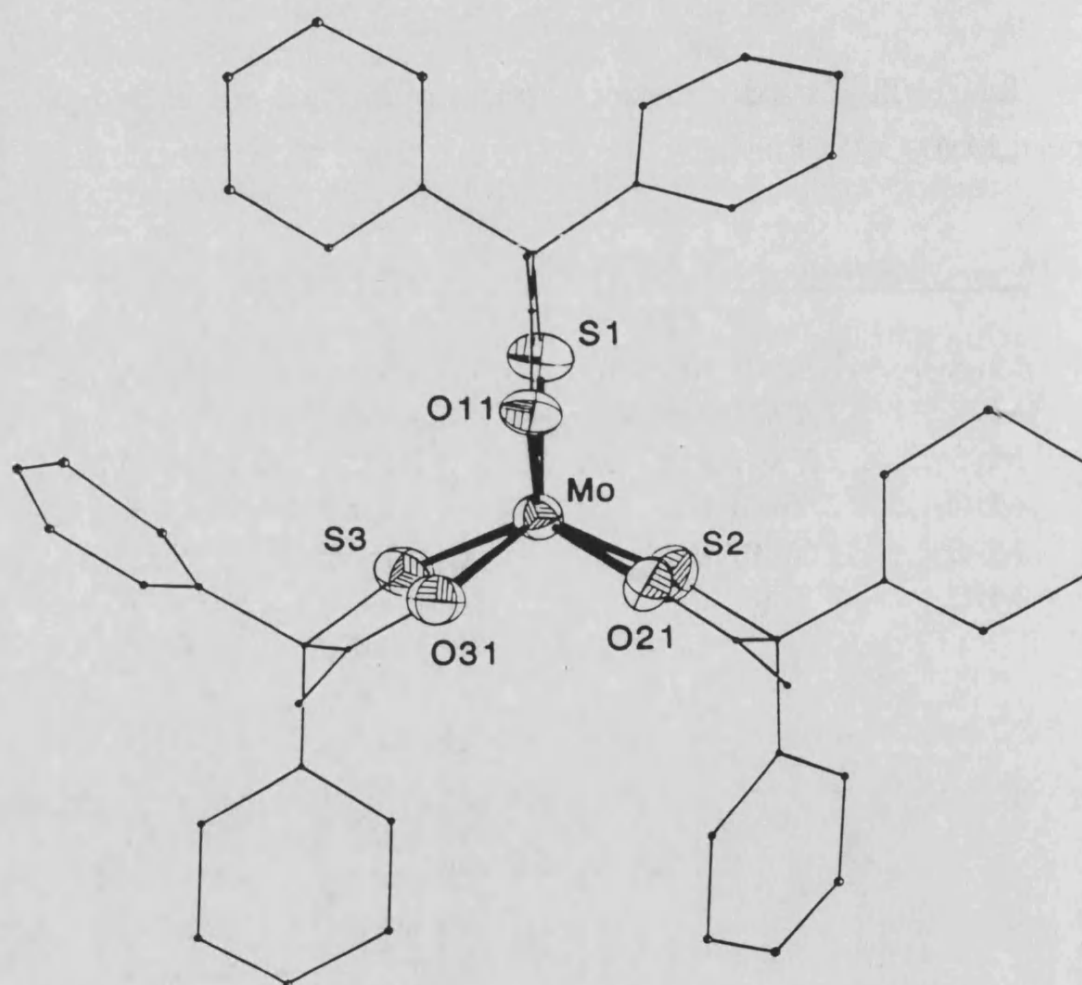
El resultado obtenido mediante esta técnica, concuerda con el estudio espectroscópico que de esta especie acabamos de realizar, dando plena validez a todas las suposiciones que habíamos realizado.

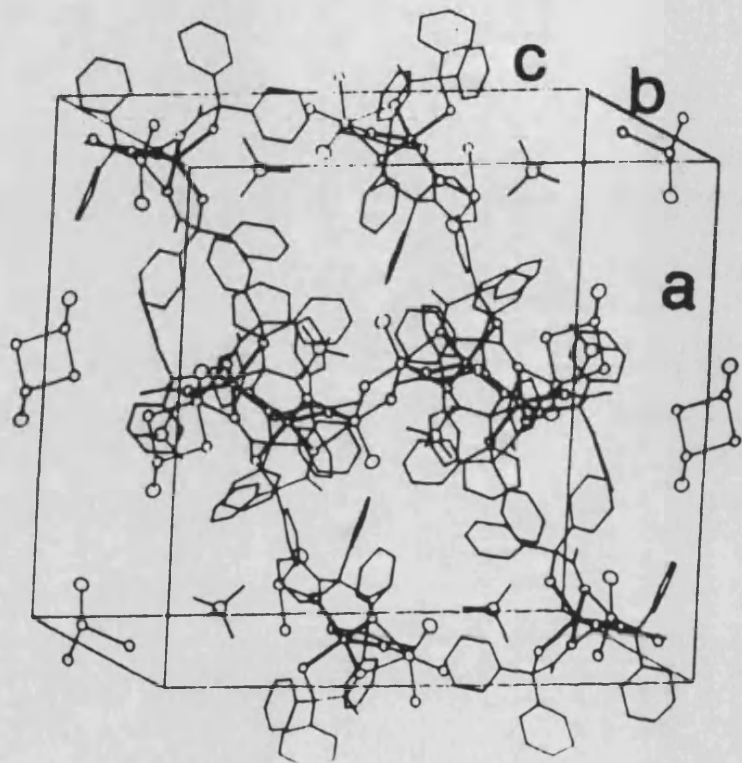
A continuación se muestran las distancias y ángulos de enlace más representativos, mientras en la figura 4-VIII se representa la estructura y la celda unidad para este complejo.

Tabla 1-VIII. -Distancias interatómicas y ángulos de enlace más representativos para el complejo $[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{SPh}_2)_3)]^{2-}$.

DISTANCIAS(Å)		ANGULOS	
Mo-S ₁	2' 294(0' 004)	S ₂ -Mo-S ₁	87' 8(0' 2).
Mo-S ₂	2' 287(0' 004)	S ₃ -Mo-S ₁	88' 2(0' 1).
Mo-S ₃	2' 293(0' 004)	S ₃ -Mo-S ₂	90' 1(0' 2).
Mo-O ₁₁	2' 064(0' 009)	O ₁₁ -Mo-S ₁	79' 8(0' 3).
Mo-O ₂₁	2' 061(0' 009)	O ₁₁ -Mo-S ₂	136' 6(0' 3).
Mo-O ₃₁	2' 104(0' 010)	O ₁₁ -Mo-S ₃	130' 3(0' 3).
		O ₂₁ -Mo-S ₁	132' 0(0' 3).
		O ₂₁ -Mo-S ₂	79' 5(0' 3).
		O ₂₁ -Mo-S ₃	137' 3(0' 3).
		O ₂₁ -Mo-O ₁₁	78' 7(0' 4).
		O ₃₁ -Mo-S ₁	139' 0(0' 3).
		O ₃₁ -Mo-S ₂	130' 7(0' 3).
		O ₃₁ -Mo-S ₃	79' 6(0' 3).
		O ₃₁ -Mo-O ₁₁	79' 0(0' 4).
		O ₃₁ -Mo-O ₂₁	76' 7(0' 4).

Figura 4-VIII. - Estructura de Rayos X y celda unidad para el complejo $(\text{NBu}_4)\text{Na}[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3)\text{H}_2\text{OCH}_3\text{OH}]$.





La estructura del anión (figura 4-VIII) revela un complejo mononuclear de Mo(IV) en el que el átomo de molibdeno es hexacoordinado, y está enlazado tanto al S(tiolato) como al O(carboxilato) de las tres moléculas del ligando. El poliedro de coordinación es un prisma trigonal cuyo ángulo de torsión entre las caras triangulares es sólo de 47° (valores ideales: 0° para el prisma y 60° para el octaedro), siendo ambas prácticamente paralelas (ángulo diedro, $0'62''$).

La tabla 1-VIII presenta las distancias y los ángulos más representativos (el listado completo se ha incluido en el APENDICE 3). Entre ellas, hemos de destacar la distancia Mo-S ($2'29 \text{ \AA}$), que es apreciablemente más corta que las

descritas para complejos análogos (tabla 2-VIII). Obviamente, el origen de este acortamiento estará relacionado con la menor capacidad del grupo carboxilo para competir con el tiolato en trans a él, por los orbitales d vacíos del metal (171).

Tabla 2-VIII. - Datos estructurales y parámetros espectroscópicos para complejos trisquelato de Molibdeno (IV).

<u>Compuesto</u>	<u>Mo-S(Å)</u>	<u>S...S(Å)</u>	<u>θ</u>	<u>λ_{max.}(ε)</u>	<u>ref.</u>
[Mo(mnt) ₃] ²⁻	2'374	3'188	28'0	389 (9900)	(185).
				667 (5800).	
[Mo(S ₂ C ₂ (CO ₂ Me) ₃) ²⁻	2'393	3'180	10'6	356 (11500)	(179).
				650 (5800).	
[Mo(qdt) ₃] ²⁻	2'393	3'142	4'5	276 (10700)	(178).
				561 (5500).	
Mo(O ₂ CC(S)Ph ₂) ₃] ²⁻	2'291	3'203	4'7	310 (11600).	
				485 (5900).	

θ= ángulo de torsión.

λ= nm.

ε= dm³ cm⁻¹ mol⁻¹.

La estructura cristalina está formada por aniones monómeros tris(tiobencilato)-molibdato (IV), asociados con un ion sodio y un

tetraibutilamonio como contraiones, y con una molécula de agua y una de metanol por átomo de molibdeno como solventes de cristalización.

El empaquetamiento se efectúa, principalmente, mediante interacciones coulombianas con los iones sodio que ocupan los huecos entre los aniones complejos. Estos últimos tienen una estructura claramente dipolar, que favorece la coordinación del sodio a los grupos carboxilato de una de las bases del prisma trigonal. De esta forma el sodio se encuentra también sujeto a una coordinación de prisma trigonal distorsionado, con los tres oxígenos carboxilo de un anión en una base, y dos moléculas de agua y una de metanol en la otra (ángulo de torsión $5'7^{\circ}$, ángulo diedro $1'32^{\circ}$).

Por otra parte la bibliografía existente para tris-complejos de molibdeno, centra su interés en determinar cuales son los factores responsables de la preferencia por la coordinación prismática frente a la octaédrica. Generalmente, se considera que la estabilidad del prisma viene determinada más por factores electrónicos que por efectos de empaquetamiento. Bajo estos supuestos, algunos autores (172, 173) han propuesto un esquema de O.M. para complejos tris-ditioleno, según el cual la estabilidad del prisma puede atribuirse a tres clases de interacciones: 1)- Interacción entre el orbital d_{z^2} y los orbitales del ligando π_h (en el plano del ligando); 2)- Interacciones de d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ con el orbital deslocalizado π_{ϕ} (perpendicular al plano del ligando) y 3)- Conjugación inter-ligando. La primera interacción representa, al menos formalmente, una interacción de enlace $S \cdots S$ y da lugar a un orbital enlazante, con participación mayoritaria de los orbitales π_h del ligando, y a un orbital anti-enlazante que es mayoritariamente d_{z^2} del metal. Cuando el complejo es de Mo(VI), este orbital anti-enlazante π_h está vacío, pero, después de la reducción, es de esperar que la ocupación de este orbital anti-enlazante en los

tris(ditioleno)complejos de Mo(V) y Mo(IV), inestabilice la geometría prismática, provocando un giro hacia la disposición octaédrica.

Aunque para estos complejos con orbitales antienlazantes deslocalizados, la asignación del estado de oxidación formal es bastante artificial, la determinación estructural para complejos neutros y dianiónicos como $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3]$ (174), $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$ (175), $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ (176), $\text{Mo}(\text{mnt})_3^{2-}$ y $\text{W}(\text{mnt})_3^{2-}$ (177) ($\text{mnt} = \text{S}_2\text{CC}(\text{CN})_2^{2-}$) parece sustentar esta teoría. Así, los tres primeros son formalmente complejos d^0 y presentan estructuras de prisma trigonal, mientras que los dos últimos, en los que el metal tiene una configuración d^2 , presentan una geometría intermedia entre el octaedro y el prisma trigonal.

Por lo que respecta al complejo $[\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$, cuya estructura presentamos aquí, ninguna de las tres interacciones mencionadas anteriormente parece ser importante en la adopción de la geometría prismática, ya que el ligando no presenta conjugación π como los ditiolenos y, de hecho, la distancia $\text{S}\cdots\text{S}$ es mayor en nuestro complejo que la encontrada para los tris-ditioleno-complejos (ver tabla). Sin embargo, éste no es un caso excepcional ya que existen otros dos complejos dianiónicos de Mo(IV), caracterizados estructuralmente que presentan una geometría prismática regular, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2)_3]^{2-}$ (178) y $[\text{Mo}(\text{qdt})_3]^{2-}$ (179) ($\text{qdt} = \text{quinoxalina-2,3-ditiolato}$). Parece ser pues que los argumentos de la estabilidad basados en una configuración d^0 son de poca utilidad, y que la naturaleza de los átomos dadores y/o las interacciones de empaquetamiento, pueden ser los factores determinantes. Con respecto a la naturaleza de los átomos dadores existentes en el ligando es evidente que, independientemente de la importancia relativa de los enlaces σ y π , para una configuración electrónica dada nd^m , la combinación

de los orbitales d con los orbitales del ligando de energía adecuada, constituyen un factor importante en la estabilización de la geometría prismática, en los trisquelatos de los metales de transición (180).

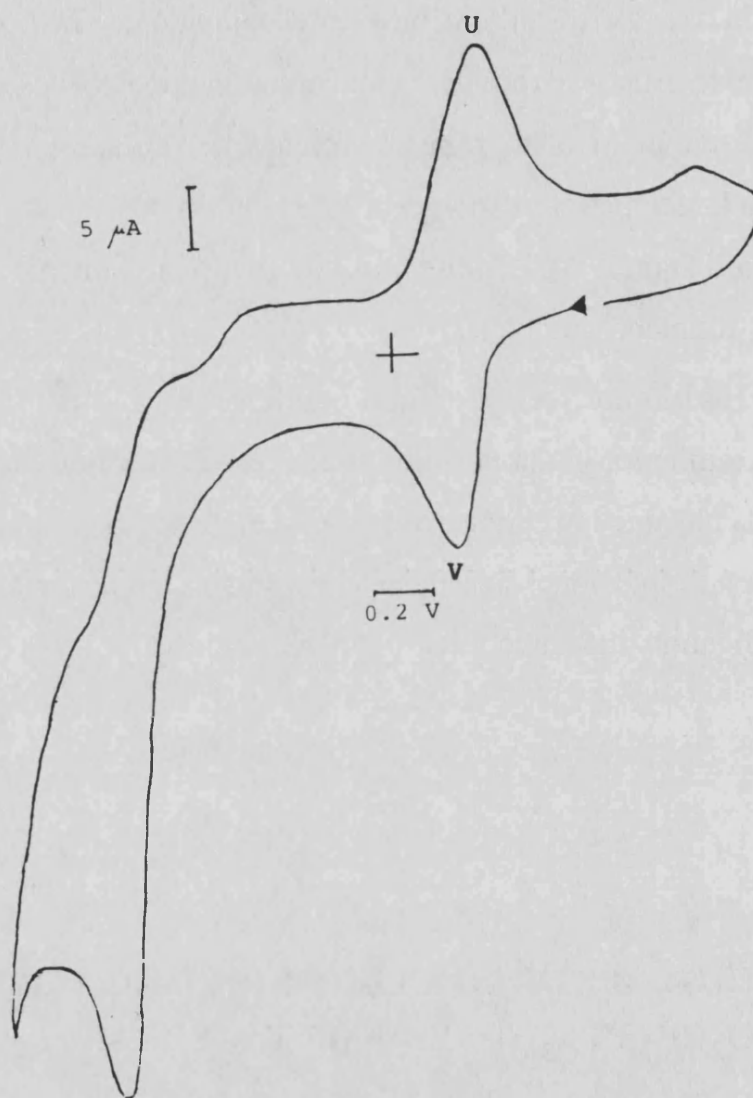
En base a estos argumentos, en el conjunto que hemos caracterizado, la presencia de grupos carboxilato que compiten poco por los orbitales d del ion metálico, da lugar a un robustecimiento del enlace covalente Mo-S que estabiliza la geometría prismática. Esta explicación es consistente con el hecho de que la distancia Mo-S observada es significativamente más corta que en otros tris-ditioleno-complejos.

Finalmente, en lo que concierne a las interacciones de empaquetamiento, y a la posible influencia de los iones Na^+ en la estructura observada hay que hacer notar que, si bien el octaedro es la geometría preferida en base a las repulsiones interligando, esta disposición, al aumentar la distancia ligando-ligando podría debilitar el enlace sodio-carboxilato inestabilizando el cristal.

VIII-4. -ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL COMPLEJO $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$ EN DMF Y MEOH.

Los ciclovoltamperogramas de las disoluciones del complejo $(\text{NBu}_4)\text{Na}[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3)]$ en DMF exhiben, en el rango entre 0'5 y -1'0 V, un pico catódico a -410 mV(U), acompañado de un pico anódico a -120 mV(V), para una velocidad de barrido de 0'1(V/s).

Figura 5-VIII. -CV. para el complejo $(\text{NBu}_4)\text{Na}[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3)]$ en DMF.
Electrodo de carbono.



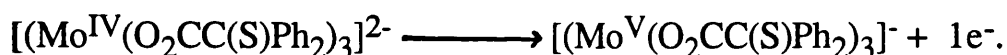
La morfología de estos picos sugiere que forman un par reversible, lo que viene confirmado por los valores de los parámetros electroquímicos. Aunque los potenciales de pico varían con la velocidad de barrido, el valor del

potencial formal ($E^0' = (E_{pc} + E_{pa})/2$) permanece sensiblemente constante ($E^0' = 260$ mV (ECS), calculado con un electrodo de carbono).

La diferencia entre los potenciales del pico anódico y catódico tiende a 59 mV, para una velocidad de barrido cero, lo que puede considerarse como indicativo de que se trata de un proceso reversible monoelectrónico. El carácter monoelectrónico de este par viene confirmado por los valores de la función corriente ($I_{pa} = i_{pa}/Acv^{1/2}$) en torno a $375 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$.

La relación de intensidades del pico (i_{pa}/i_{pc}), corregida de acuerdo con la ecuación de Nicholson, permanece prácticamente constante e igual a la unidad, independientemente de la velocidad de barrido. Además, estas intensidades de pico varían linealmente con \sqrt{v} , lo que indica que el proceso posee un control difusivo.

Estos datos nos permiten describir este proceso como una transformación monoelectrónica reversible, que conduce a la formación de una especie de Mo(V) cuya estructura es igual a la de Mo(IV). Este proceso se puede esquematizar de la forma siguiente:



Un comportamiento idéntico al anterior se registra en metanol. El potencial formal es de $E^0' = 150$ mV(ECS), mientras que la función corriente es mayor que en DMF, $400 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$, todos estos valores calculados también con un electrodo de carbono.

VIII-5. -SEGUIMIENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE LA REACCIÓN ENTRE EL $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{CPh}_2)_2]^-$ Y EL TIOBENCILATO.

Aunque ya a partir de las experiencias anteriores se desprende de forma bastante clara que el complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$ es el producto de reacción del Mo(V) con los iones tiobencilato, era necesario plantear una experiencia en donde este paso se viera con toda claridad. Se pensó para este fin en un seguimiento espectrofotométrico de esta reacción, en donde se partiera de Mo(V) y como único substrato se utilizara tiobencilato sódico.

En la figura 6-VIII se representa el desplazamiento que sufre la banda a 503 nm, cuando se disuelven 1'2 mgr. (0'0144 mmoles) del complejo de $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{CPh}_2)_2]^-$ en una disolución de metanol, previamente desoxigenada con una corriente de Argon, y que contenía un exceso de 20 veces de ácido tiobencílico y metóxido sódico, en una relación 1:1.

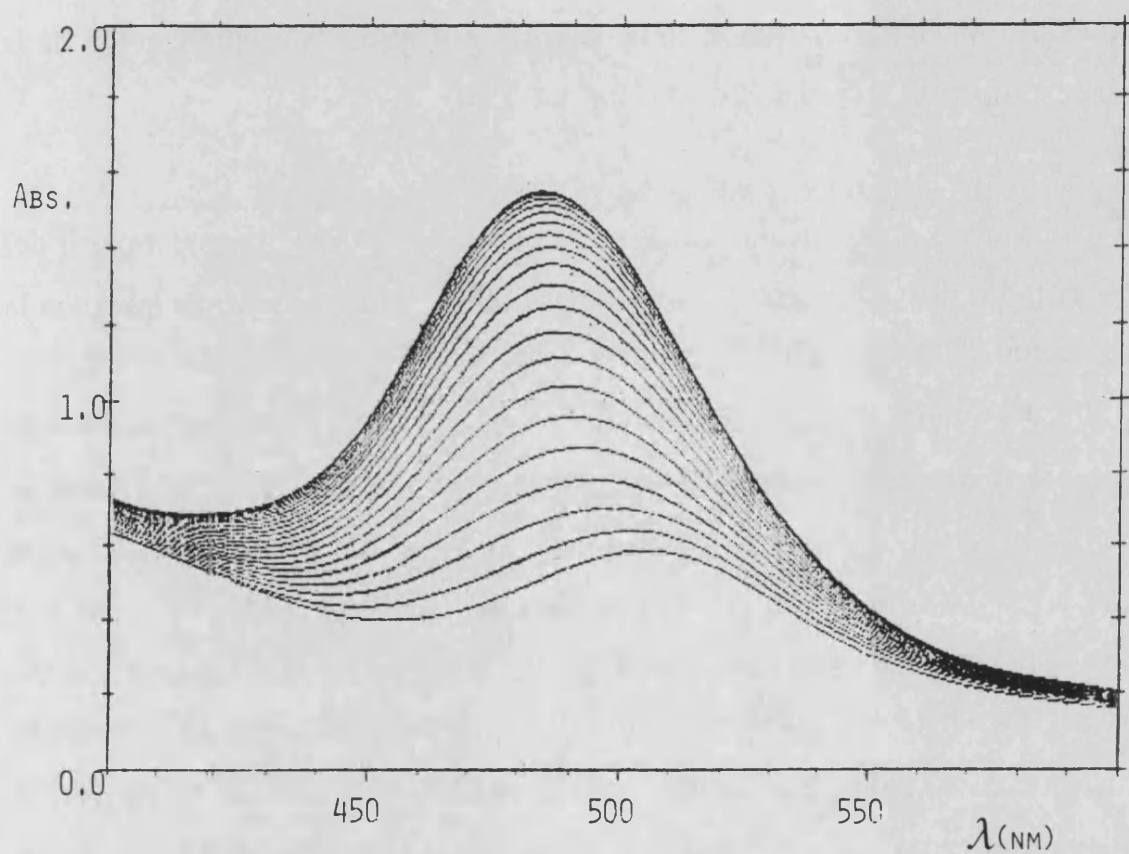


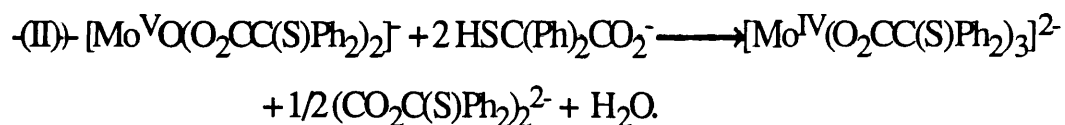
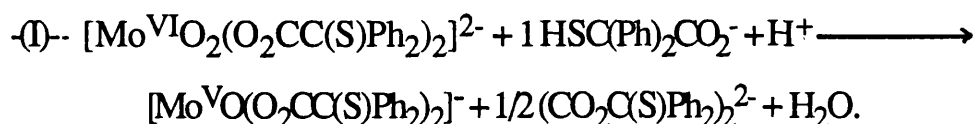
Figura 6-VIII. - Espectro de UV-visible para la reacción entre el $[(\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2)]^{2-}$ y el tiobencilato sódico.

En esta gráfica se puede observar claramente un desplazamiento de la banda a 503 nm, correspondiente a la especie de partida, que pasa a 484 nm correspondiente al $[(\text{Mo}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3)]^{2-}$. Este desplazamiento está acompañado de un aumento en la intensidad de esta última, pudiéndose apreciar, por la superposición de los últimos espectros, la estabilización de la especie formada al final de la reacción.

Con esta experiencia queda claro que el Mo(IV) se obtiene a partir del Mo(V), por reacción de este con los iones tiobencilato. Es evidente que para la obtención de este complejo se puede partir, tanto del $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ como del complejo de Mo(VI) o el Na_2MoO_4 , aunque en estos dos últimos casos se tiene que formar en primer lugar el Mo(V). Aunque la obtención se ha realizado partiendo de las tres especies anteriores, debido a la relativa dificultad que presenta la obtención y conservación del complejo de Mo(V), nos han resultado más factibles aquellas reacciones en las que hemos partido del Mo(VI) o del Na_2MoO_4 . Cuando partimos de estas especies, por lo menos un equivalente de ácido tiobencílico se debe añadir sin neutralizar, para que se forme en primer lugar el complejo $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ en la misma reacción.

VIII-6. -DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Com estos resultados podemos proponer un esquema general para la reacción entre el $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y el ácido tiobencílico, el cual sería el siguiente:



Este esquema muestra que este complejo es capaz de reducirse, primero a Mo(V) y posteriormente a Mo(IV), frente al ácido tiobencílico. En la reacción (I) se produce la oxidación de un tiol por el $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, con formación de una especie monómera de Mo(V), reacción que está catalizada por protones. La reacción (II), en cambio, se puede realizar en ausencia de protones, con la consiguiente reducción monoeléctrica de Mo(V) a Mo(IV).

Estos resultados muestran a tres especies monómeras perfectamente caracterizadas estructuralmente, en los estados de oxidación (VI), (V) y (IV). Estos estados de oxidación son los biológicamente más relevantes para los molibdo-enzimas, lo que le da un marcado interés como modelo enzimático. Es importante destacar también, que por primera vez un complejo de molibdeno es

capaz de transferir los dos oxígenos terminales frente a un sustrato de estas características.

Para finalizar podemos decir que tanto el complejo de Mo(V) como de Mo(IV) se pueden obtener en un medio protónico y en presencia de agua. La obtención de otros complejos monómeros de Mo(V) y (IV) se ha realizado siempre en medios apróticos, y teniendo mucha precaución de eliminar totalmente el agua del medio de reacción, para evitar de esta manera la formación de especies dímeras.

IX.-ANALOGIAS DE NUESTRO SISTEMA MODELO **CON LOS MOLIBDO-ENZIMAS.**

Son numerosos los trabajos que se han publicado en la última década sobre los molibdo-enzimas tipo hidroxilasa, estudios que intentan deducir, como uno de sus objetivos finales, cual es el mecanismo que tiene lugar en las reacciones de oxidación-reducción entre el centro de molibdeno y un sustrato determinado.

Estos estudios han abarcado dos aspectos diferentes de estas enzimas. En primer lugar estarían todos aquellos trabajos cuya finalidad es obtener información sobre el entorno de coordinación y las distancias de enlace del molibdeno, tanto en su forma oxidada como reducida. Estos estudios se han fundamentado esencialmente en la espectroscopía de EXAFS, técnica mediante la cual no se puede distinguir en que estado de oxidación se encuentra el metal. En segundo lugar podemos englobar todos aquellos estudios que nos proporcionan información que versa sobre los estados de oxidación a los que el molibdeno puede acceder, así como los equilibrios existentes entre dichos estados de oxidación. Estos estudios se han basado principalmente en la espectroscopía de R.S.E., y en los datos electroquímicos de estas enzimas.

IX-1. -ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LOS MOLIBDO-ENZIMAS. ANALOGIAS ESTRUCTURALES CON NUESTRO SISTEMA MODELO.

La espectroscopía de EXAFS, que como hemos dicho es la técnica más empleada para estudiar los entornos de coordinación del molibdeno en los enzimas, presenta una serie de limitaciones. Se trata de una técnica que únicamente nos proporciona información sobre posibles átomos enlazados al molibdeno, sin que nos diga nada sobre la distribución espacial de éstos. Si a este inconveniente añadimos además, que es difícil apreciar una interacción Mo-N cuando cerca de ésta existe un enlace Mo-S, e imposible distinguir entre átomos de C, N y O, así como entre S, P y Cl, resulta ser una técnica que puede originar una ambigüedad a la hora de describir detalladamente un posible entorno de coordinación para un enzima.

Ésta es una de las razones por las cuales es muy importante obtener sistemas modelo con entornos de coordinación y distancias de enlace perfectamente definidos, que podamos comparar y contrastar con los diferentes entornos propuestos para un enzima determinado. De esta forma podremos decantarnos por uno de estos átomos, como candidato más probable para ocupar una posición coordinante concreta.

A pesar de las limitaciones que acabamos de mencionar, en la tabla II-IX hemos resumido los posibles entornos de coordinación y las distancias de enlace para los enzimas Sulfito oxidasa (156, 157, 168, 169) y Nitrato reductasa "Chlorella vulgaris" (158, 159, 160). Estos dos molibdo-enzimas

presentan un entorno de coordinación con únicamente oxígenos terminales, tanto en la forma oxidada como reducida, al igual que nuestro sistema modelo.

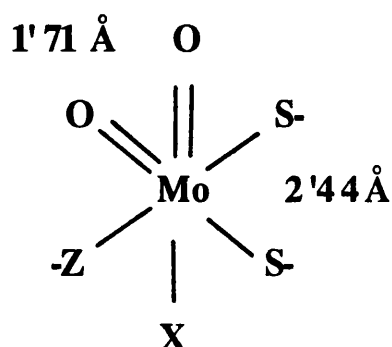
-Tabla 1-IX.

Entre paréntesis hemos indicado el número de enlaces.

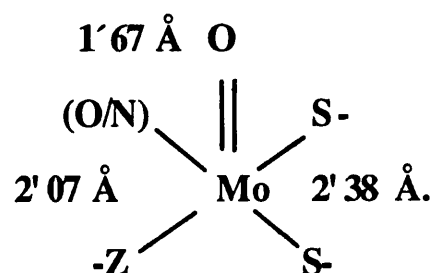
	Mo-O_t	Mo-S	Mo-O/N.
Sulfito oxidasa.			
Forma oxidada.	(2) 1'70 Å	(2 o 3) 2'42 Å	(1 o 2) 2'06 Å.
Forma reducida.	(1) 1'69 Å	(2 o 3) 2'37 Å	(1 o 2) 2'00 Å.
Nitrato reductasa.			
"Chlorella vulgaris".			
Forma oxidada.	(2) 1'72 Å	(3) 2'44 Å	---
Forma reducida.	(1) 1'67 Å	(3) 2'38 Å	(1)2'07 Å.

Es inmediato observar que tanto los entornos de coordinación como las distancias de enlace para estos dos enzimas son muy parecidos. Ambos presentan dos oxígenos terminales (Mo-O_t) en la forma oxidada, y un único oxígeno terminal en la reducida, pudiéndose diferenciar únicamente en el número de átomos de azufre y oxígeno (Mo-S, Mo-O/N) a los que está coordinado el molibdeno.

Así, la Nitrato reductasa "Chlorella" en su forma oxidada y reducida poseería el entorno químico siguiente:



OXIDADA.



REDUCIDA.

X= O/N, este enlace no se detecta claramente por EXAFS en la forma oxidada de la Nitrato reductasa, pero se presupone por analogía con la Sulfito oxidasa; Z= S, P o Cl.

Dos de los tres enlaces Mo-(S, P o Cl) de la Nitrato reductasa, corresponden presumiblemente, a la unión del molibdeno con la molibdopterina, que es un componente orgánico común en todos los enzimas del cofactor molibdeno, excepto la nitrogenasa, y cuya estructura presenta dos grupos tiolato en carbonos contiguos (170), según hemos descrito en la introducción de este trabajo. Por este motivo en los entornos químicos anteriores se ha considerado que dos de estas posiciones coordinantes están

ocupadas por S, mientras que la tercera se ha representado como Z-, pudiendo ser un S, P o Cl

Llama la atención el acortamiento que sufre el enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ de 1'71 a 1'67 Å, al pasar de la forma oxidada a la reducida. Este acortamiento ha sido interpretado en base a dos posibles causas: La primera obedecería a una redistribución de los ligandos al pasar de la forma oxidada, con dos oxígenos terminales, a la reducida con un sólo oxígeno terminal. Mientras que la segunda obedecería al intercambio de un oxígeno terminal por un ion cloruro, al pasar de la forma oxidada a la reducida.

Es evidente que los datos obtenidos para los complejos $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ dan como más probable la primera hipótesis. Al pasar del $\text{MoO}_2(\text{VI})$ al $\text{MoO}(\text{V})$, se produce un acortamiento en la distancia $\text{Mo}=\text{O}_t$, que pasa de 1'712(2) Å a 1'636(9) Å. Esta disminución en la distancia de este enlace se debe, como hemos dicho, a una redistribución de los ligandos, al pasar de una estructura octaédrica en el complejo de $\text{Mo}(\text{VI})$, a una estructura de pirámide de base cuadrada en el complejo de $\text{Mo}(\text{V})$. Dado que para la estructura piramidal del $\text{Mo}(\text{V})$ el enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ no posee ningún ligando en posición trans que compita por los orbitales π del metal, se produce una disminución en la distancia de este enlace.

Esta redistribución de los ligandos, al pasar de la forma oxidada a la reducida en estos complejos, puede explicar también el acortamiento que se observa en la distancia del enlace $\text{Mo}-\text{S}$ de los molibdo-enzimas. Para la Nitrato

reductasa y la Sulfito oxidasa esta disminución es de $2'44 \pm 0'03 \text{ \AA}$ en la forma oxidada, a $2'38 \pm 0'03 \text{ \AA}$ en la reducida.

La distancia Mo-S para el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ es de $2'429(1) \text{ \AA}$, mientras que para el complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ es de $2'349(3) \text{ \AA}$, valores totalmente parecidos a los enzimáticos. Esta disminución se puede explicar si tenemos en cuenta el menor efecto trans que ejerce el grupo carboxilo con relación a un grupo tiol. Mientras en el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ cada enlace Mo-S posee en posición trans otro, en la forma reducida cada enlace Mo-S posee en posición trans un grupo carboxilo, que hace que dicho enlace se acorte.

Por el contrario, la segunda interpretación que se ha dado para explicar el acortamiento que sufre el enlace $\text{Mo}=\text{O}_t$ en un enzima cuando se reduce, parece muy improbable si tenemos en cuenta la variación observada para el sistema $[\text{MoO}_2(\text{Tioxima})_2]/[\text{MoClO}(\text{Tioxima})_2]$ (161). Cuando un oxígeno terminal es sustituido por un ion cloruro, no sólo no se produce un acortamiento en la distancia de este enlace, sino que como efecto contrario se produce un alargamiento, pasando de $1'694(6) \text{ \AA}$ en la forma oxidada a $1'716(4) \text{ \AA}$ en la reducida. Este aumento en la distancia de este enlace es lógico si tenemos en cuenta la interacción de los orbitales π del metal con el ion cloruro, la cual es mayor que la del grupo O^{2-} .

Un dato espectral que deseamos destacar de nuestro sistema modelo, es la distancia que se ha encontrado para el enlace Mo-OCO, ya que es la primera vez que se propone a dicho grupo funcional para ocupar la posición Mo-O/N de

los enzimas. Este enlace tiene un valor de 2'171(6) Å en el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y de 2'013(7) Å en el $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$. Ambos valores están muy próximos a los encontrados para el enlace Mo-(O/N) en los enzimas, $2'06 \pm 0'03$ Å en la forma oxidada de la Sulfito oxidasa y $(2'19 \text{ y } 2'07) \pm 0'03$ Å en la reducida de la Sulfito oxidasa y Nitrato reductasa, lo cual permite que este grupo funcional sea un posible candidato para ocupar esta posición de coordinación en los molibdo-enzimas tipo hidroxilasa.

Una vez que hemos analizado y contrastado las distancias de enlace y los posibles entornos de coordinación de los molibdo-enzimas con el que poseen los complejos $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, pasaremos a comentar el mecanismo de reacción, que en base a los estudios de EXAFS y a la espectroscopía de R.S.E., se ha propuesto para estos enzimas, para pasar, finalmente, a tratar de establecer una posible analogía entre este mecanismo y el que hemos propuesto, en el capítulo anterior, para nuestro sistema modelo.

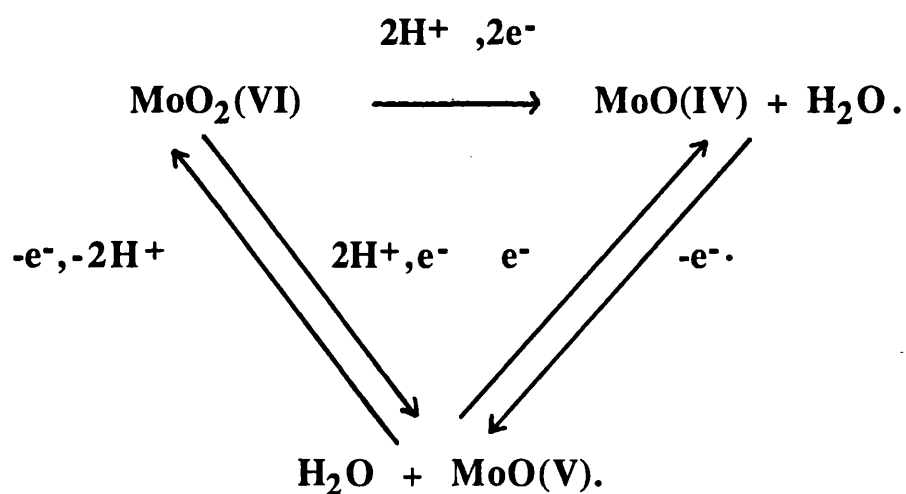
IX-2. -ANALOGIAS ENTRE EL MECANISMO DE REACCION PROPUESTO PARA NUESTRO SISTEMA MODELO Y EL ENZIMATICO.

Los estudios de espectroscopía de R.S.E. de los enzimas han mostrado que el molibdeno puede acceder al estado de oxidación (V), estando esta

especie en equilibrio con la de Mo(VI) y Mo(IV), que a su vez varían su concentración con el pH del medio.

Para explicar este comportamiento, el mecanismo de reacción propuesto por algunos autores para estas enzimas implica una oxidación bielectrónica del $\text{MoO}_2(\text{VI})$ a $\text{MoO}(\text{IV})$, con una posterior reoxidación del $\text{Mo}(\text{IV})$ a $\text{Mo}(\text{VI})$ mediante dos pasos monoelectrónicos consecutivos, acoplados a una transferencia de protones. El esquema sería el siguiente:

- ESQUEMA 1.



De esta manera se explica el hecho de que la concentración de $\text{Mo}(\text{V})$ este en equilibrio con el $\text{Mo}(\text{VI})$ y $\text{Mo}(\text{IV})$, mientras que con la interacción propuesta para la reducción del $\text{Mo}(\text{VI})$ a $\text{Mo}(\text{IV})$ y la oxidación del $\text{Mo}(\text{V})$ a $\text{Mo}(\text{VI})$, se consigue cumplimentar la dependencia con el pH de las concentraciones de las tres especies anteriores.

Si comparamos este mecanismo de reacción que acabamos de exponer, con el propuesto anteriormente para nuestro sistema, podemos observar la importancia que éste tiene. Por primera vez ha sido posible caracterizar una especie monómera de Mo(V) en equilibrio con la de Mo(VI) y Mo(IV), equilibrio que además depende del pH.

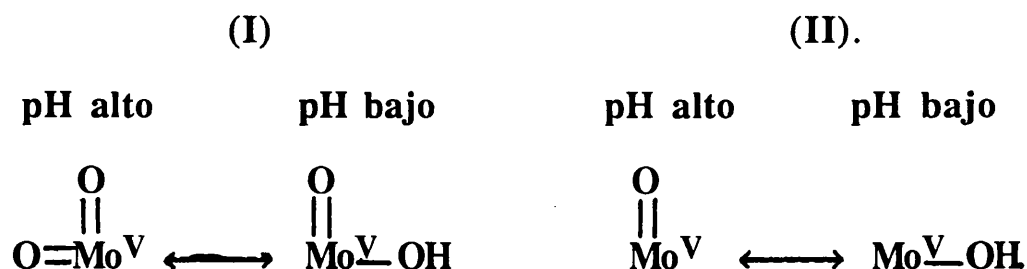
Un aspecto fundamental que queda abierto en nuestro sistema modelo a un estudio posterior, es la transformación química de la especie monooxo de Mo(V) en la cis-dioxo de Mo(VI), lo cual haría posible cerrar el ciclo catalítico. Aunque se dispone de resultados muy alentadores que indican que esta oxidación se puede realizar mediante el oxígeno del aire, debido a que no hemos encontrado las condiciones adecuadas para efectuar esta oxidación de forma totalmente satisfactoria, hemos preferido dejarlo para un estudio posterior.

Es obvio que la indeterminación en el entorno de coordinación del molibdeno que resulta de los datos de la espectroscopía de EXAFS, también existe para el mecanismo propuesto en el ESQUEMA -1-.

Esta ambigüedad ha llevado a que algunos autores, al formular el mecanismo anterior, hayan supuesto un entorno de coordinación para las formas reducidas del enzima tal como $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})$ y $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})$, en donde se presupone que al transferirse a un substrato un oxígeno terminal del $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$, la posición que queda vacante es ocupada por un OH^- , procedente del agua existente en el medio de reacción. Esta propuesta se apoya, además, en algunos datos de la espectroscopía de EXAFS para algunos enzimas, datos que resumimos a continuación.

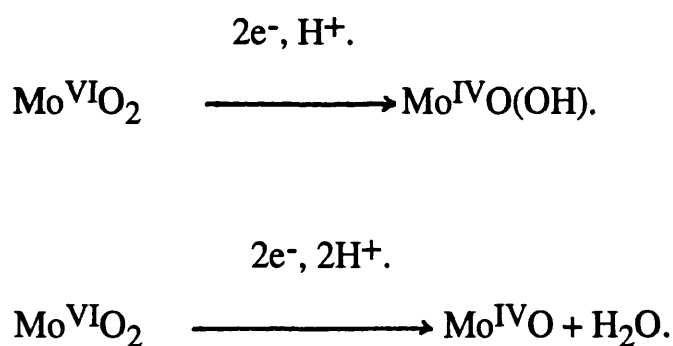
Así, para la Nitrato reductasa "Chlorella" no es seguro que en la forma oxidada exista un enlace Mo-O/N, mientras que si lo es para la forma reducida, con un valor de 2'07 Å. Este hecho se puede interpretar debido a la sustitución de un oxígeno terminal por un -OH, lo cual nos conduciría a poder formular a la especie reducida de este enzima como MoO(OH). Este resultado se podría generalizar para otros enzimas como la Sulfito oxidasa, puesto que aunque para este enzima se han detectado enlaces Mo-O/N tanto en la especie oxidada como reducida, siempre existe una indeterminación al cuantificar el número de estos enlaces (1 o 2), razón por la cual siempre es posible la formación de un nuevo enlace del tipo Mo-OH, al pasar de la forma oxidada a la reducida.

A esta ambigüedad en el entorno de coordinación del molibdeno en estos enzimas, debemos añadir la información deducida de los espectros de R.S.E. de la especie reducida de Mo(V). Estos espectros muestran la existencia a pH bajo de un acoplamiento de un protón, acoplamiento que desaparece a pH alto. Por tanto, si tenemos en cuenta que según la espectroscopía de EXAFS un enzima en la forma reducida, puede presentar dos posibles estructuras alternativas, Mo^VO o Mo^VO(OH), serán posibles dos equilibrios dependiendo del pH, los cuales son los siguientes:



A pesar de que estas cuatro especies son factibles según los estudios de R.S.E., solamente aquellas especies con un único oxígeno terminal, es decir MoO(OH) para el equilibrio (I) o MoO para el equilibrio (II), son compatibles con los datos proporcionados por la espectroscopía de EXAFS, para los entornos de coordinación de los molibdo-enzimas.

Aunque nos ha parecido interesante constatar esta indeterminación en las estructuras de las especies reducidas, es importante darse cuenta que ambas pueden encajar dentro del esquema catalítico general anterior (ESQUEMA -1-), sin que varíe en lo fundamental el mecanismo de oxidación-reducción propuesto. La diferencia, entre que se forme una u otra especie, radica únicamente en la intervención de una molécula de agua en la reacción global.



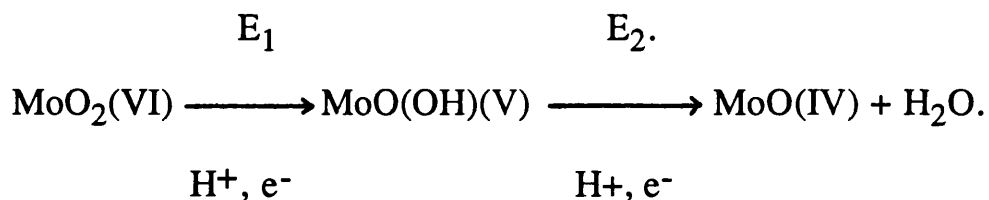
Nosotros creemos que es más factible que el mecanismo de reacción enzimático tenga lugar como hemos descrito en esta segunda reacción, puesto que concuerda mejor con el razonamiento estructural que hemos



realizado anteriormente, así como con los estudios electroquímicos de los enzimas, que discutiremos a continuación.

Propiedades electroquímicas.

Cuando un molibdo-enzima se reduce electroquímicamente, se observa que la etapa bielectrónica de reducción del Mo(VI) a Mo(IV), tiene lugar mediante dos etapas monoeléctricas consecutivas, que corresponden a la reducción del Mo(VI) a Mo(V) y del Mo(V) a Mo(IV). Ambas etapas están acopladas con procesos de transferencia de protones.



Para estos estudios se ha utilizado la espectroscopía de R.S.E. como método de detección de las especies intermedias de Mo(V). De esta manera se han calculado los potenciales redox para el molibdeno en numerosos enzimas (162, 163, 164, 165), valores que merecen algunas consideraciones que discutimos a continuación.

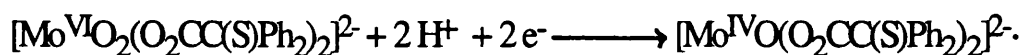
Los datos de los potenciales redox comprenden un amplio rango de valores (700 mV), lo que está de acuerdo con la gran versatilidad de los sistemas biológicos en los que interviene el molibdeno. Los potenciales de

los sistemas Mo(VI)/Mo(V) (E_1) y Mo(V)/Mo(IV) (E_2) que se han calculado para diferentes enzimas, y que como hemos dicho dependen del pH, son siempre muy parecidos, no diferenciándose nunca en más de 40 mV. Como ejemplo concreto podemos decir que para la Nitrato reductasa "Chlorella vulgaris" (166) a un pH de 7 o de 9, estos valores son de $E_1 = -34$ y -120 mV, y $E_2 = -54$ y -140 mV, respectivamente. La similitud de E_1 y E_2 es presumiblemente la causa de que cuando actúa un enzima ante un sustrato, el producto final sea una especie de Mo(IV).

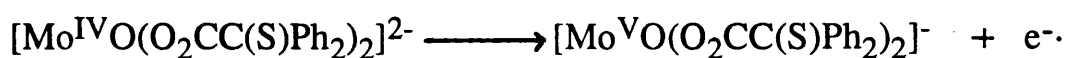
Como consecuencia de lo que acabamos de decir, experimentalmente se observa que la integral de las señales de los espectros de R.S.E. del Mo(V) muestra como máximo que únicamente un 40% del molibdeno se encuentra en dicho estado de oxidación.

En el capítulo VI hemos comentado de manera extensa los resultados electroquímicos obtenidos para los complejos $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, a continuación los resumiremos para poderlos comparar con los que acabamos de describir para las enzimas.

Cuando se somete a una reducción electroquímica en disolución acuosa el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, se obtiene un ciclo voltamperograma en donde se observa un único pico catódico a valores de potencial comprendidos entre -0.8 y -1.2 V, para valores de pH entre 4 y 7. Esta etapa corresponde a una reducción bielectrónica irreversible en la que se consumen dos protones, correspondiente al proceso siguiente:



En el mismo voltagrama se aprecia otro pico anódico a valores de potencial comprendidos entre -0'3 y -0'4 V, para el mismo rango de pH. Este pico corresponde a un proceso oxidativo monoelectrónico, que corresponde a una oxidación del Mo(IV) a Mo(V).

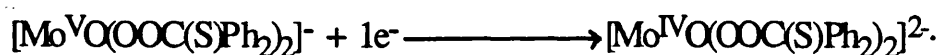


Como podemos observar, estos resultados son similares a los obtenidos para los enzimas. Se trata, por tanto, del primer complejo en donde se obtiene, al igual que para los molibdo-enzimas, una primera etapa de reducción bielectrónica del complejo de Mo(VI), que coincidiría con la primera etapa del ESQUEMA -1-, y cuyo voltagrama es indicativo de que el molibdeno puede acceder a los estados de oxidación (VI), (V) y (IV).

Sin embargo, hay que reseñar que una diferencia importante que existe entre nuestro sistema y el enzimático, es que la etapa de reducción bielectrónica del Mo(VI) a Mo(IV) no hemos podido desdoblarla en dos etapas monoelectrónicas consecutivas, como ocurre en los enzimas. Sin embargo, este comportamiento no es extraño si tenemos en cuenta que algunos enzimas como la Xantino oxidasa, Xantino deshidrogenasa y Sulfito oxidasa (167), tienen un comportamiento semejante. Concretamente, para la Sulfito oxidasa a pH= 7, se observa únicamente una reducción bielectrónica del Mo(VI) a Mo(IV), etapa en la que intervienen dos protones. Esto es debido seguramente a que a este pH los valores de E_1 y E_2 son iguales o muy parcidos, siendo necesario aumentar el pH a 9 para poder desdoblarse

esta etapa en dos monoelectrónicas. En nuestro caso, y debido a que el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ disocia a pH alto, nos ha sido imposible comprobar si a este pH es posible el desdoblamiento de la etapa bielectrónica.

La etapa enzimática en la cual se produce la oxidación del $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$ a Mo^{VO} , se correspondería con el proceso anódico del ciclovoltagrama del $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$. Por otra parte, este proceso queda doblemente confirmado con los resultados obtenidos para el $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, en DMF y MeOH, cuyo voltagrama muestra un único pico catódico reversible y monoeléctrico a -0.78 V, acompañado de un pico anódico a -0.52 V, que correspondería al proceso indicado anteriormente.



Una visión general de todo lo expuesto en este capítulo, hace que debemos considerar a este sistema modelo como uno de los más completos de los existentes en la bibliografía. Al hecho de que las especies de $\text{Mo}(\text{VI})$ y $\text{Mo}(\text{V})$ presenten unos entornos de coordinación que se ajustan a los valores de EXAFS de los enzimas, hay que añadir un comportamiento químico y electroquímico similar al de éstos.

Para finalizar este capítulo, debemos constatar que la especie $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ presenta unos espectros de R.S.E. con unos valores medios de g y $A(^{95}\text{Mo})$ ($g_{\text{av}} = 1.978$ y $A = 38$ G), similares a los encontrados para los molibdo-enzimas en dicho estado de oxidación.

Enzima	valores de g.				valores de A (gauss).
	g_1	g_2	g_3	g_{av}	^{95}Mo .
Sulfito oxidasa	1'987	1'964	1'953	1'968	----
Xantina oxidasa	2'025	1'956	1'950	1'977	36'6.
Nitrato reductasa.					
E. coli	1'987	1'980	1'961	1'976	35'5.
Chlorella vulgaris	1'984	1'951	1'947	1'961	38'7.

* Cálculos realizados a pH= 8-9.

Estos valores que acabamos de resumir en la tabla anterior, no son mas que una referencia que nos muestra la gran similitud existente con los del complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, puesto que en realidad, para los enzimas, los valores de g y A varían según el pH. Como hemos comentado anteriormente, esta variación muestra la existencia en cada enzima de un equilibrio entre una especie con un oxígeno terminal protonado, predominante a pH_{bajo} (5-7), y otra sin protonar, predominante a pH_{alto} (8-9) ($\text{Mo}-\text{OH} \longleftrightarrow \text{Mo}=\text{O}$). En nuestro caso nos ha sido imposible apreciar este equilibrio para el complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, no observándose en ningún momento una variación con el pH de los valores g y A (^{95}Mo), así como un acoplamiento con un protón (A(^1H)).

Este hecho no debe interpretarse como una diferencia importante entre nuestro sistema y el enzimático, sino más bien una limitación de nuestro sistema. Como hemos expuesto en numerosas ocasiones, el complejo

$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ es altamente sensible a las variaciones de pH, siendo esta la causa por la cual este complejo, al disminuir sensiblemente el pH, descompone antes de poder conseguir la protonación del oxígeno terminal.

CONCLUSIONES GENERALES.

X-CONCLUSIONES GENERALES.

X-1. -CONCLUSIONES SOBRE LOS PROCESOS QUIMICOS.

1) -La síntesis del ácido 2,2-difenil-2-mercaptoacético (ácido tiobencílico) se ha realizado mediante dos métodos diferentes, aprovechando en ambos casos la gran estabilidad del carbocatión terciario que se forma al deshidratarse, en medio ácido, el ácido bencílico. Siendo la obtención vía tiocarbamato, la más adecuada como procedimiento standard por su sencillez, rendimiento y purificación del producto.

2) -La standarización de la síntesis del ácido tiobencílico nos ha permitido utilizarlo, por primera vez, como ligando en la formación de dioxo-complejos de Mo(VI). La característica más importante y novedosa que presenta como ligando, es la de ser un α -mercaptoácido que posee dos grupos fenilo unidos al carbono que soporta el grupo tiol, y unas distancias de enlace adecuadas para coordinarse con el Mo(VI).

3) -La síntesis del complejo $\text{Na}_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph}_2)_2]$, con un alto rendimiento y pureza, a partir del molibdato sódico y el ácido bencílico, muestra como el efecto estérico de los grupos gem-difenilo, no impide que puedan existir dos moléculas de ligando coordinadas al molibdeno. La gran estabilidad de esta especie en disolución para un amplio rango de valores de pH

(8'5 < pH < 2'5), se atribuye, sin duda, a que los grupos fenilo impiden su dimerización de forma muy eficaz.

4) -La síntesis del complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ a partir del paramolibdato amónico y el ácido tiobencílico, necesita un estricto control del pH en torno a 6, para impedir que a pH bajo se produzca la reducción del Mo(VI) por el propio ligando dissociado.

5) -El cambio del catión amonio por el tetrabutilamonio en la síntesis de este complejo $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, provoca cambios importantes en su solubilidad, aumentando considerablemente, en éste último, la solubilidad en disolventes apróticos poco polares, CH_2Cl_2 , CHCl_3 etc. Más importante que esta propiedad, es la imposibilidad que presenta el tetrabutilamonio para disociar dando protones, por contra de lo que le ocurre al ion amonio, siendo la causa de importantes diferencias en su reactividad.

6) -Una de las ventajas adicionales que presenta el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ sobre otros modelos descritos en la bibliografía, es el ser una especie dianiónica. Esta propiedad le confiere una elevada solubilidad en disolventes polares, inclusive una inusitada solubilidad en agua. Este hecho ha permitido obtener información química y electroquímica en este disolvente, lo que permite reproducir de forma más adecuada el medio de reacción de los enzimas.

7) -La reacción entre el complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ y el ácido tiobencílico da como producto de reacción la especie monómera de Mo(V) $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$, especie que se ha caracterizado de forma inequívoca por difracción de Rayos X. Este resultado se generaliza, por primera vez, para tioles alifático de cadena alquílica (Et-SH, Bu-SH, $\text{Ph}_2\text{CH-SH}$ etc), siempre que existan protones en el medio de reacción, que son aportados por un ácido no coordinante (PhCOOH , AcOH , $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3\text{H}$ etc.).

8) -El estudio cinético de estas reacciones, mediante espectrofotometría de UV-visible y R.S.E., muestra el paso cuantitativo del complejo de Mo(VI) a Mo(V). La ley de velocidad es de primer orden con relación a la concentración de Mo(VI), siendo en ambos casos del orden de 10^{-5} , sensiblemente superior a la encontrada en la bibliografía para otros complejos de Mo(VI). La estequiometría de estas reacciones, calculada mediante espectroscopía de R.M.N. de ^{13}C e ^1H , muestra la formación de media mol de disulfuro por mol de Mo(VI) inicial, lo que ratifica la formación cuantitativa de una especie en estado de oxidación (V).

9) -La estabilidad del complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ frente a reacciones de dimerización, constituye una prueba indiscutible de la eficacia de los anillos aromáticos como factor estérico que impide la formación de enlaces $\mu\text{-oxo}$.

10) -La oxidación de tioles alifáticos de cadena alquílica con la sal de tetrabutilamonio del complejo de Mo(VI), evidencia que en ausencia de

protones se obtiene una estequiometría acorde con la formación de una especie de Mo(IV), formación de una mol de disulfuro por mol de Mo(VI) inicial. Esta especie no ha podido ser aislada ni caracterizada, y contrasta, claramente, con la formación del Mo(V) en medio ácido.

11) -La obtención del complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$, por reducción del $[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ con iones tiobencilato, muestra por primera vez, una oxo-transferencia entre un complejo de Mo(V) y un tiol.

X-2. -CONCLUSIONES ESTRUCTURALES.

1) -La estructura del complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ es la de un octaedro distorsionado. El ácido tiobencílico está coordinado al molibdeno a través del azufre y el oxígeno de los grupos tiolato y carboxilato desprotonados, completándose el entorno octaédrico, con los dos grupos oxo terminales en posición cis.

Las dimensiones de la celda unidad monoclinica son $a= 8'190$, $b= 14'367$, $c= 24'816 \text{ \AA}$ y $\beta= 92'49^\circ$. Cada celda incluye cuatro unidades moleculares, y tanto los cationes amonio como el agua de cristalización están uniformemente distribuidos.

2) -El complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ es el primero con un entorno de coordinación para el molibdeno del tipo $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{S}_2)$, en donde los dos azufres tienen carácter tiólico, y cuyas distancias encontradas para los

enlaces Mo-S, Mo-OCO y Mo=O, caen dentro del estrecho rango calculado por EXAFS para los molibdo-enzimas.

3) - El complejo $(\text{NBu}_4)[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ presenta una estructura de pirámide de base cuadrada. La base está formada por los dos oxígenos hidroxílicos del grupo carboxilato y los dos azufres tiolato, ambos en posición cis, y con el único oxígeno terminal en la posición apical, situándose el átomo de molibdeno 0.73 \AA por encima del plano basal.

4) -Las distancias para el complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ de los enlaces, Mo=O_t y Mo-S, son menores que las calculadas para otros complejos de Mo(V) tetratiolatos, indicativo del menor efecto trans del grupo carboxilato frente al tiolato.

5) -El complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$ presenta un entorno de coordinación para el molibdeno de prisma trigonal distorsionado, con una de las caras formada por los tres azufres tiolato, y la otra por los tres oxígenos de los grupos carboxílicos.

La estructura de este complejo pone en evidencia la fragilidad de aquellas teorías que consideran, únicamente, que la estabilidad de la estructura prismática viene determinada por factores electrónicos, siendo éste un ejemplo, aunque no el único, de la gran importancia de los átomos dadores y del empaquetamiento.

X-3. -CONCLUSIONES ELECTROQUIMICAS.

1) -El análisis electroquímico del complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$, realizado mediante un estudio ciclovoltamperométrico en H_2O , MeOH y DMF , confirma la capacidad de esta especie para reducirse a $\text{Mo}(\text{IV})$. Este proceso de reducción solamente tiene lugar cuando intervienen los protones, extremo que es confirmado por el CV de la sal de tetrabutilamonio del complejo de $\text{Mo}(\text{VI})$ en DMF , en el que la ausencia de protones imposibilita este proceso.

2) -El CV del complejo $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, muestra, además, la capacidad de la especie de $\text{Mo}(\text{IV})$ para oxidarse a $\text{Mo}(\text{V})$, mediante un proceso de oxidación monoeléctrico y reversible. Este resultado confirma la accesibilidad para nuestro complejo de los tres estados de oxidación en los que se ha detectado a los molibdo-enzimas.

3) -El estudio CV. del ácido tiobencílico y derivados en MeOH y DMF , nos ha permitido conocer el comportamiento electroquímico de este compuesto en disolventes apróticos, y poderlo comparar con el de otros ligandos sulfurados descritos en la bibliografía. Todos estos procesos de oxidación-reducción tienen carácter irreversible, y muestran la tendencia de este ligando a reducirse al correspondiente anión carboxilato, y la posterior oxidación de éste al disulfuro, proceso que va acompañado de una descarboxilación y formación de tiobenzofenona.

4) -La capacidad de reducción del complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ a Molibdeno (IV), se evidencia en el CV de esta especie, realizado en MeOH y DMF. En este voltograma se observan dos picos monoelectrónicos formando un par reversible, que corresponde a la formación de una especie de Mo(IV) estructuralmente análoga a la de Mo(V) de partida. Se observa, además, un segundo pico anódico, correspondiente a otro proceso de oxidación monoelectrónico reversible, que daría lugar a una especie electroinactiva de Mo(VI).

5) -El estudio electroquímico del complejo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$, muestra su capacidad para oxidarse a una especie de Mo(V), mediante un proceso monoelectrónico y reversible, que corresponde a la formación de una especie de Mo(V) estructuralmente análoga a la anterior.

X-4. -CONCLUSIONES SOBRE EL MECANISMO DE REACCION.

1) -El mecanismo de reacción propuesto en este trabajo, y que se apoya, tanto en los resultados químicos como electroquímicos, muestra por primera vez, un modelo enzimático en el que se encuentran en equilibrio las especies de Mo(VI), Mo(V) y Mo(IV). Los sistemas más relevantes existentes en la bibliografía, no son capaces de conseguir ninguna especie de Mo(V) en equilibrio con los demás estados de oxidación.

2) -La influencia del pH es decisiva, y determina cual será la especie reducida derivada del Mo(VI) inicial. Este resultado confirma para este sistema un mecanismo de reacción radicalmente diferente a los descritos en la bibliografía, y que guarda una gran similitud con el comportamiento de los molibdo-enzimas, en los que la influencia del pH es decisiva en el equilibrio $\text{Mo(VI)} \rightleftharpoons \text{Mo(V)} \rightleftharpoons \text{Mo(IV)}$.

3) -El aumento de la velocidad de reacción del complejo de Mo(VI) frente a tioles alifáticos, a medida que disminuye el pH, indica que es la segunda etapa $[\text{MoO(IV)} + \text{MoO}_2(\text{VI}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{MoO(V)} + \text{H}_2\text{O}]$ la que determina la velocidad global de esta reacción. Este resultado confirma, una vez más, la eficacia de nuestro sistema para impedir la formación de dímeros, puesto que esta misma reacción con otro modelo enzimático conduce siempre a la formación de dímeros μ -oxo de Mo(V).

4) -Por último, podemos destacar la capacidad del complejo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^-$ para seguir reduciéndose a la especie $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_3]^{2-}$, frente al ion tiobencilato. Este mecanismo podría ser un modelo de reducción para aquellos molibdo-enzimas, como la Nitrato reductasa E coli, que no presentan un oxígeno terminal en la forma reducida. Debido, sin embargo, a la elevada indeterminación existente aún sobre los entornos de coordinación, tanto en la forma oxidada como reducida de esta especie, nos ha parecido oportuno dejarlo para estudios posteriores.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) -R. H. Holm. *Coordination Chemistry Reviews*. 1990, 100, 183.
- (2) -G. Wilkinson, R. D. Gillar and J. Macleverty (Eds). *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol 3, Pergamon, Oxford, 1987, part 36*.
- (3) -I. Stiefel. *Progress in Inorg. Chem.* 1977, 22, 1.
- (4) -M. H. Chishom. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 21.
- (5) -R. J. Angelico. *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 387.
- (6) -A. G. Sykes. Edit. 1983 *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms.* (Academic Press. New York).
- (7) -C. D. Garner; S. Bristow; T. G. Spiro (Ed). (*Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzimes. Wiley-Intercience, New York, 1985*).
- (8) -J. Halperin; H. Taube. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 3320. 1952, 74, 375.
- (9) -K. V. Rajagopalan. (Ed), *Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzimes*. M. Coughlan. (Ed.) Chapter 7.
- (10) -R. Barral; C. Bocard; I. Seree de Roch; L. Sajas. *Tetrahedron Lett.* 1972, 16.
- (11) -F. W. Moore; M. L. Larson. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 998.
- (12) -R. N. Jowitt; P. C. H. Mitchell. *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2632.
- (13) -R. N. Jowitt; P. C. H. Mitchell. *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 1702.

- (14) -W. E. Newton; J. C. Corbin; D. C. Bravard; J. E. Searles; J. W. McDonald. *J. Inorg. Chem.* 1974, 13, 1100.
- (15) -L. A. McAuliffe; B. J. Sayle. *Inorg. Chem. Acta.* 1978, 30, 35.
- (16) -W. E. Newton; J. W. McDonald; K. Yamanouchi; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1621.
- (17) -P. W. Schneider; D. C. Bravard; J. W. McDonald; W. E. Newton. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 8640.
- (18) -D. B. McDonald; J. I. Schulman. *Anal. Chem.* 1975, 47, 2023.
- (19) -J. G. Chen; J. W. McDonald; W. E. Newton. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2612.
- (20) -W. E. Newton; J. G. Chen. J. W. McDonald. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 5387.
- (21) -J. G. Chen.; J. W. McDonald; W. E. Newton. *Inorg. Chem. Acta.* 1976, 19, L67.
- (22) -J. W. McDonald; J. L. Corbin; W. E. Newton. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2056.
- (23) -J. Dirand-Colin; M. Schappacher; L. Ricard; R. Weiss. *J. Less-Common Met.* 1977, 54, 91.
- (24) -E. A. Durant; C. D. Garner; M. R. Hyde; F. E. Mabbs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 955.
- (25) -E. A. Maatta; R. A. D. Wentworth; W. E. Newton; J. W. McDonald; G. D. Watt. *J. Chem. Soc.* 1978, 100, 1320.
- (26) -E. A. Maatta; R. A. D. Wentworth. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 524.

- (27) -A. Nakamura; M. Nakayama; K. Sugihashi; S. Otsuka. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 394.
- (28) -W. E. Newton; J. W. McDonald; J. C. Corbin; L. Ricard; R. Weiss. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1997.
- (29) -L. J. DeHayes; H. C. Faulkner; W. H. Doub; D. T. Sawyer. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2110.
- (30) -F. A. Schultz; V. R. Ott; D. S. Rolison; D. C. Bravard; J. W. McDonald; W. E. Newton. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1758.
- (31) -J. M. Berg; K. O. Hodgson. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2180.
- (32) -P. C. H. Mitchell; R. D. Scarle. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 2552.
- (33) -M. J. Reynolds; J. M. Berg; R. H. Holm. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3057.
- (34) -X. Lu. J. Sun; X. Tao; *Synthese*. 1982, 185.
- (35) -K. G. Moloy; *Inorg. Chem.* 1988, 27, 677.
- (36) -K. Tamaka; M. Honjo; T. Tanaka. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2668.
- (37) -T. Matsuda; K. Tanaka; T. Tanaka;. *Inorg. Chem.* 1979, 24, 454.
- (38) -G. D. Watt; J. W. McDonald; W. E. Newton. *J. Less-Common Met.* 1977, 54, 415.
- (39) -J. M. Berg; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 917.
- (40) -J. P. Cardonna; E. W. Harlan; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7856.
- (41) -E. W. Harlan; J. M. Berg; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6992.

- (42) -J. Craig; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2111.
- (43) -S. A. Roberts; C. G. Young; W. E. Cleland; B. Ortega; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3044.
- (44) -W. E. Cleland; Jr.,; K. M. Barnhart; Katsumoto Yamanouchi; D. Collison; F.K. Mabbs; R. B. Ortega; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1017.
- (45) -S. A. Roberts; C. G. Young; C. A. Kipke; W. E. Cleland; Jr., Katsumoto Yamanouchi; M. D. Carducci; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3650.
- (46) -C. S. J. Chang; D. Collison; F. E. Mabbs; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2261.
- (47) -S. J. N. Burgmayer; E. T. Stiefel. *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 943.
- (48) -T. R. Hawkes; R. C. Bray. *Biochem j.* 1984, 222, 587.
- (49) -A. Nason. *The Enzymes. Vol. 7 P. D. Boyer.*
- (50) -R. C. Bray. *Molybdenum Chemistry of Biological Significance Newton, W. E.; Osuk., S. Edit. (Plenum Press, New York).*
- (51) -J. T. Spence; M. J. Barber; L. M. Siegel. *Biochem.* 1982, 21, 1656.
- (52) -S. Guteridge; R. C. Bray; *en Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes Coughlan, M. P. Edit. (Pergamon Press) 1984.*
- (53) -D. E. Metzler. *Biochemistry. (Academic Press, New York).* 1977.
- (54) -L. S. Meriwether; W. F. Marzluff; W. G. Hodgson. *Nature.* 1966, 212, 465.
- (55) -T. Huang; G. P. Haight. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2336.

- (56) -S. P. Cramer; H. B. Gry; K. V. Rajagopalan. *J. Amer. Chem. Soc.* 1979, 101, 2772.
- (57) -S. P. Cramer; R. Wahl; K. V. Rajagopalan. *J. Amer. Chem. Soc.* 1981, 103, 7721.
- (58) -J. Bordas; R. C. Bray; C. D. Carner; S. Gutteridge; S. S. Hasnain. *Biochem. J.* 1980, 191, 499.
- (59) -S. P. Cramer; L. P. Solomonson; M. W. W. Adams; L. E. Mortenson. *J. Amer. Chem. Soc.* 1984, 106, 1467.
- (60) -R. J. P. Williams; R. A. D. Wentworth. *Proc. Climax First Inter. Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum Mitchel, P. K. H. Edit. (Climax Molybdenum Co).*
- (61) -S. J. N. Burgmayer; E. I. Stiefel. *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 943.
- (62) -S. P. Cramer; C. L. Liu; L. E. Mortenson; J. T. Spence; S. M. Liu; I. Yamamoto; G. Ljungdahl. *J. Inorg. Biochem.* 1985, 23, 119.
- (63) -J. M. Berg; K. O. Hodgson; S. P. Cramer; J. L. Corbin; A. Elsberry; N. Pariyadath; E. I. Stiefel. *J. Amer. Chem. Soc.* 1979, 101, 2774.
- (64) -J. T. Spence; J. Y. Lee. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 385.
- (65) -H. T. S. Britton; P. Jackson. *J. Chem. Soc.* 1934, 3698.
- (66) -J. L. Delsal. *J. Chim. Phys.* 1938, 35, 356.
- (67) -M. J. Baillie; D. H. Brown; *J. Chem. Soc.* 1961, 3, 3698.
- (68) -R. A. Chalmers; A. G. Siclair. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967, 29, 2065.
- (69) -R. A. Petterson. *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 4067.
- (70) -J. F. Martin; J. T. Spence. *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 3589.

- (71) -L. Meriwether; W. F. Narzluff; W. Hodgson. *Nature*. 1966, 212, 465.
- (72) -J. M. Berg; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 925.
- (73) -J. P. Caradonna; P. R. Reddy; R. H. Holm. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2139.
- (74) -*Comprehensive Organic Chemistry, "The Synthesis and reactions of organic compounds"*. Derek Barton and David Ollis 1979, 3, 7-11.
- (75) -*J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6825.
- (76) -G. Goor; M. Antennis. *Phosphorus Sulfur*. 1976, 1, 8.
- (77) -A. R. Amundsen; J. Whelan; B. Bosnich. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6730.
- (78) -B. C. Cossar; J. O. Fournier; D. L. Fields; D. D. Reynolds. *J. Org. Chem.* 1961, 27, 93.
- (79) -*Chem. Abst.* 1963, 59, 3816.
- (80) -C. A. Cliff; G. D. Fallon; B. M. Gatehouse; K. S. Murray; P. J. Newman. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 773.
- (81) -C. B. Knobler; A. J. Wilson; R. N. Hider; I. W. Jensen; B. R. Penfold; W. T. Robinson; C. J. Wilkins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 1299.
- (82) -S. P. Cramer; R. Wahl; K. V. Rajagopalan. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7721.
- (83) -L. Ricard; J. Estienne; P. Karagiannidis; P. Toledano; J. Fischer; A. Mitschler; R. J. Weiss. *Coord. Chem.* 1974, 3, 277.
- (84) -A. Beltran; F. Caturla; A. Cervilla; J. Beltran. *J. Inorg. Chem.* 1981, 43, 3277.

- (85) -A. Beltran; A. Cervilla; F. Caturla; ; B. Segura. *Trans. Met. Chem.* 1983, 8, 222.
- (86) -A. Cervilla; A. Beltran; J. Beltran. *Can. J. Chem.* 1979, 57, 773.
- (87) -A. Cervilla; A. Beltran; J. Beltran. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981, 43, 1773.
- (88) -A. Beltran; A. Cervilla; F. Caturla; M. J. Vila. *Trans. Met. Chem.* 1983, 8, 324.
- (89) -A. Cervilla; J. A. Ramirez; E. Llopis. *Can. J. Chem.* 1985, 63, 1041.
- (90) -A. Cervilla; A. Beltran; J. Beltran. *An. Quim.* 1979, 75, 191.
- (91) -K. Yamanouchi; J. Enemark. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1626.
- (92) -R. C. Bray; B. G. Malstrom; T. Vanngard. *Biochem. J.* 1959, 73, 193.
- (93) -R. C. Bray; L. S. Meriwether. *Nature (London)*. 1966, 212, 467.
- (94) -W. E. Cleland; K. M. Bamhart; K. Yamanouchi; D. Collison; F. E. Mabbs; R. B. Ortega; J. Enemark. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1017.
- (95) -P. M. Boorman; C. D. Garner; F. E. Mabbs; J. T. King. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1974, 663.
- (96) -C. D. Garner; L. H. Hill; N. C. Howlader; M. R. Hyde; F. E. Mabbs; V. I. Routledge. *J. Less-common Met.* 1977, 54, 27.
- (97) -A. G. Rossi; R. Hoffmann. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 365.
- (98) -S. P. Cramer; L. P. Solomonson; M. W. W. Adams; L. E. Mortenson. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1467.
- (99) -C. D. Garner; L. H. Hill; F. E. Mabbs; D. L. McFadden; A. T. McPhail. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 853.

- (100) -S. Boyde; R. S. Ellis; C. D. Garner; W. Cleff. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1986, 1541.
- (101) -R. S. Ellis; D. Collison; C. D. Garner; W. Cleff. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1986, 1483.
- (102) -J. R. Bradbary; M. F. Mackay; A. G. Wedd. *Aust. J. Chem.* 1978, 31, 2423.
- (103) -M. A. Freeman; F. A. Schultz; C. N. Reilley. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 567.
- (104) -F. A. Cotton; R. M. Wing. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 867.
- (105) -C. S.J. Chang; D. Collison; F. E. Mabbs; J. Enemark. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2261.
- (106) - V. Rajagopalan. *Biochem. Soc. Trans.* 1985, 13, 409.
- (107) -S. Kramer; R. V. Hapeman. *Arch. Biochem. Biophys.* 1984, 233, 821.
- (108) -T. R. Hawkes; R. C. Bray. *Biochem. J.* 1984, 219, 489.
- (109) -(a) R. H. Holm. *Coord. Chem. Rev.* 1990, 100, 183. (b) *Ibid. Chem. Rev.* 1987, 87, 1401.
- (110) -(a) J. T. Spence; M. Minelli; P. Kroneck. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4538. (b) P. Subramanian; J. T. Spence; R. Ortega ; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2564.
- (111) -D. V. Stynes. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 453.
- (112) -S. Grubar; L. Kilpatrick; R. Bastian; K. V. Rajagopalan; T. C. Spiro. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8179.
- (113) -J. T. Spence, C. A. Kipke; J. H. Enemark; R.A. Sunde. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3011, 30.

- (114) -K.B. Swedo; J. H. Enemark. *Journal of chemical Education*.
- (115) -D. Dowerah; J. T. Spence; R. Singh; A. G. Wedd; G. L. Wilson; F. Faechione; J. H. Enemark; J. Kristofzsk; M. Bruch. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5655.
- (116) -S. A. Roberts; C. G. Young; W. E. Cleland; R. B. Ortega; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3044.
- (117) -P. Subramanian; B. Kaul; J. T. Spence. *Journal of Molecular Catalysis*. 1984, 23, 163
- (118) -B. Kauk; J. H. Enemark; L. S. Merd; J. T. Spence. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2885.
- (119) -R. Cammack; J. M. Barber; R. C. Bray. *Biochem. J.* 1976, 157, 469.
- (120) -R. Cammack; J. M. Barber; R. C. Bray. *Ibid.* 1977, 163, 279.
- (121) -M. J. Barber; M. P. Coughlan; M. Kanda; K. V. Rajagopalan. *Arch. Biochem. Biophys.* 1980, 201, 468
- (122) -J. T. Spence; C.A. Kipke; J. H. Enemark; R. A. Sunde. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3011.
- (123) -I. Stiefel. *Progress in Inorg.* 1977, 1, 22.
- (124) -C. S. J. Chang; D. Collison; F. E. Mabbs; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2261.
- (125) -L. J. deHayes; H. C. Faulkner; W. H. Doub; D. T. Sawyer. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2110.
- (126) -J. T. Spence; M. Minelli; P. J. Kroneck. *Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4538.

- (127) -R. D. Taylor; J. P. Street; M. Minelli; J. T. Spence. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 3207.
- (128) -C. Picckett; S. Kumar; P. A. Vella; J. Zubieta. *Inorg. Chem.* 1981, 21, 908.
- (129) -I. W. Boyd; J. T. Spence. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1602.
- (130) -L. M. Charney; F. A. Schultz. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1527.. IL. M. Charney; F. A. Schultz; H. O. Finklea. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 549..
- (131) -W.E. Geiger. *Progress in Inorg. Chem.* 1988, 275, 33.
- (132) -J. K. Howie; J. J. houts; D. T. Sawyer. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6323.
- (133) -I. M. Kothoff; C. Barnum. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 520).
- (134) -I. M. Kothoff; W. Stricks; N. Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 4739.
- (135) -W.Stricks; J. K. Frichmann; R. G. Mueller. *J. Electrochem. Soc.* 1962, 109, 518.
- (136) -R. S. Saxena; K. C. Gupta. *Electrochim. Acta.* 1968, 13, 1749..
- (137) -J. Heyrovsky; J. Kutta. *Principles of polarography. Academic Press, New York*, 1966.
- (138) -L. M. Charney; F. A Schultz; *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1527.
- (139) -L. M. Charney; H. O. Finklea; F. A. Schultz. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 549.
- (140) -W. Herrmann; K. Wiegardt. *Polyhedr.* 1986, 5, 513.
- (141) -A. Domenech. *Tesis Doctoral. Univ. de Valencia.* 1989.

- (142) -R.. N. Adams. *Electrochemistry at Solid Electrodes*. M. Dekker, New York, 1969.
- (143) -Gi. Bontempelli; F. Magno; G. A. Mazzochin. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1973, 42, 57.
- (144) -Fi. Magno; G. Bontempelli; G. Pilloni. *ibid.* 1971, 30, 375.
- (145) -J.. R. Bradbury; A. F. Masters; A. C. McDonell; A. A. Brunette; A. M. Bond; A. G. Wedd. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1959.
- (146) -M.. E. Bodini; M. A. del Valle. *Polyhedr.* 1990, 9, 1181.
- (147) -RR. S. Nicholson. *Anal. Chem.* 1966, 38, 1406.
- (148) -SS. Fukuzumi; J. K. Kochi. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2141.
- (149) -ID.. E. Smith. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1971, 2, 247.
- (150) -D.. T. Sawyer; J. L. Roberts. *Experimental Electrochemistry for Chemists*; Wiley-Interscience, New York. 1974.
- (151) -JJ. T. Spence; M. Minelli; P. Kroneck. *J. Am. Inorg. Chem.* 1980, 102, 4538.
- (152) -(C.. S. Chang; J. H. Enemark. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 683.
- (153) -W. E. Geiger. *Progress in Inorg. Chem.* 1988, 33, 275.
- (154) -A.. M. Bond; R. Colton; J. J. Jackowski. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2153.
- (155) -- F. L. Wimmer; M. R. Snow; A. M. Bond. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2526.
- (156) -J.. L. Johnson; B. E. Hainline; K. V. Rajagopalan. *J. Biol. Chem.* 1980, 255, 1783.

- (157) -G. N. George; C. A. Kipke; R. C. Prince; R. A. Sunde; J. H. Enemark; S. P. Cramer. *Biochemistry*. 1989, 28, 2075.
- (158) -S. P. Cramer; L. P. Solomonson; M. W. Adams; L. E. Mortenson. *J. Am. Chem.* 1984, 106, 1467.
- (159) -S. P. Cramer; L. P. Solomons; M. W. Adams; L. E. Mortenson. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1467.
- (160) -G. N. George; N. A. turner; R. C. Bray; F. F.Morpeth; D. H. Boxer; S. P. Cramer. *Biochem. J.* 1989, 259, 693.
- (161) -K. Yamanouchi; J. H. EnemarK. *Inorg. Chem.* 1979, 1626, 18.
- (162) -S. P. Vicent. *Biochem. J.* 1979, 177, 757.
- (163) -M. J. Barber; R. C. Bray; R. Crammack; M. P. Conghlan. *Biochem. J.* 1977, 163, 279.
- (164) -R. Cammack; M. J. Barber; R. C. Bray. *Biochem. J.* 1976, 157, 469.
- (165) -J. J. Moura; A. V. Xavier; R. Cammack; O. Hall; M. Bruschi; J. Ball. *Biochem. J.* 1978, 173, 419.
- (166) - M. J. Barber; L. P. Solomonson. *Polyhedron*. 1985, 5, 577.
- (167) -J. T. Spence; C. A. Kipke; J. H. Enemark; R. A. Sunde. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3011.
- (168) -R. C. Bray. *Polyhedron*. 1986, 591, 595.
- (169) -S. P. Cramer; R. Wahl; K. V. Rajagopalan. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7721.
- (170) -K. V. Rajagopalan; S. Kramer; S. Gardlik. *Polyhedron*. 1986, 573, 576.

- (171) -M. A. Freeman; F. A. Schultz; C. N. Reilley. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 567.
- (172) -E. I. Stiefel; R. Eisenberg; R. C. Rosenberg; H. B. Gray. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 2956.
- (173) -G. N. Schrauzar; V. P. Mayweg. *J. Am. Chem. Soc.* 1966,88, 3235.
- (174) -A. E. Smith; G. N. Schrauzer; V. P. mayweg; W. Heinrich. *J. Am Chem. Soc.* 1965, 87, 5798.
- (175) -C. G. Pierpont and R. Eisenberg. *J. Chem. Soc. A.* 1971, 2285.
- (176) -M. Cowie; and M. J. Bennett. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1584.
- (177) -G. F. Brown; E. I. Stiefel. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2140.
- (178) -S. Boyde; C. D. Garner; J. H. Enemark; R. B. Ortega. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 297.
- (179) -M. Draganjac; D. Coucouvanis. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 139.
- (180) -J. L. Martin and J. Takats. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 1358.
- (181) -D. L. Kepert. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1561.
- (182) -J. Hyde; L. Magin; J. Zubieta. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 204.
- (183) -J. F. Martin; J. T. Spence. *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 3589.
- (184) -E. I. Stiefel; G. F. Brown. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 434.
- (185) -G. F. Brown; E. I. Stiefel. *Inog. Chem.* 1973, 12, 2140.
- (186) -R. P. Volante. *Tetrahedron Letters.* 1981, 22, 3119.
- (187) -Oyo Mitsunobu. *Synthesis.* 1981, 1.

(188) -B. Strijtveen; R. M. Kellogg. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1987, 106, 539.

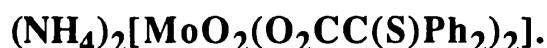
(189) -W. P. Griffith; C. A. Pumphrey; A. C. Skapski. *Polyhedron*. 1987, 6, 891.

(190) -C. Knobler et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1983, 1299.

(191) -Cliff. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2180.

(192) -J. M. Berg; R. H. Holm. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1768.

APENDICES.

APENDICE 1**DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO**

Para uno de los cristales (0'4 x 0'3 x 0'2 mm) pegado con epoxi al extremo de un capilar de vidrio, se efectuó la adquisición de datos con un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4, haciendo uso de la radiación Mo-K α y un monocromador de grafito en luz incidente.

Los parámetros de la celda unidad se determinaron por ajuste de 25 reflexiones con ángulos de 2 θ elevados. No se observó ningún tipo de descomposición durante el tiempo que el cristal fue expuesto a los Rayos X, aplicándose correcciones de Lorentz y polarización a las intensidades medidas.

Las ausencias sistemáticas fueron consistentes únicamente con el grupo espacial P2 $_{1/c}$. La estructura se resolvió por métodos directos (MULTAN-86 y SHELX-76), y se refinó utilizando mapas de diferencias de Fourier y ajustes por mínimos cuadrados. Todos los átomos, excepto los de hidrógeno, se refinaron anisotrópicamente, y el refinamiento convergió con residuos de R= 0'032 y RW= 0'038 para el ajuste de 374 parámetros a 4205 reflexiones únicas con I>3 σ (I). Los datos relacionados con la determinación estructural, y los procesos de refinamiento se dan en la siguiente tabla:

<u>empirical formula</u> (F.W.)	MoS ₂ O ₈ N ₂ C ₂₈ H ₃₂ (684.6)
space group	P2 ₁ /c
a (Å)	8.190(7)
b (Å)	14.367(3)
c (Å)	24.816(3)
β (deg.)	92.49(3)
V (Å ³)	2917
Z	4
density calc. (g/mL)	1.56
crystal shape and dimensions	yellow prism .4x.3x.2mm
DATA COLLECTION	
radiation	graphite monochromated Mo K _α λ(K _{α1})=0.7093 Å
linear abs. coeff.(cm ⁻¹)	5.67
scan type	θ/2θ
scan range (degrees)	2.0 < 2θ(MoK _{α1}) < 50.0
data collected	±h, ±k, ±l
data corrections	Lorentz, polarization no absorption correction
FINAL REFINEMENT	
p (1/w = σ ² (F) + p F ²)	0.001
unique data measured	5117
unique data with I > 3σ(I)	4205
refined parameters	374
R (Rw)	0.032 (0.038)

A continuación mostramos una tabla completa de las distancias y ángulos de enlace, así como otros parámetros estructurales de interés, para el complejo (NH₄)₂[MoO₂(O₂CC(S)Ph₂)₂].

Table Bond Distances (Angstroms) for Mo bis(Oxo) bis(SC(Ph)₂COO) 2NH₄ .2H₂O

S1 --- MO	2.429 (0.001)	H24--- C24	1.056 (0.004)
S2 --- MO	2.415 (0.001)	C26--- C25	1.382 (0.005)
O1 --- MO	1.715 (0.002)	H25--- C25	1.022 (0.003)
O2 --- MO	1.709 (0.002)	H26--- C26	1.087 (0.004)
O11--- MO	2.174 (0.002)	C32--- C31	1.395 (0.004)
O13--- MO	2.176 (0.002)	C36--- C31	1.386 (0.004)
C2 --- S1	1.850 (0.003)	C33--- C32	1.394 (0.005)
C4 --- S2	1.839 (0.003)	H32--- C32	1.029 (0.004)
C1 --- O11	1.272 (0.004)	C34--- C33	1.379 (0.006)
C1 --- O12	1.237 (0.004)	H33--- C33	1.018 (0.004)
C3 --- O13	1.280 (0.004)	C35--- C34	1.373 (0.006)
C3 --- O14	1.232 (0.003)	H34--- C34	1.055 (0.004)
C2 --- C1	1.557 (0.004)	C36--- C35	1.392 (0.005)
C11--- C2	1.540 (0.004)	H35--- C35	1.018 (0.004)
C21--- C2	1.535 (0.004)	H36--- C36	1.043 (0.003)
C4 --- C3	1.559 (0.004)	C42--- C41	1.392 (0.004)
C31--- C4	1.544 (0.004)	C46--- C41	1.392 (0.005)
C41--- C4	1.523 (0.004)	C43--- C42	1.379 (0.005)
C12--- C11	1.389 (0.005)	H42--- C42	1.065 (0.003)
C16--- C11	1.382 (0.004)	C44--- C43	1.384 (0.006)
C13--- C12	1.401 (0.005)	H43--- C43	1.059 (0.003)
H12--- C12	1.018 (0.003)	C45--- C44	1.373 (0.006)
C14--- C13	1.370 (0.006)	H44--- C44	1.043 (0.004)
H13--- C13	0.975 (0.004)	C46--- C45	1.382 (0.005)
C15--- C14	1.383 (0.006)	H45--- C45	0.951 (0.004)
H14--- C14	1.034 (0.004)	H46--- C46	1.069 (0.003)
C16--- C15	1.388 (0.005)	H1 --- OW1	0.981 (0.003)
H15--- C15	1.052 (0.004)	H2 --- OW1	1.135 (0.003)
H16--- C16	1.041 (0.003)	H3 --- N2	0.973 (0.003)
C22--- C21	1.383 (0.005)	H4 --- N2	1.039 (0.003)
C26--- C21	1.403 (0.004)	H5 --- N2	0.831 (0.003)
C23--- C22	1.395 (0.005)	H6 --- N2	0.809 (0.003)
H22--- C22	0.980 (0.003)	H7 --- N1	0.668 (0.004)
C24--- C23	1.384 (0.005)	H8 --- N1	0.549 (0.005)
H23--- C23	0.992 (0.004)	H9 --- N1	0.696 (0.004)
C25--- C24	1.365 (0.006)	H10--- N1	1.054 (0.003)

Estimated Standard Deviations are given in parenthesis

Table Bond Angles (Degrees) for Mo bis(Oxo) bis(SC(Ph)2COO) 2NH4 .2H2

S2 - MO - S1	158.7 (0.0)	H23 - C23 - C22	136.1 (0.4)
O1 - MO - S1	87.9 (0.1)	H23 - C23 - C24	101.9 (0.3)
O1 - MO - S2	104.6 (0.1)	C25 - C24 - C23	119.6 (0.3)
O2 - MO - S1	106.9 (0.1)	H23 - C24 - C25	149.6 (0.3)
O2 - MO - S2	86.8 (0.1)	H24 - C24 - C23	117.2 (0.4)
O2 - MO - O1	104.4 (0.1)	H24 - C24 - C25	122.9 (0.4)
O11 - MO - S1	77.0 (0.1)	C26 - C25 - C24	120.9 (0.3)
O11 - MO - S2	87.1 (0.1)	H25 - C25 - C24	119.0 (0.4)
O11 - MO - O1	161.9 (0.1)	H25 - C25 - C26	119.9 (0.4)
O11 - MO - O2	89.8 (0.1)	C25 - C26 - C21	120.4 (0.3)
O13 - MO - S1	85.6 (0.1)	H26 - C26 - C21	116.5 (0.3)
O13 - MO - S2	77.1 (0.1)	H26 - C26 - C25	123.0 (0.3)
O13 - MO - O1	91.4 (0.1)	C32 - C31 - C4	119.6 (0.3)
O13 - MO - O2	160.0 (0.1)	C36 - C31 - C4	122.0 (0.3)
O13 - MO - O11	77.6 (0.1)	C36 - C31 - C32	118.4 (0.3)
C2 - S1 - MO	103.5 (0.1)	C33 - C33 - C31	120.7 (0.3)
C4 - S2 - MO	103.7 (0.1)	H32 - C32 - C31	123.3 (0.3)
C1 - O11 - MO	126.7 (0.2)	H32 - C32 - C33	115.9 (0.3)
C3 - O13 - MO	126.9 (0.2)	C34 - C33 - C3?	120.1 (0.4)
O12 - C1 - O11	123.7 (0.3)	H33 - C33 - C32	121.2 (0.4)
C2 - C1 - O11	115.9 (0.3)	H33 - C33 - C34	118.7 (0.4)
C2 - C1 - O12	120.3 (0.3)	C35 - C34 - C33	119.5 (0.3)
C1 - C2 - S1	108.3 (0.2)	H34 - C34 - C33	115.3 (0.4)
C11 - C2 - S1	112.6 (0.2)	H34 - C34 - C35	125.1 (0.4)
C11 - C2 - C1	104.9 (0.2)	C36 - C35 - C34	120.8 (0.4)
C21 - C2 - S1	105.7 (0.2)	H35 - C35 - C34	118.6 (0.4)
C21 - C2 - C1	111.2 (0.2)	H35 - C35 - C36	120.4 (0.4)
C21 - C2 - C11	114.1 (0.2)	C35 - C36 - C31	120.4 (0.3)
O14 - C3 - O13	123.5 (0.3)	H36 - C36 - C31	120.1 (0.3)
C4 - C3 - O13	116.0 (0.2)	H36 - C36 - C35	119.0 (0.3)
C4 - C3 - O14	120.4 (0.3)	C42 - C41 - C4	120.3 (0.3)
C3 - C4 - S2	108.3 (0.2)	C46 - C41 - C4	121.5 (0.3)
C31 - C4 - S2	112.8 (0.2)	C46 - C41 - C42	117.8 (0.3)
C31 - C4 - C3	104.2 (0.2)	C43 - C42 - C41	120.8 (0.3)
C41 - C4 - S2	104.0 (0.2)	H42 - C42 - C41	114.9 (0.3)
C41 - C4 - C3	112.7 (0.2)	H42 - C42 - C43	124.2 (0.3)
C41 - C4 - C31	114.9 (0.2)	C44 - C43 - C42	120.5 (0.3)
C12 - C11 - C2	122.3 (0.3)	H43 - C43 - C42	121.6 (0.4)
C16 - C11 - C2	119.7 (0.3)	C45 - C44 - C43	119.3 (0.3)
C16 - C11 - C12	118.0 (0.3)	H44 - C44 - C43	115.3 (0.4)
C13 - C12 - C11	120.2 (0.3)	H44 - C44 - C45	125.4 (0.4)
H12 - C12 - C11	121.6 (0.3)	C46 - C45 - C44	120.3 (0.4)
C14 - C13 - C12	121.4 (0.4)	H45 - C45 - C44	116.6 (0.4)
H13 - C13 - C12	117.6 (0.4)	H45 - C45 - C46	122.5 (0.4)
H13 - C13 - C14	120.9 (0.4)	C45 - C46 - C41	121.1 (0.3)
C15 - C14 - C13	118.4 (0.3)	H46 - C46 - C41	120.5 (0.3)
H14 - C14 - C13	120.8 (0.4)	H46 - C46 - C45	118.2 (0.3)
C16 - C15 - C14	120.7 (0.4)	H2 - O?1 - H1	102.5 (0.3)
H15 - C15 - C14	117.6 (0.4)	H4 - N2 - H3	108.1 (0.4)
H15 - C15 - C16	121.7 (0.4)	H5 - N2 - H3	136.4 (0.4)
C15 - C16 - C11	121.3 (0.3)	H5 - N2 - H4	94.5 (0.3)
H16 - C16 - C11	122.3 (0.3)	H6 - N2 - H3	109.4 (0.4)
H16 - C16 - C15	116.3 (0.3)	H6 - N2 - H4	106.3 (0.3)
C22 - C21 - C2	122.6 (0.3)	H6 - N2 - H5	98.6 (0.3)
C36 - C21 - C2	119.0 (0.3)	H8 - N1 - H7	78.2 (0.5)
C36 - C21 - C22	118.3 (0.3)	H9 - N1 - H7	130.6 (0.5)
C23 - C22 - C21	120.7 (0.3)	H9 - N1 - H8	102.5 (0.8)
H22 - C22 - C21	116.8 (0.3)	H10 - N1 - H7	120.7 (0.5)
H22 - C22 - C23	122.3 (0.3)	H10 - N1 - H8	89.8 (0.4)
C24 - C23 - C22	120.1 (0.3)	H10 - N1 - H9	108.7 (0.5)

Estimated Standard Deviations are given in parentheses

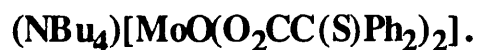
Table Atomic Parameters for Mo bis(Oxo) bis(SC(Ph)2COO) 2NH4 .2H2O

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ	U11	U22	U33	U23	U13	U12
MO	7566.2(3)	1507.2(2)	9833.4(1)	2.41	301(2)	259(2)	352(2)	42(1)	-14(1)	3(1)
S1	7138(1)	1654(1)	10792.1(3)	3.07	403(4)	401(4)	363(4)	75(3)	11(3)	-77(3)
S2	7966(1)	1979(1)	8914.4(3)	2.63	360(4)	302(4)	339(4)	-4(3)	24(3)	56(3)
O1	5899(3)	785(2)	9791(1)	3.59	427(12)	384(12)	552(15)	56(11)	-10(10)	-93(10)
O2	9198(3)	780(2)	9769(1)	3.67	405(12)	424(13)	563(15)	94(11)	3(10)	111(10)
O11	9222(3)	2626(2)	10080(1)	3.55	515(13)	514(14)	325(12)	-24(10)	61(10)	-216(11)
O12	9716(3)	3886(2)	10573(1)	3.57	579(14)	350(12)	431(13)	29(10)	62(10)	-87(11)
O13	6018(3)	2733(2)	9742(1)	3.34	537(13)	387(12)	352(12)	49(10)	84(10)	159(10)
O14	5441(3)	4101(1)	9370(1)	3.33	532(13)	305(11)	429(13)	-35(10)	5(10)	99(10)
C1	9234(4)	3073(2)	10523(1)	2.81	334(15)	392(17)	341(17)	55(13)	-3(13)	-9(13)
C2	8691(3)	2517(2)	11023(1)	2.63	367(15)	296(14)	337(16)	43(13)	1(12)	-16(12)
C3	5930(3)	3292(2)	9340(1)	2.49	294(14)	326(15)	325(15)	-25(12)	-15(12)	13(12)
C4	6395(3)	2876(2)	8787(1)	2.45	355(15)	257(14)	318(15)	-14(12)	-9(12)	35(12)
C11	10268(4)	2060(2)	11258(1)	2.79	392(16)	370(16)	298(15)	42(13)	28(12)	15(13)
C12	10530(4)	1105(2)	11235(2)	3.88	506(20)	386(18)	572(22)	-14(16)	-96(16)	57(16)
C13	11996(6)	723(3)	11446(2)	5.35	755(27)	469(22)	794(30)	2(21)	-119(23)	211(21)
C14	13208(5)	1274(3)	11671(2)	4.98	482(21)	726(27)	671(26)	92(22)	-134(19)	134(20)
C15	12950(5)	2224(3)	11690(2)	5.02	507(21)	630(26)	754(28)	52(22)	-163(20)	-78(19)
C16	11494(4)	2609(2)	11489(2)	4.13	529(20)	406(19)	624(23)	45(17)	-97(17)	-5(16)
C21	7837(4)	3151(2)	11421(1)	2.88	405(17)	301(15)	390(17)	49(13)	61(13)	-22(13)
C22	8136(4)	3098(2)	11973(1)	3.51	554(20)	398(18)	385(18)	57(14)	46(15)	26(15)
C23	7257(5)	3648(3)	12322(2)	4.20	656(24)	547(22)	401(20)	-21(17)	114(17)	-11(18)
C24	6070(5)	4253(3)	12118(2)	4.61	640(23)	445(21)	683(27)	-44(18)	206(20)	96(18)
C25	5757(4)	4303(3)	11574(2)	4.19	544(21)	392(19)	662(25)	68(17)	79(18)	116(16)
C26	6623(4)	3767(2)	11223(2)	3.59	506(20)	366(17)	492(20)	99(15)	29(15)	62(15)
C31	4774(3)	2474(2)	8547(1)	2.72	360(15)	361(16)	310(15)	-68(13)	1(12)	19(13)
C32	3597(4)	3073(3)	8318(2)	3.90	479(19)	499(20)	494(20)	-71(17)	-74(16)	70(16)
C33	2105(5)	2730(3)	8111(2)	4.85	459(20)	761(29)	610(25)	-138(22)	-123(18)	116(20)
C34	1759(5)	1793(3)	8146(2)	5.27	432(20)	800(29)	756(29)	-291(24)	-140(19)	-29(20)
C35	2904(5)	1200(3)	8376(2)	4.97	567(23)	551(23)	760(29)	-184(21)	-69(20)	-135(20)
C36	4414(4)	1532(2)	8571(2)	3.62	487(19)	406(19)	477(19)	-54(15)	-46(15)	-47(14)
C41	7219(4)	3583(2)	8432(1)	2.68	391(16)	271(15)	357(16)	19(12)	43(13)	59(12)
C42	8399(4)	4186(2)	8653(1)	3.27	452(18)	335(16)	457(19)	-36(14)	16(14)	-7(14)
C43	9276(4)	4761(2)	8327(2)	4.17	528(21)	329(17)	733(26)	30(17)	69(18)	-40(15)
C44	9016(5)	4741(3)	7773(2)	4.78	690(25)	423(21)	715(28)	190(19)	168(21)	-34(19)
C45	7859(5)	4148(3)	7548(2)	4.56	742(25)	542(23)	452(21)	178(17)	44(18)	42(20)
C46	6957(4)	3582(2)	7874(1)	3.38	511(20)	412(18)	359(17)	29(14)	-17(14)	23(15)
OW1	1772(4)	2933(3)	-582(1)	6.60	655(18)	1033(25)	839(23)	-222(20)	235(16)	-232(18)
N2	2473(4)	4669(2)	-38(2)	5.02	774(23)	444(18)	697(21)	-62(16)	107(17)	-62(15)
N1	12596(4)	1167(3)	10012(2)	8.09	528(23)	499(23)	2062(55)	80(30)	245(28)	63(16)
OW2	13504(4)	2865(3)	469(2)	8.61	862(22)	1319(33)	1098(29)	39(25)	135(21)	72(23)

Table Atomic Parameters for Mo bis(Oxo) bis(SC(Ph)2COO) 2NH4 .2H2O

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ	U11	U22
H1	639(0)	2881(0)	9528(0)	6.32	800(0)	
H2	1637(0)	2859(0)	8963(0)	6.32	800(0)	
H3	3192(0)	5062(0)	10187(0)	6.32	800(0)	
H4	1743(0)	5099(0)	9716(0)	6.32	800(0)	
H5	2584(0)	4266(0)	9727(0)	6.32	800(0)	
H6	1859(0)	4389(0)	10151(0)	6.32	800(0)	
H7	2741(0)	1613(0)	72(0)	6.32	800(0)	
H8	2423(0)	1339(0)	-179(0)	6.32	800(0)	
H9	3120(0)	817(0)	-68(0)	6.32	800(0)	
H10	1407(0)	890(0)	27(0)	6.32	800(0)	
H12	9626(0)	658(0)	11111(0)	4.74	600(0)	
H13	12155(0)	55(0)	11405(0)	4.74	600(0)	
H14	14332(0)	996(0)	11789(0)	4.74	600(0)	
H15	13883(0)	2638(0)	11870(0)	4.74	600(0)	
H16	11403(0)	3331(0)	11506(0)	4.74	600(0)	
H22	8912(0)	2621(0)	12103(0)	4.74	600(0)	
H23	7031(0)	3638(0)	12711(0)	4.74	600(0)	
H24	5369(0)	4610(0)	12399(0)	4.74	600(0)	
H25	4930(0)	4782(0)	11426(0)	4.74	600(0)	
H26	6356(0)	3756(0)	10790(0)	4.74	600(0)	
H32	3758(0)	3781(0)	8290(0)	4.74	600(0)	
H33	1258(0)	3159(0)	7930(0)	4.74	600(0)	
H34	586(0)	1595(0)	7995(0)	4.74	600(0)	
H35	2590(0)	523(0)	8433(0)	4.74	600(0)	
H36	5214(0)	1078(0)	8777(0)	4.74	600(0)	
H42	8507(0)	4187(0)	9082(0)	4.74	600(0)	
H43	10204(0)	5207(0)	8489(0)	4.74	600(0)	
H44	9747(0)	5191(0)	7558(0)	4.74	600(0)	
H45	7617(0)	4213(0)	7172(0)	4.74	600(0)	
H46	5995(0)	3176(0)	7688(0)	4.74	600(0)	

All parameters except BEQ are multiplied by 1.0 E04
 Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least sign
 All H atoms were fixed during refinements

APENDICE 2.**DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO**

La adquisición de datos, al igual que en el caso anterior, se realizó con un difractor Enraf-Nonius CAD-4, haciendo uso de la radiación Mo-K α y un monocromador de grafito en luz incidente. Los parámetros de la celda unidad se determinaron por ajuste de 25 reflexiones con ángulos de 2 θ elevados. A continuación resumimos en una tabla los valores cristalográficos más relevantes de la obtención de los datos y del refinamiento para este complejo.

Table I. Crystal data, data collection and refinement procedures for $N(C_4H_9)_4^+ [OMo(SC_6H_5)_2COO)_2]^-$

<u>empirical</u> Formula (F.W.)	MoS ₂ O ₅ NC ₄₄ H ₅₆ (838.99)
space group	P21/m
a (Å)	9.567(9)
b (Å)	24.077(9)
c (Å)	10.419(12)
β (degrees)	114.95(3)
V (Å ³)	2176(3)
Z	4
density calc. (g/mL)	1.28
crystal shape and dimensions	green oblique prism sealed in capillary .25x .30x .30 mm
DATA COLLECTION	
radiation	graphite monochromated Mo Kα lambda (Kα1)=0.7093 Å
linear abs. coeff. μ (cm ⁻¹)	3.98
scan type	θ/2θ
scan range (degrees)	2.0 <2θ(MoKα1) < 50.0
data collected	+h, +k, +l
Temperature	298 K
Corrections	Lorentz-polarization. No absorption
FINAL REFINEMENT	
p (1/w = σ ² (F) + p F ²)	0.0046
unique data	3921
unique data with I > 3σ(I)	1549
refined parameters	257
R (Rw)	0.062 (0.065)

Todos los átomos, excepto los de hidrógeno, se refinaron anisotrópicamente, y el refinamiento convergió con residuos de $R= 0'062$ y $RW= 0'065$, para ajustes de 257 parámetros a 1549 reflexiones únicas con $I > 3\sigma(I)$.

El análisis estructural del cristal indicó que el Mo(V) está sujeto a una geometría de coordinación piramidal cuadrada. Acompañando el anión complejo sólo se encontró un catión tetrabutilamonio por molibdeno. Este contraión se encontraba desordenado en la red, lo que dió como consecuencia que los factores de fiabilidad fuesen ligeramente mayores de lo habitual.

A esta conclusión se llegó despues de refinar la estructura en los grupos $P2_{1/m}$ y $P2_1$, ya que la utilización de este último grupo espacial producía elongaciones y encogimientos poco razonables en enlaces que debían ser equivalentes (ej. Mo-S, Mo-S'), lo que indicaba la presencia de un plano de simetría en el complejo. Por ello, finalmente se refinó la estructura en el grupo espacial $P2_{1/m}$, considerando presente una simetría pseudo-especular.

A continuación mostramos una tabla completa de las distancias y ángulos de enlace, así como otros parámetros estructurales de interés, para el complejo $(NBu_4)[Mo^VO(O_2CC(S)Ph_2)_2]$.

Fractional atomic coordinates, Equivalent Isotropic Temperature Factors and Anisotropic Temperature Factors for $N(C_4H_9)_4OMo(SC_6H_5)_2COO)_2$. All values given multiplied by 10^4 . Values in parentheses are Estimated Standard Deviation

Atom	X/A	Y/B	Z/C	BEQ	U11	U22	U33	U23	U13	U12
MO	6833(1)	2500(0)	7392(1)	5.46	591(7)	1077(11)	396(6)	0(0)	197(4)	0(0)
S	7968(3)	1835(1)	9173(2)	7.56	818(16)	1393(27)	530(14)	199(15)	157(12)	208(17)
O	7752(10)	2500(0)	6381(10)	7.07	674(48)	1317(72)	719(52)	0(0)	316(43)	0(0)
O11	5141(7)	1936(3)	6739(6)	6.13	726(36)	891(47)	582(34)	133(34)	149(28)	59(34)
O12	4102(10)	1145(4)	6968(9)	9.12	1043(52)	1149(60)	1103(59)	210(46)	286(47)	-189(48)
C1	5223(13)	1426(6)	7251(11)	6.74	811(61)	1092(86)	636(54)	154(58)	285(49)	134(64)
C2	6886(13)	1223(5)	8198(10)	7.09	1143(68)	1010(72)	574(53)	149(52)	393(49)	244(60)
C11	6936(14)	813(6)	9308(11)	8.25	1243(75)	1285(85)	633(55)	346(59)	421(55)	386(71)
C12	7818(15)	343(6)	9543(13)	9.20	1435(83)	1326(86)	784(65)	332(66)	515(62)	375(77)
C13	7943(19)	-25(6)	10661(15)	11.18	2142(107)	1163(84)	969(76)	498(71)	681(78)	533(84)
C14	7133(22)	83(7)	11416(15)	11.68	2289(109)	1304(95)	1023(79)	419(77)	870(81)	273(95)
C15	6274(23)	552(8)	11207(17)	12.86	2347(107)	1686(104)	1344(90)	618(86)	1256(81)	578(97)
C16	6131(17)	916(6)	10131(15)	10.82	1707(89)	1678(95)	1054(75)	557(74)	903(70)	741(81)
C21	7514(16)	998(6)	7150(12)	8.44	1487(85)	1159(82)	709(62)	399(58)	607(61)	454(71)
C22	8975(18)	1124(5)	7294(14)	9.60	1737(91)	1172(82)	1213(78)	559(67)	1085(72)	655(75)
C23	9543(22)	883(7)	6363(21)	12.04	2257(109)	1306(96)	1540(98)	661(82)	1317(87)	652(88)
C24	8631(34)	547(11)	5302(24)	15.43	2912(122)	2082(117)	1471(100)	674(93)	1511(96)	1272(108)
C25	7151(31)	427(9)	5115(18)	15.34	2922(126)	2015(115)	1002(88)	-104(88)	937(99)	501(117)
C26	6557(21)	654(8)	6045(16)	13.02	1984(106)	2189(114)	843(75)	11(89)	663(80)	352(101)
H12	8416(0)	250(0)	8892(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H13	8673(0)	-386(0)	10893(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H14	7170(0)	-209(0)	12215(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H15	5699(0)	642(0)	11877(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H16	5400(0)	1276(0)	9920(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H22	9685(0)	1405(0)	8114(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H23	10706(0)	970(0)	6497(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H24	9055(0)	363(0)	4591(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H25	6426(0)	161(0)	4260(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H26	5397(0)	563(0)	5907(0)	13.54	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)	1714(0)
H1	471(14)	2540(11)	4004(14)	7.36	932(38)	1050(68)	1072(70)	1307(84)	1939(109)	781(86)
C111	1551(23)	2278(8)	5483(23)	8.29	1050(68)	1072(70)	1307(84)	1939(109)	781(86)	1494(88)
C112	1410(24)	2302(9)	6649(24)	8.46	1072(70)	1307(84)	1939(109)	781(86)	1494(88)	1457(128)
C113	2396(25)	2336(11)	8153(28)	10.32	1307(84)	1939(109)	781(86)	1494(88)	1457(128)	2368(145)
C114	2131(40)	2773(13)	9167(42)	15.31	1939(109)	781(86)	1494(88)	1457(128)	2368(145)	1774(131)
C121	-1033(34)	2168(18)	3985(37)	6.17	781(86)	1494(88)	1457(128)	2368(145)	1774(131)	835(95)
C122	-2440(31)	2152(14)	2656(32)	11.80	1494(88)	1457(128)	2368(145)	1774(131)	835(95)	1145(118)
C123	-3928(47)	2391(29)	2517(56)	11.50	1457(128)	2368(145)	1774(131)	835(95)	1145(118)	666(81)
C124	-4605(90)	2027(38)	3217(88)	18.69	2368(145)	1774(131)	835(95)	1145(118)	666(81)	445(66)
C125	-1290(40)	2559(34)	3610(65)	14.01	1774(131)	835(95)	1145(118)	666(81)	445(66)	832(94)
C126	-4013(37)	2059(18)	2651(44)	6.60	835(95)	1145(118)	666(81)	445(66)	832(94)	957(99)
C127	-4678(55)	2596(22)	2905(55)	11.41	1145(118)	666(81)	445(66)	832(94)	957(99)	1645(101)
C131	221(35)	1981(12)	3474(36)	5.26	666(81)	445(66)	832(94)	957(99)	1645(101)	2234(126)
C132	756(34)	2020(11)	2987(28)	3.52	445(66)	832(94)	957(99)	1645(101)	2234(126)	1872(107)
C133	1552(42)	1787(15)	3136(43)	6.57	832(94)	957(99)	1645(101)	2234(126)	1872(107)	6884(153)
C134	914(46)	1429(15)	3455(44)	7.56	957(99)	1645(101)	2234(126)	1872(107)	6884(153)	2662(138)
C135	1674(42)	1141(14)	2737(44)	12.99	1645(101)	2234(126)	1872(107)	6884(153)	2662(138)	2301(126)
C136	3280(46)	1116(23)	2903(56)	17.64	2234(126)	1872(107)	6884(153)	2662(138)	2301(126)	18.17
C141	1491(44)	2012(15)	3793(49)	14.78	1872(107)	6884(153)	2662(138)	2301(126)	18.17	
C142	1664(117)	1526(26)	3024(105)	54.35	6884(153)	2662(138)	2301(126)	18.17		
C143	1162(60)	933(24)	2805(65)	21.02	2662(138)	2301(126)	18.17			
C144	2394(58)	1008(26)	2354(58)	18.17	2301(126)	18.17				

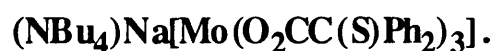
U_{ij} in units of \AA^2

Table of Bond Angles (Degrees) for N(C4H9)4 OMo(SC(C6H5)2COO)2
 Numbers in parentheses are Estimated Standard Deviations.

O	-MO	-S	108.4	(0.2)	C122-C121-N1	117.5	(2.4)	H12	-C12	-C11	120.6	(1.1)
O11	-MO	-S	81.0	(0.2)	C131-C121-C122	101.5	(2.7)	C13	-C12	-H12	119.9	(1.3)
O11	-MO	-O	111.1	(0.3)	C131-C121-C125	103.4	(3.9)	H13	-C13	-C12	120.5	(1.4)
C2	-S	-MO	98.4	(0.3)	C123-C122-C121	122.7	(3.4)	C14	-C13	-H13	120.3	(1.3)
S	-MO	-S	86.3	(0.2)	C125-C122-C123	102.6	(3.5)	H14	-C14	-C13	119.2	(1.6)
C1	-O11	-MO	126.1	(0.6)	C126-C122-C121	121.2	(2.8)	C15	-C14	-H14	119.1	(1.5)
O11	-MO	-O11	85.5	(0.4)	C126-C122-C125	123.3	(2.9)	H15	-C15	-C14	120.2	(1.4)
O12	-C1	-O11	122.0	(0.9)	C124-C123-C122	109.2	(5.7)	C16	-C15	-H15	119.6	(1.6)
C2	-C1	-O11	114.7	(1.0)	C127-C123-C126	104.6	(5.8)	H16	-C16	-C11	120.1	(1.1)
C2	-C1	-O12	123.3	(1.1)	C122-C125-N1	124.6	(4.1)	H16	-C16	-C15	120.3	(1.3)
C1	-C2	-S	106.5	(0.8)	C124-C126-C123	107.7	(7.2)	H22	-C22	-C21	119.8	(1.1)
C11	-C2	-S	105.8	(0.7)	C127-C126-C122	111.2	(3.4)	C23	-C22	-H22	120.3	(1.5)
C11	-C2	-C1	112.7	(1.0)	C132-C131-N1	94.6	(3.0)	H23	-C23	-C22	120.1	(2.0)
C21	-C2	-S	111.9	(0.9)	C132-C131-C111	107.0	(3.0)	C24	-C23	-H23	119.7	(1.9)
C21	-C2	-C1	105.0	(0.9)	C132-C131-C125	125.1	(4.0)	H24	-C24	-C23	120.5	(2.8)
C21	-C2	-C11	114.6	(0.9)	C133-C131-N1	110.8	(2.5)	C25	-C24	-H24	118.7	(3.0)
C12	-C11	-C2	119.8	(1.0)	C133-C131-C111	97.0	(2.2)	H25	-C25	-C24	120.4	(2.3)
C16	-C11	-C2	120.6	(1.1)	C134-C131-C111	103.6	(2.4)	C26	-C25	-H25	119.2	(2.5)
C16	-C11	-C12	119.6	(1.0)	C134-C131-C121	132.0	(3.0)	H26	-C26	-C21	120.6	(1.4)
C13	-C12	-C11	119.5	(1.1)	C141-C131-N1	80.8	(2.4)	H26	-C26	-C25	120.9	(1.9)
C14	-C13	-C12	119.2	(1.3)	C141-C131-C125	130.0	(2.9)					
C15	-C14	-C13	121.7	(1.3)	C142-C131-N1	126.4	(3.0)					
C16	-C15	-C14	120.2	(1.3)	C142-C131-C111	103.9	(3.1)					
C15	-C16	-C11	119.6	(1.2)	C133-C132-N1	132.9	(3.5)					
C22	-C21	-C2	121.6	(1.3)	C133-C132-C131	119.7	(4.3)					
C26	-C21	-C2	118.2	(1.3)	C134-C132-N1	120.6	(2.4)					
C26	-C21	-C22	120.1	(1.3)	C142-C132-C131	112.9	(4.9)					
C23	-C22	-C21	119.9	(1.6)	C134-C133-C132	90.2	(3.2)					
C24	-C23	-C22	120.2	(1.8)	C135-C133-C131	120.5	(2.7)					
C25	-C24	-C23	120.8	(1.7)	C142-C133-C131	123.3	(9.7)					
C26	-C25	-C24	120.4	(2.0)	C143-C133-C131	103.3	(2.6)					
C25	-C26	-C21	118.5	(1.8)	C143-C133-C132	120.2	(3.6)					
C121-N1	-C111		90.2	(1.7)	C135-C134-C132	107.2	(2.9)					
C125-N1	-C111		117.3	(3.1)	C141-C134-C135	111.1	(3.1)					
C125-N1	-C121		35.9	(3.2)	C142-C134-C131	101.5	(4.8)					
C131-N1	-C111		86.2	(2.0)	C143-C134-C133	105.3	(3.5)					
C131-N1	-C121		59.7	(2.1)	C136-C135-C133	101.2	(3.1)					
C131-N1	-C125		86.5	(3.0)	C142-C135-C136	98.5	(6.7)					
C132-N1	-C111		95.8	(1.7)	C143-C135-C133	120.7	(6.3)					
C132-N1	-C121		87.9	(2.0)	C143-C135-C136	132.4	(7.2)					
C132-N1	-C125		106.9	(2.6)	C143-C135-C142	122.2	(7.0)					
C132-N1	-C131		29.8	(1.4)	C144-C135-C133	123.6	(5.3)					
C141-N1	-C111		69.3	(1.9)	C144-C135-C142	122.2	(8.2)					
C141-N1	-C121		97.9	(2.3)	C144-C135-C143	115.6	(7.1)					
C141-N1	-C125		127.8	(3.2)	C132-C141-C111	128.4	(3.8)					
C141-N1	-C131		41.3	(1.8)	C133-C141-C131	98.4	(4.7)					
C141-N1	-C132		28.4	(1.6)	C134-C141-N1	124.5	(2.9)					
C112-C111-N1			128.3	(1.9)	C134-C141-C111	114.1	(3.2)					
C113-C112-C111			138.4	(2.2)	C142-C141-C131	98.3	(5.3)					
C114-C113-C112			122.9	(2.5)	C136-C142-C134	131.1	(7.2)					
					C143-C142-C131	110.8	(6.2)					
					C143-C142-C132	128.6	(7.5)					
					C144-C142-C134	119.6	(5.6)					
					C136-C143-C134	99.0	(3.4)					
					C144-C143-C134	111.5	(4.4)					
					C136-C144-C135	107.5	(7.6)					
					C143-C144-C136	122.8	(7.3)					

Table of Bond Distances (Angstroms) for W(C4H9)4 OMo(SC(C6H5)2COO)2. Numbers in Parentheses are E.S.D.'s

S ---Mo	2.342	(0.003)	H12 ---C12	1.080	(0.012)
O ---Mo	1.633	(0.008)	H13 ---C13	1.077	(0.014)
O11 ---Mo	1.999	(0.006)	H14 ---C14	1.078	(0.013)
C2 ---S	1.841	(0.012)	H15 ---C15	1.078	(0.015)
C1 ---O11	1.327	(0.013)	H16 ---C16	1.076	(0.013)
C1 ---O12	1.196	(0.017)	H22 ---C22	1.077	(0.016)
C2 ---C1	1.556	(0.014)	H23 ---C23	1.082	(0.018)
C11 ---C2	1.505	(0.014)	H24 ---C24	1.077	(0.018)
C21 ---C2	1.549	(0.015)	H25 ---C25	1.079	(0.021)
C12 ---C11	1.371	(0.015)	H26 ---C26	1.080	(0.018)
C16 ---C11	1.396	(0.015)			
C13 ---C12	1.428	(0.017)			
C14 ---C13	1.342	(0.018)			
C15 ---C14	1.360	(0.020)			
C16 ---C15	1.383	(0.018)			
C22 ---C21	1.376	(0.017)			
C26 ---C21	1.400	(0.021)			
C23 ---C22	1.420	(0.019)			
C24 ---C23	1.351	(0.028)			
C25 ---C24	1.376	(0.028)			
C26 ---C25	1.423	(0.024)			
C111 ---H1	1.580	(0.022)			
C121 ---H1	1.688	(0.029)			
C125 ---H1	1.557	(0.032)			
C131 ---H1	1.436	(0.033)			
C132 ---H1	1.734	(0.029)			
C141 ---H1	1.673	(0.032)			
C112 ---C111	1.279	(0.023)			
C131 ---C111	2.064	(0.038)			
C141 ---C111	1.851	(0.046)			
C111 ---C111	1.072	(0.038)			
C113 ---C112	1.450	(0.025)			
C112 ---C112	0.953	(0.042)			
C114 ---C113	1.584	(0.028)			
C113 ---C113	0.788	(0.053)			
C114 ---C114	1.313	(0.062)			
C122 ---C121	1.469	(0.029)			
C125 ---C121	1.008	(0.086)			
C131 ---C121	1.570	(0.048)			
C121 ---C121	1.599	(0.085)			
C123 ---C122	1.485	(0.034)			
C125 ---C122	1.494	(0.038)			
C126 ---C122	1.520	(0.031)			
C122 ---C122	1.674	(0.065)			
C124 ---C123	1.456	(0.038)			
C126 ---C123	0.822	(0.075)			
C127 ---C123	1.080	(0.055)			
C123 ---C123	0.525	(0.139)			
C126 ---C124	0.978	(0.078)			
C127 ---C124	1.404	(0.098)			
C127 ---C126	1.513	(0.037)			
C127 ---C127	0.462	(0.104)			
C132 ---C131	0.865	(0.033)			
C133 ---C131	1.531	(0.032)			
C134 ---C131	1.489	(0.043)			
C141 ---C131	1.118	(0.045)			
C142 ---C131	1.968	(0.080)			
C133 ---C132	0.905	(0.035)			
C134 ---C132	1.492	(0.033)			
C141 ---C132	0.837	(0.046)			
C142 ---C132	1.464	(0.079)			
C134 ---C133	1.182	(0.046)			
C135 ---C133	1.625	(0.032)			
C141 ---C133	0.894	(0.047)			
C142 ---C133	0.655	(0.065)			
C135 ---C134	1.424	(0.032)			
C141 ---C134	1.495	(0.054)			
C142 ---C134	1.022	(0.102)			
C143 ---C134	1.440	(0.068)			
C136 ---C135	1.473	(0.032)			
C142 ---C135	0.975	(0.061)			
C143 ---C135	0.725	(0.064)			
C144 ---C135	0.984	(0.058)			
C142 ---C136	1.883	(0.089)			
C144 ---C136	0.839	(0.064)			
C142 ---C141	1.466	(0.037)			
C143 ---C142	1.492	(0.037)			
C144 ---C142	1.715	(0.081)			
C144 ---C143	1.453	(0.035)			

APENDICE 3.**DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO**

Este estudio se realizó sobre un cristal rojo (0'4 X 0'35 X 0'15 mm.), sellado en un capilar especial C. Supper Co., que previamente se había purgado con Argón.

Al igual que en las determinaciones anteriores, la adquisición de datos se realizó en un difractor Enraf-Nonius CAD-4. Tres reflexiones standard medidas cada 100 reflexiones, permanecieron inalteradas (-0'5% disminución total). Los parámetros reticulares se obtuvieron centrando 25 reflexiones intensas a ángulos 2θ elevados. Otros datos importantes se resumen en la siguiente tabla.

La estructura se resolvió utilizando mapas de Patterson, y se refinó con SHELX-76 mediante ajustes sucesivos por mínimos cuadrados y diferencias de Fourier. Debido a la cantidad limitada de datos disponibles y el gran número de átomos por unidad asimétrica, sólo se refinaron anisotrópicamente los átomos de Mo, S, O, y Na. Las posiciones para los átomos de hidrógeno bencílicos, fueron calculadas y fijadas asignándoseles los parámetros térmicos usuales. El

análisis final de las diferencias de Fourier no mostró desviaciones (max. 0'57 e/Å³). Para 2732 reflexiones con I>3σ(I) y 365 parámetros, los factores de fiabilidad fueron R= 0'064 y RW= 0'068 para un grupo espacial Pbca, cuyos parámetros se dan en la tabla 3.

A continuación mostramos una tabla completa de las distancias y ángulos de enlace, así como otros parámetros estructurales de interés, para el complejo.(NBu₄)Na[Mo(O₂CC(S)Ph₂)₃].

Table of anisotropic temperature factors for [Mo(IV){SC(Ph)₂COO}3] TBA Na H₂O CH₃OH. (All Uij values are multiplied by 10⁴)

ATOM	Beq	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo	3.01	366(6)	388(6)	390(6)	29(8)	-47(8)	-57(8)
S1	4.00	410(20)	404(24)	706(27)	22(25)	-74(25)	-44(22)
S2	4.04	547(27)	531(24)	456(23)	-54(19)	32(26)	-186(25)
S3	3.80	492(28)	403(21)	551(26)	110(19)	-133(24)	-102(21)
O11	3.59	296(60)	446(57)	624(71)	28(49)	-84(52)	19(48)
O21	3.52	397(63)	579(65)	362(62)	-140(53)	74(51)	-111(54)
O31	4.08	486(63)	536(71)	527(68)	171(55)	-97(57)	-122(53)
O12	5.11	665(81)	274(58)	1004(93)	-155(56)	-50(71)	31(56)
O22	6.22	597(81)	1082(98)	685(86)	-177(76)	177(68)	-342(77)
O32	5.78	727(79)	717(81)	752(80)	18(69)	-444(66)	-190(71)
Na	4.55	558(40)	523(39)	649(46)	56(31)	53(35)	-132(31)
O2S	4.72	646(74)	501(68)	648(78)	-26(61)	159(64)	90(61)
O3S	8.01	929(112)	1102(116)	1013(114)	127(90)	-298(94)	-366(91)
C3S	9.85	993(203)	1288(202)	1462(235)	156(173)	-215(183)	-308(171)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations

Table of bond lengths (Å) for [Mo(IV){SC(Ph)2COO}3] TBA Na H2O CH3OH

S1 ---Mo	2.294 (0.004)	C23B---C22B	1.421 (0.025)
S2 ---Mo	2.287 (0.004)	C24B---C23B	1.271 (0.027)
S3 ---Mo	2.293 (0.004)	C25B---C24B	1.360 (0.026)
O11 ---Mo	2.064 (0.009)	C26B---C25B	1.436 (0.024)
O21 ---Mo	2.061 (0.009)	C30 ---C3	1.520 (0.020)
O31 ---Mo	2.104 (0.010)	C31A---C3	1.513 (0.021)
C1 ---S1	1.855 (0.015)	C31B---C3	1.555 (0.020)
C2 ---S2	1.866 (0.015)	C32A---C31A	1.397 (0.025)
C3 ---S3	1.868 (0.015)	C36A---C31A	1.390 (0.023)
C10 ---O11	1.274 (0.016)	C33A---C32A	1.497 (0.029)
C20 ---O21	1.315 (0.017)	C34A---C33A	1.391 (0.029)
C30 ---O31	1.283 (0.017)	C35A---C34A	1.373 (0.028)
C10 ---O12	1.242 (0.016)	C36A---C35A	1.377 (0.025)
C20 ---O22	1.189 (0.017)	C32B---C31B	1.410 (0.021)
C30 ---O32	1.235 (0.016)	C36B---C31B	1.319 (0.020)
C10 ---C1	1.539 (0.020)	C33B---C32B	1.449 (0.023)
C11A---C1	1.511 (0.020)	C34B---C33B	1.287 (0.023)
C11B---C1	1.583 (0.022)	C35B---C34B	1.412 (0.023)
C12A---C11A	1.382 (0.020)	C36B---C35B	1.386 (0.022)
C16A---C11A	1.429 (0.021)	C111---N1	1.628 (0.031)
C13A---C12A	1.397 (0.022)	C121---N1	1.526 (0.028)
C14A---C13A	1.411 (0.025)	C131---N1	1.621 (0.030)
C15A---C14A	1.374 (0.024)	C141---N1	1.488 (0.028)
C16A---C15A	1.389 (0.023)	C112---C111	1.459 (0.030)
C12B---C11B	1.402 (0.023)	C113---C112	1.672 (0.043)
C16B---C11B	1.400 (0.024)	C114---C113	1.166 (0.066)
C13B---C12B	1.410 (0.028)	C122---C121	1.482 (0.028)
C14B---C13B	1.393 (0.029)	C123---C122	1.566 (0.029)
C15B---C14B	1.346 (0.028)	C124---C123	1.405 (0.031)
C16B---C15B	1.445 (0.029)	C134---C133	1.497 (0.032)
C20 ---C2	1.585 (0.020)	C142---C141	1.517 (0.027)
C21A---C2	1.508 (0.019)	C143---C142	1.463 (0.027)
C21B---C2	1.503 (0.020)	C144---C143	1.541 (0.028)
C22A---C21A	1.372 (0.022)	O2S ---Na	2.333 (0.015)
C26A---C21A	1.389 (0.021)	O3S ---Na	2.366 (0.015)
C23A---C22A	1.488 (0.025)	O2S ---Na	2.411 (0.015)
C24A---C23A	1.377 (0.025)	O11 ---Na	2.577 (0.014)
C25A---C24A	1.397 (0.025)	O21 ---Na	2.376 (0.014)
C26A---C25A	1.439 (0.024)	O31 ---Na	2.397 (0.014)
C22B---C21B	1.396 (0.021)	Na ...Na	3.422 (0.012)
C26B---C21B	1.383 (0.021)	Mo ...Na	3.355 (0.005)
		C3S ---O3S	1.463 (0.023)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations

Table of bond angles (deg.) for [Mo(IV){SC(Ph)2COO}3] TBA Na H2O C

S2 -Mo -S1	87.8 (0.2)	O22 -C20 -O21	124.6 (1.5)
S3 -Mo -S1	88.2 (0.1)	C2 -C20 -O21	115.3 (1.4)
S3 -Mo -S2	90.1 (0.2)	C2 -C20 -O22	120.0 (1.5)
O11 -Mo -S1	79.8 (0.3)	C22A-C21A-C2	119.3 (1.6)
O11 -Mo -S2	136.6 (0.3)	C26A-C21A-C2	121.0 (1.4)
O11 -Mo -S3	130.3 (0.3)	C26A-C21A-C22A	119.7 (1.7)
O21 -Mo -S1	132.0 (0.3)	C23A-C22A-C21A	121.3 (1.9)
O21 -Mo -S2	79.5 (0.3)	C24A-C23A-C22A	116.9 (2.0)
O21 -Mo -S3	137.3 (0.3)	C25A-C24A-C23A	122.0 (2.1)
O21 -Mo -O11	78.7 (0.4)	C26A-C25A-C24A	119.3 (2.0)
O31 -Mo -S1	139.0 (0.3)	C25A-C26A-C21A	120.4 (1.8)
O31 -Mo -S2	130.7 (0.3)	C22B-C21B-C2	119.2 (1.5)
O31 -Mo -S3	79.6 (0.3)	C26B-C21B-S2	112.2 (1.2)
O31 -Mo -O11	79.0 (0.4)	C26B-C21B-C2	121.4 (1.6)
O31 -Mo -O21	76.7 (0.4)	C26B-C21B-C22B	119.3 (1.6)
C1 -S1 -Mo	105.0 (0.5)	C23B-C22B-C21B	119.4 (1.9)
C2 -S2 -Mo	106.6 (0.5)	C24B-C23B-C22B	119.1 (2.5)
C3 -S3 -Mo	105.1 (0.5)	C25B-C24B-C23B	126.1 (2.6)
C10 -O11 -Mo	128.5 (0.9)	C26B-C25B-C24B	116.8 (2.2)
C20 -O21 -Mo	130.1 (1.0)	C25B-C26B-C21B	119.3 (1.8)
C30 -O31 -Mo	127.7 (1.0)	C30 -C3 -S3	109.0 (1.1)
C10 -C1 -S1	108.3 (1.1)	C31A-C3 -S3	105.1 (1.1)
C11A-C1 -S1	105.8 (1.1)	C31A-C3 -C30	112.9 (1.4)
C11A-C1 -C10	111.8 (1.3)	C31B-C3 -S3	108.4 (1.0)
C11B-C1 -S1	110.2 (1.1)	C31B-C3 -C30	105.7 (1.2)
C11B-C1 -C10	105.9 (1.3)	C31B-C3 -C31A	115.7 (1.4)
C11B-C1 -C11A	114.8 (1.3)	O32 -C30 -O31	121.9 (1.5)
O12 -C10 -O11	122.5 (1.5)	C3 -C30 -O31	118.6 (1.4)
C1 -C10 -O11	118.4 (1.3)	C3 -C30 -O32	119.4 (1.5)
C1 -C10 -O12	119.0 (1.4)	C32A-C31A-C3	117.8 (1.8)
C12A-C11A-C1	121.0 (1.6)	C36A-C31A-C3	119.4 (1.7)
C16A-C11A-C1	120.2 (1.5)	C36A-C31A-C32A	122.7 (1.9)
C16A-C11A-C12A	117.9 (1.7)	C33A-C32A-C31A	119.0 (2.2)
C13A-C12A-C11A	123.9 (1.8)	C34A-C33A-C32A	112.0 (2.5)
C14A-C13A-C12A	118.8 (1.9)	C35A-C34A-C33A	128.8 (2.8)
C15A-C14A-C13A	116.4 (2.1)	C36A-C35A-C34A	117.2 (2.4)
C16A-C15A-C14A	126.3 (2.1)	C35A-C36A-C31A	119.9 (2.1)
C15A-C16A-C11A	116.5 (1.8)	C32B-C31B-C3	119.8 (1.4)
C12B-C11B-C1	117.0 (1.6)	C36B-C31B-C3	122.1 (1.5)
C16B-C11B-C1	118.6 (1.7)	C36B-C31B-C32B	118.0 (1.6)
C16B-C11B-C12B	124.3 (1.9)	C33B-C32B-C31B	120.5 (1.8)
C13B-C12B-C11B	116.2 (2.0)	C34B-C33B-C32B	118.7 (2.1)
C14B-C13B-C12B	120.7 (2.5)	C35B-C34B-C33B	121.0 (2.1)
C15B-C14B-C13B	121.4 (2.5)	C36B-C35B-C34B	119.7 (2.0)
C16B-C15B-C14B	121.0 (2.5)	C35B-C36B-C31B	121.9 (1.8)
C15B-C16B-C11B	115.7 (2.2)	C113-C112-C111	116.7 (2.6)
C20 -C2 -S2	107.6 (1.1)	C114-C113-C112	89.2 (4.4)
C21A-C2 -S2	112.7 (1.1)	C123-C122-C121	113.7 (2.1)
C21A-C2 -C20	105.5 (1.2)	C124-C123-C122	119.2 (2.5)
C21B-C2 -S2	103.0 (1.1)	C143-C142-C141	109.1 (1.9)
C21B-C2 -C20	111.0 (1.3)	C144-C143-C142	116.6 (2.2)
C21B-C2 -C21A	116.8 (1.3)	C3S -O3S -Na	129.1 (1.4)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations

Table of atomic parameters for [Mo(IV){SC(Ph)2COO}3]
TBA Na H2O CH3OH (Fractional coordinates mult. by 10⁴)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	Beq	Uiso x 10 ⁴
Mo	3655(1)	3665(1)	4266(1)	3.01	anisotr.
S1	2475(2)	3726(1)	4228(2)	4.00	anisotr.
S2	3601(2)	3119(2)	3514(2)	4.04	anisotr.
S3	3525(2)	2946(2)	4836(2)	3.80	anisotr.
O11	3527(4)	4465(4)	4422(4)	3.59	anisotr.
O21	4423(5)	3989(4)	3783(4)	3.52	anisotr.
O31	4461(5)	3803(4)	4830(4)	4.08	anisotr.
O12	2959(5)	5216(4)	4537(5)	5.11	anisotr.
O22	5185(6)	4007(5)	3102(5)	6.22	anisotr.
O32	5154(6)	3613(4)	5521(5)	5.78	anisotr.
Na	-157(3)	4622(2)	572(3)	4.55	anisotr.
O2S	600(5)	413(4)	4783(4)	4.72	anisotr.
O3S	697(7)	4787(5)	1249(6)	8.01	anisotr.
C3S	1442(12)	4853(9)	1180(11)	9.85	anisotr.
C1	2281(8)	4435(6)	4363(7)	4.13	523(44)
C10	2969(8)	4731(6)	4442(6)	3.90	494(42)
C11A	1894(9)	4631(6)	3862(7)	4.25	538(43)
C12A	2239(9)	4862(7)	3425(7)	5.53	701(54)
C13A	1926(11)	4995(7)	2925(9)	7.00	887(62)
C14A	1219(10)	4879(7)	2852(9)	7.05	894(63)
C15A	896(11)	4619(8)	3278(9)	7.68	973(69)
C16A	1183(9)	4497(7)	3787(8)	5.80	735(55)
C11B	1877(9)	4495(7)	4927(7)	5.22	661(50)
C12B	2061(10)	4148(8)	5354(8)	7.01	887(65)
C13B	1733(13)	4233(10)	5865(11)	10.90	1381(98)
C14B	1193(12)	4596(10)	5913(10)	9.18	1162(85)
C15B	1018(13)	4919(10)	5494(11)	10.21	1294(90)
C16B	1375(12)	4893(9)	4972(10)	8.96	1134(78)
C2	4282(8)	3351(6)	3027(6)	4.12	522(44)
C20	4692(8)	3818(6)	3319(7)	3.74	474(43)
C21A	3987(7)	3591(6)	2508(6)	4.00	507(41)
C22A	3341(10)	3812(7)	2521(9)	6.88	871(65)
C23A	3047(11)	4087(8)	2032(9)	7.99	1012(70)
C24A	3429(10)	4070(8)	1554(9)	7.02	889(64)
C25A	4094(11)	3855(8)	1539(9)	7.41	939(68)
C26A	4370(10)	3606(7)	2024(8)	6.22	788(55)
C21B	4731(8)	2869(6)	2959(7)	4.32	547(44)

Table of atomic parameters for [Mo(IV){SC(Ph)2COO}3] TBA
Na H2O CH3OH (cont.)(Fractional coordinates mult. by 10⁴)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	Beq	Uiso x 10 ⁴
C22B	4559(9)	2492(7)	2560(8)	6.34	803(57)
C23B	4944(13)	2012(9)	2528(10)	9.32	1181(83)
C24B	5448(13)	1943(9)	2855(10)	8.93	1131(81)
C25B	5657(11)	2284(9)	3257(9)	7.91	1001(72)
C26B	5287(9)	2776(7)	3302(7)	5.72	724(54)
C3	4208(8)	3025(6)	5374(6)	3.74	474(42)
C30	4636(8)	3514(6)	5242(7)	4.00	507(44)
C31A	3819(10)	3073(8)	5912(8)	6.33	802(61)
C32A	3818(11)	3567(9)	6176(10)	8.84	1119(78)
C33A	3367(13)	3646(11)	6670(11)	11.05	1400(97)
C34A	3038(13)	3179(10)	6827(11)	10.21	1294(88)
C35A	3076(13)	2684(10)	6591(10)	9.49	1202(82)
C36A	3457(10)	2638(8)	6114(8)	6.60	837(60)
C31B	4713(8)	2546(6)	5332(6)	3.93	497(43)
C32B	4976(9)	2312(7)	5815(8)	5.99	759(56)
C33B	5490(10)	1894(7)	5783(9)	6.64	841(59)
C34B	5672(10)	1722(8)	5306(8)	6.95	880(66)
C35B	5430(10)	1968(8)	4820(9)	7.10	899(65)
C36B	4940(9)	2368(7)	4854(8)	5.46	691(54)
N1	2150(7)	1689(5)	3842(6)	5.02	636(40)
C111	2177(12)	6305(9)	3901(10)	8.98	1137(75)
C112	1518(15)	6559(11)	4023(12)	12.27	1555(108)
C113	846(22)	6157(16)	4136(17)	17.92	2269(188)
C114	723(32)	6167(23)	3665(26)	28.80	3647(346)
C121	3487(13)	6349(10)	3735(11)	11.02	1395(93)
C122	3542(11)	6072(8)	3199(8)	7.52	953(66)
C123	4133(13)	5647(11)	3178(11)	10.89	1379(96)
C124	4236(14)	5355(11)	2692(11)	10.78	1366(95)
C131	2966(12)	6986(10)	4429(11)	9.80	1241(87)
C132	7002(13)	3347(10)	5092(11)	10.54	1335(91)
C133	3174(13)	6962(10)	5422(11)	10.28	1302(91)
C134	3119(16)	6627(12)	5929(13)	13.21	1674(119)
C141	2674(13)	7067(10)	3390(10)	10.29	1304(91)
C142	3250(10)	7465(8)	3296(8)	6.45	817(58)
C143	3103(13)	7769(10)	2796(10)	10.69	1354(93)
C144	3500(12)	8295(9)	2722(10)	9.58	1213(84)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations



UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. Pedro Palomea Alaudes
la calificación de Apto "cum laude"

Valencia, a 25 de Mayo de 1972

El Secretario,

El Presidente



R. Mestre

J. Llopis

