

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas y  
catalíticas en las que participan  
complejos de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia  
de haluros en medio ácido

Laura Sofía Villata  
1996

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas y  
catalíticas en las que participan  
complejos de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia  
de haluros en medio ácido

Laura Sofía Villata  
1996

El presente trabajo de tesis se realizó en la Sección Cinética y Fotoquímica en Solución del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, bajo la dirección del Dr. Alberto L. Capparelli. Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al Grado Académico de Doctor en Ciencias Químicas.

*A Horacio y a nuestros hijos  
Esteban, Matías e Inesita.*

*A mis padres.*

Hoy, antes del alba, subí a la colina, miré los cielos  
apretados de luminarias  
y le dije a mi espíritu: *Cuando conozcamos todos  
estos mundos y el placer y la sabiduría de todas  
las cosas que contienen, ¿estaremos ya tranquilos y  
satisfechos?*  
Y mi espíritu me dijo:  
*No, ganaremos esas alturas sólo para continuar adelante.*

CANTO A MÍ MISMO  
WALT WHITMAN

Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que contribuyeron a la realización de este trabajo y especialmente:

⇒ Al Dr. Alberto L. Capparelli, quien me ha brindado la posibilidad de llevar a cabo este trabajo de tesis, por su orientación y permanente ayuda.

⇒ A la Dra. Mónica Gonzalez y al Dr. Daniel Mártire por su importante participación en los trabajos que forman parte de esta tesis: por las horas compartidas en el laboratorio, sus consejos e instructivas discusiones, y fundamentalmente por la amistad que me brindaron en todo momento.

⇒ A los integrantes del primer piso del INIFTA de los que recibí valiosos consejos y con quienes compartí numerosas horas de trabajo.

⇒ A las autoridades del INIFTA, por haber accedido a que realizara mi tarea en esa institución.

⇒ Al personal científico, técnico y administrativo del INIFTA.

⇒ A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por las becas otorgadas y a la UNLP por los cargos de mayor dedicación.

⇒ A mi hijo Esteban, por las horas de trabajo compartidas, por su importante ayuda en el uso de diversos programas de computación, su valioso aporte en la traducción de algunos textos del inglés, y su participación en la diagramación y diseño de esta tesis.

⇒ A toda mi familia por su colaboración, especialmente a Horacio por su confianza y permanente ayuda y a Esteban, Matías e Inesita por su comprensión, paciencia y enorme cariño.

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
PROPIEDADES QUÍMICAS DEL MOLIBDENO	3
IMPORTANCIA DEL MOLIBDENO EN SISTEMAS BIOLÓGICOS	6
PARTE 1 ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS	
INTRODUCCIÓN	8
Propiedades fotoquímicas de oxocomplejos diméricos de Mo	9
Objetivo y elección de los sistemas a estudiar	10
MÉTODOS EXPERIMENTALES	12
Método de Flash Fotólisis	13
Introducción	13
Detalles de un equipo convencional	16
Características del Equipo empleado	17
Análisis cinético a partir de los resultados experimentales	18
Fotólisis estacionaria	20
Espectrofotometría UV-Visible	21
Cromatografía gaseosa	21
Preparación de la muestra	21
Calibración del cromatógrafo	23
CONDICIONES EXPERIMENTALES	26
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS	28
Síntesis del complejo $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	29
Caracterización del complejo $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	29
ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL	31
ESTUDIOS DE FLASH FOTÓLISIS EN PRESENCIA DE CLORURO COMO LIGANDO	36
Resultados Experimentales	37
Procesos observados luego de la irradiación	39
Proceso lento	41
Estudio de la dependencia de $k_{ob}$ con la concentración de protones y de ligando	43
Efecto de otras variables sobre la cinética de reacción	50
Efecto del oxígeno	50
Efecto de la concentración de $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	50

Efecto del agregado de Mo <sup>VI</sup>	51
Efecto de la fuerza iónica	52
Caracterización del intermediario	52
Análisis de los productos de reacción	55
Proceso rápido	57
Efecto de la concentración de Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	59
<b>ESTUDIOS DE FLASH FOTÓLISIS EN PRESENCIA DE BROMURO COMO LIGANDO</b>	60
<b>Resultados Experimentales</b>	61
Estudio de la dependencia de k <sub>ob</sub> con la concentración de protones y de bromuro	67
Efecto de otras variables sobre la cinética de reacción	72
Efecto del oxígeno	72
Efecto de la concentración de Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	72
Efecto de la fuerza iónica	73
Caracterización del intermediario de reacción	73
Análisis de los productos de reacción	76
<b>ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS. DISCUSIÓN</b>	78
Flash fotólisis de soluciones ácidas de Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> en presencia de Cl <sup>-</sup> en exceso	79
Introducción	79
Naturaleza de los intermediarios formados	83
Reacción rápida. Naturaleza del intermediario	87
Flash fotólisis de soluciones ácidas de Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> en presencia de Br <sup>-</sup> en exceso	90
Introducción	90
Naturaleza de los intermediarios formados	94
Dependencia de k <sub>ob</sub> con la fuerza iónica	96
Otros procesos observados	98
<b>EFFECTO DEL LIGANDO EN LAS REACCIONES DE FLASH FOTÓLISIS DE Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-x</sub>L<sub>x</sub> . ASPECTOS TEÓRICOS.</b>	99
Introducción	100
Metodología empleada	100
Resultados y discusión	103
Aplicación del método HMO a Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6-x</sub> L <sub>x</sub>	103
Aplicación del método HMO a Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8-x</sub> L <sub>x</sub>	107



PARTE 2 EFECTO CATALÍTICO DEL $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ EN LA OXIDACIÓN DE HALUROS POR CLORATO EN MEDIO ACIDO	109
INTRODUCCIÓN	110
OXIDACIÓN DE BROMURO POR CLORATO EN MEDIO ÁCIDO	113
Ensayos preliminares	114
Efecto de diferentes gases sobre la reacción en estudio	116
Caracterización de la mezcla de reacción	118
Caracterización de los productos de reacción	119
Estudio del efecto del $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ sobre la oxidación de bromuro por clorato en medio ácido	120
Análisis cinético de los resultados experimentales	123
Efecto de la concentración de bromuro	124
Efecto de la concentración de clorato	124
Efecto de la concentración de protones y de $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$	125
Análisis de la información experimental	126
Efecto de la temperatura sobre la cinética estudiada	128
OXIDACIÓN DE IODURO POR CLORATO EN MEDIO ÁCIDO	130
Introducción	131
Resultados experimentales	131
Efecto de la concentración de yoduro	135
Efecto de la concentración de clorato	136
Efecto de la concentración de protones y de $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$	137
Análisis de la información experimental	138
Efecto de la temperatura sobre la cinética estudiada	140
OXIDACIÓN DE HALUROS POR CLORATO EN MEDIO ÁCIDO CATALIZADA POR $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ . DISCUSIÓN	142
Introducción	143
Reacción catalizada	145
CONCLUSIONES	148
APÉNDICE	151
BIBLIOGRAFÍA	154

# INTRODUCCIÓN

La química y fotoquímica de los compuestos de coordinación de molibdeno en distintos estados de oxidación es un tema relevante y de importancia tanto desde el punto de vista básico como aplicado.

El molibdeno sirve de base para el diseño de catalizadores en fase homogénea y heterogénea y además es un elemento esencial para el funcionamiento de numerosos sistemas enzimáticos.

Si bien la química inorgánica del  $\text{Mo}^{\text{V}}$  ha sido ampliamente estudiada, la información cinética y fotoquímica asociada a estos sistemas no está suficientemente comprendida. En particular, en estudios fotoquímicos previos realizados sobre  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{L}_x^{n+}$  realizados en el INIFTA señalan que estas especies presentan foto-reactividad dual: transferencia de carga metal-ligando (LMCT) y fotolabilización del ligando. Procesos LMCT han sido observados en compuestos de coordinación de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  con porfirinas y ftalocianinas como ligandos. También ha sido observada la foto-reducción de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  a  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  en complejos macrocíclicos de este elemento.

Un capítulo aparte está asociado con la capacidad catalítica de compuestos de molibdeno en sistemas homogéneos y heterogéneos. La participación de estos compuestos en procesos de transferencia electrónica y la interacción con distintos sustratos están relacionadas con algunas propiedades químicas como la facilidad de interconversión de sus diversos estados de oxidación y la posibilidad de cambios en el número de coordinación.

El interés puesto en los procesos de transferencia de carga en los complejos de molibdeno se debe al hecho de que es un elemento traza esencial que participa en numerosas reacciones enzimáticas de óxido-reducción. Muchas investigaciones llevadas a cabo han tenido como objetivo comprender los mecanismos de las reacciones en las que interviene el molibdeno y relacionarlas con la función que cumple en la acción de diversas enzimas. El estudio de compuestos de coordinación de molibdeno en distintos

estados de oxidación aporta información sobre su potencial como catalizadores y fotocatalizadores en distintos procesos.

El objetivo de este trabajo de tesis ha sido el estudio de las propiedades fotoquímicas de compuestos de coordinación de  $\text{Mo}^V$  en presencia de haluros y aportar una mayor información sobre las propiedades catalíticas de estos compuestos en sistemas homogéneos.

En consecuencia, los estudios realizados se presentan en dos partes principales. La primera de ellas está referida al estudio fotoquímico de compuestos  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{L}_x^{n+}$  (con  $\text{L} = \text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ ). La segunda parte se refiere a la capacidad de estos complejos para catalizar procesos redox en soluciones acuosas.

A continuación se incluye una breve descripción de las propiedades químicas de este elemento y de sus implicancias en sistemas biológicos.

## Propiedades químicas del molibdeno

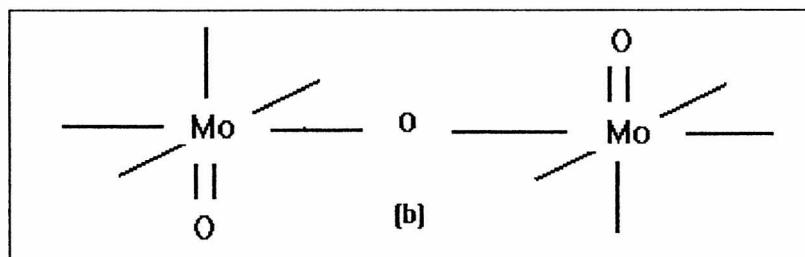
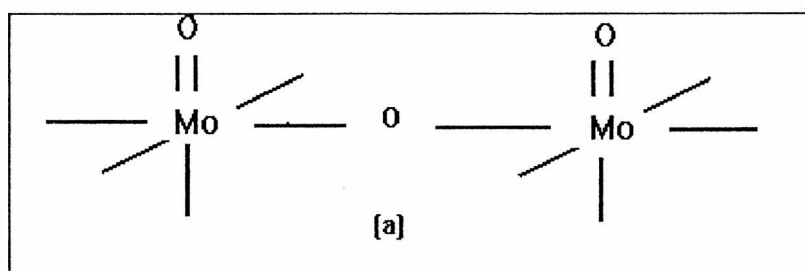
El molibdeno pertenece al grupo 6, su configuración electrónica es  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^6$ , con los electrones del orbital 4d más externo fácilmente ionizables. El Mo puede así presentar todos los estados de oxidación que van desde  $\text{Mo}^0$  hasta  $\text{Mo}^{VI}$ , siendo los estados de oxidación superiores,  $\text{Mo}^V$  y  $\text{Mo}^{VI}$  los más significativos. Un comportamiento característico del molibdeno es su tendencia a formar complejos de número de coordinación superiores a 6 (principalmente 8) lo que se ha atribuido a su gran radio iónico.

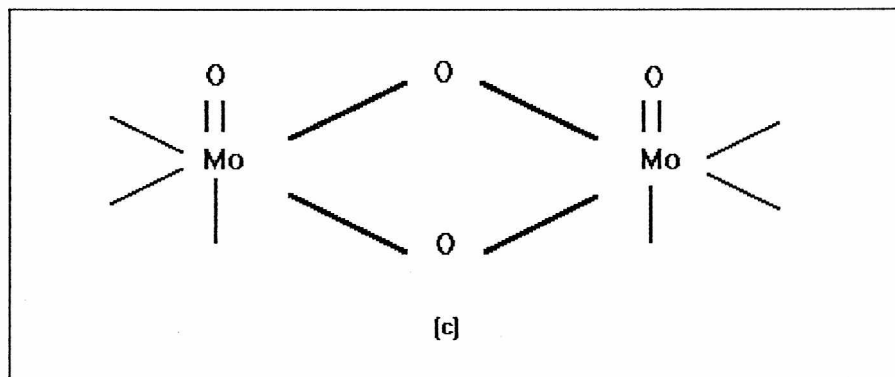
Como se sabe, los metales de transición en estados de oxidación elevados tienden a formar en medio acuoso oxocomplejos sencillos y polinucleares. La química en medio acuoso del  $\text{Mo}^{VI}$  está presidida por la formación de iones  $\text{MoO}_4^{2-}$ , sus derivados y grupos  $\text{MoO}_6$  en los poliácidos. El  $\text{Mo}^{VI}$  tiene la configuración  $d^0$ , es

incolore y no da espectro de EPR. El potencial de reducción aparente del par  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}/\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_5^{2-}$  en  $\text{HCl}$  6 M se estima que es de +0.65 V.

El  $\text{Mo}^{\text{V}}$  es un sistema  $d^1$ , y por lo tanto paramagnético. En especies monoméricas puede ser fácilmente detectado por EPR. Se pueden obtener una variada cantidad de oxocompuestos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  mononucleares por reducción de molibdatos en medio ácido, por vía química o electroquímica, dependiendo del pH y de los iones presentes. Ejemplos de este tipo de compuestos son los iones  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  y  $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ .

De manera similar a los complejos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  los de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  tienden a dimerizarse en medio acuoso. Tal como puede observarse en la siguiente figura los oxo complejos dimeros de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  pueden ser de dos tipos principales: monopunteados en sus formas cis (a) y trans (b) y bipunteados en la forma cis (c).





La primera estructura de complejos diméricos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  di- $\mu$ -oxo puenteados fue reportada por Cotton y Morehouse en 1965 y corresponde al ion  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$  en la sal  $\text{Ba}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Estructuralmente consiste en dos octaedros distorsionados  $\text{MoO}_6$  que comparten una arista O-O. La distancia obtenida para el enlace Mo-Mo sugiere una unión directa entre estos átomos y los autores antes mencionados proponen un orden de enlace igual a 1 para dicha unión. El doble puente  $\text{Mo}_2\text{O}_2$  es no planar, el centro de la línea que une los dos puentes O cae sobre un eje de simetría  $\text{C}_2$  a 0.23 Å desde el centro de la línea Mo-Mo, también sobre el eje  $\text{C}_2$ . En estos complejos cada átomo de molibdeno tiene unido un grupo oxo terminal.

Estos complejos diméricos son esencialmente diamagnéticos en estado sólido. Sin embargo, pueden disociarse en pequeña extensión (a lo sumo un 10 %) en medio acuoso.

En soluciones acuosas, se conocen complejos diméricos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  con diversos ligandos además de oxalato ya mencionado, cisteína, EDTA<sup>(4)</sup>, tiocianato<sup>(5)</sup>, etc.

También existen compuestos bipuenteados con azufre y puenteados simultáneamente por O y S.

Bibliografía general sobre los temas anteriormente tratados corresponden a las referencias (1), (2) y (3).

## **Importancia del molibdeno en sistemas biológicos.**

El molibdeno es el único metal de la segunda serie de transición considerado esencial para los seres vivos. Se encuentra presente en prácticamente todas las formas de vida y participa en diversos procesos metabólicos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que aún cuando el molibdeno no es uno de los más abundantes en la corteza terrestre, su concentración en el agua de mar es bastante mayor que la de los otros metales de transición.

Algunos sistemas enzimáticos que contienen molibdeno corresponden a las siguientes enzimas: nitrogenasa, aldehído oxidasas, nitrato reductasas, sulfito oxidasa, xantina oxidasa y formato dehidrogenasa, entre los más representativos.

La característica común que presentan las reacciones catalizadas por estas enzimas es la transferencia de electrones desde o hacia el sustrato y además que en varias de ellas se transfieren grupos oxo. Por lo tanto cabe considerar la necesidad de que el metal que forma parte de estos sistemas enzimáticos presente la posibilidad de formar complejos en distintos estados de oxidación y de formar oxo y sulfo iones. El molibdeno resulta el elemento adecuado para participar en estas reacciones, siendo de relevancia los complejos en los que los estados de oxidación de este metal van desde Mo(III) a Mo(VI). Además debemos tener en cuenta que los enlaces Mo-OH se forman y rompen con relativa facilidad, lo que permite la transferencia rápida tanto de grupos OH como de grupos O. Otro aspecto interesante es la notable facilidad que presenta este elemento para variar sus índices de coordinación entre cuatro y seis.

La bibliografía correspondiente a las referencias (6), (7), (8), (9), (10) y (11) se refiere a los temas tratados antes.

PARTE 1  
ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS



## INTRODUCCIÓN

## Propiedades fotoquímicas de oxocomplejos diméricos de Mo(V)

En los últimos años ha crecido el interés en el estudio de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de compuestos de coordinación de molibdeno. Se han estudiado diversas reacciones fotoquímicas de transferencia de carga<sup>(12)(13)(14)(15)(16)(17)</sup>. Se pueden mencionar las reacciones de dímeros de molibdeno con uniones metal-metal<sup>(18)(19)</sup>, reacciones de polimolibdato<sup>(20)</sup>, de cianocomplejos de Mo(IV) y Mo(V) y tiocianatos complejos de Mo(III)<sup>(17)</sup>.

En nuestro laboratorio, desde hace algún tiempo, se ha encausado el estudio sistemático de reacciones fotoinducidas de compuestos de coordinación de Mo<sup>(V)</sup> en soluciones ácidas acuosas y no acuosas<sup>(13)(15)(16)</sup>.

Al irradiar  $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 250 y 300 nm se observa foto-reactividad dual: fotolabilización y fotooxidación de ligando como una consecuencia de la población de diferentes estados excitados por irradiación de luz UV.

La fotolabilización induce la formación de un intermediario  $\mu$ -oxo dímero monopunteado  $\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  en equilibrio con la base conjugada  $\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{3+}$ . Esta última se desproporciona en una especie monomérica de Mo<sup>IV</sup>, muy reactiva, y Mo<sup>VI</sup>. Finalmente el compuesto de Mo<sup>IV</sup> por reducción de una molécula de agua da Mo<sup>VI</sup> e H<sub>2</sub> como productos finales<sup>(13)</sup>.

Los estudios de flash fotólisis de soluciones acuosas ácidas de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  en presencia de tiocianato en exceso indican que por irradiación en el intervalo de 250 - 340 nm se induce la formación de especies diméricas monopunteadas:  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_7^{3+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  entre las que se establece un

equilibrio antes de observar un decaimiento que corresponde a una cinética de primer orden. En este sistema el comportamiento observado también puede atribuirse al intermediario  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  cuyo decaimiento conduce a los mismos productos de reacción ya mencionados con anterioridad <sup>(15)</sup>.

## Objetivo y elección de los sistemas a estudiar

Los resultados previos, interesantes tanto desde el punto de vista químico como fotoquímico, nos llevaron a estudiar la fotoquímica de otros complejos monodentados. Estos estudios incluyen además el análisis de las propiedades electrónicas de estos compuestos con el fin de establecer las relaciones entre ellas y el comportamiento cinético observado.

El objetivo de la primera parte del presente trabajo es el estudio fotoquímico del complejo di- $\mu$ -oxo bis(oxo molibdato (V)) en presencia de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  con el fin investigar el efecto de la naturaleza de los ligandos sobre la reactividad de los intermediarios que presentan el grupo  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  y sobre su espectro de absorción.

A continuación se describe el contenido de esta primera parte de la tesis:

- métodos experimentales.
- condiciones experimentales
- síntesis y caracterización de reactivos
- análisis de la información experimental
- resultados experimentales para el sistema en presencia de cloruro como ligando
- resultados experimentales para el sistema en presencia de bromuro como ligando

- discusión de los resultados obtenidos en los estudios fotoquímicos.
- además, esta primera parte se complementa con el estudio mecánico-cuántico molecular semiempírico sobre los compuestos  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}^{n\pm}$  y sus derivados monopuentes con el fin de correlacionar los resultados fotoquímicos con las propiedades electrónicas de estos complejos.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se describirá a continuación en detalle el método de **flash fotólisis** porque a partir de él se obtuvo la mayor parte de los resultados experimentales que corresponden a esta parte del trabajo. Se hace referencia además a otros métodos empleados para obtener resultados complementarios.

## MÉTODO DE FLASH FOTÓLISIS

### Introducción

El método de **flash fotólisis**, desarrollado por R. G. W. Morrish y G. Porter en 1948, es utilizado para la iniciación y el estudio de procesos fotoquímicos primarios.

Los estudios fotoquímicos resultan de gran importancia ya que han permitido estudiar numerosas reacciones químicas, sus mecanismos y la naturaleza de los intermediarios involucrados. Además su aplicación al estudio de reacciones rápidas se basa en el hecho de que se cumplen las siguientes condiciones experimentales:

- La reacción se inicia en un tiempo más corto que el tiempo total de reacción. Esto permite asegurar la homogeneidad de la reacción en todo el volumen donde transcurre la misma.
- El proceso estudiado está asociado con un cambio en alguna propiedad física que pueda ser medida. El análisis de estos resultados permitirá obtener información sobre la cinética del proceso en estudio.

Cuando una molécula absorbe luz, se originan especies en estados electrónicos excitados. Estas especies pueden sufrir una transformación química permanente o volver al estado fundamental del cual partieron por vía radiativa o no radiativa. Los procesos de decaimiento cubren un amplio rango de tiempos desde los picosegundos (para relajación vibracional en solución), nanosegundos (para procesos radiativos entre estados de igual multiplicidad), microsegundos (para procesos radiativos entre estados de distinta multiplicidad) y eventualmente segundos (para algunos radicales y especies químicas de vida larga).

El método de flash fotólisis consiste en someter el material en estudio a un corto e intenso flash de luz con lo que se forma una relativamente alta concentración de moléculas excitadas y/o radicales libres. Las especies transientes formadas son detectadas por espectroscopía de absorción o de emisión. En la práctica resulta sumamente efectivo para estudiar el comportamiento de transientes en sistemas químicos y biológicos.

La información referida a los intermediarios formados por la irradiación puede ser estudiada de dos formas diferentes:

- Registrar un espectro de absorción completo del o los intermediarios a un tiempo preseleccionado después de la fotólisis (**flash spectroscopy**).

- Determinar, a una longitud de onda seleccionada, los cambios de absorción en el tiempo para las especies transientes originadas por el flash (**espectroscopía cinética**).

Las resoluciones temporales están limitadas por la duración del flash, que es usualmente de pocos microsegundos en el caso de lámparas de plasma y de nanosegundos y picosegundos en el caso de láseres pulsados.

La intensidad del flash debe ser suficiente para producir un cambio detectable en la composición química del sistema en estudio pero de muy corta duración comparado con el tiempo de las reacciones a estudiar.

La absorción de energías tan grandes del flash en un corto período de tiempo puede producir un aumento importante de la temperatura del sistema. Esto es debido a la alta producción de intermediarios en un corto tiempo, liberándose una cantidad considerable de calor. Excepto cuando la reacción es muy lenta, el cambio ocurre casi en forma adiabática y el calor liberado en la formación de intermediarios produce un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción, esto puede ocasionar la descomposición térmica de reactivos y productos a menos que se disipe la energía térmica generada. El aumento de temperatura puede afectar diferentes parámetros del sistema reaccionante tales como constantes de velocidad de las distintas etapas, composición de la mezcla de reacción, concentración, coeficiente de conductividad

térmica, etc. El agregado de grandes cantidades de gases que no absorben luz en la región de interés para estudios en fase gaseosa, o la presencia del solvente en soluciones líquidas modera el aumento de la temperatura ya que aumentan la capacidad térmica del sistema.

En cuanto a los límites de sensibilidad, están determinados por propiedades inherentes a la absorción del sistema en estudio y de las especies transientes formadas, la intensidad del flash y las características del sistema óptico y de detección.

En el caso de estudios en solución, los sistemas presentan varios reactivos por eso es necesario realizar la fotólisis selectiva de las mezclas de reacción. Esto puede lograrse cambiando la longitud de onda de excitación o usando filtros adecuados.

El método de flash fotólisis presenta las siguientes ventajas:

- Puede ser aplicado a gases, líquidos (soluciones) y sólidos en un amplio rango de temperaturas y concentración de la muestra, rango espectral, en presencia o ausencia de oxígeno y otras especies desactivantes.
- La alta sensibilidad de este método permite el estudio de muy pequeñas concentraciones de intermediarios usando muestras muy diluídas.
- Pueden caracterizarse los intermediarios de reacción a partir del espectro obtenido asignando las bandas correspondientes.

Las limitaciones que presenta este método son:

- Debe evitarse la presencia de partículas dispersantes. La absorbancia de la solución debe ser ajustada de manera de tratar de optimizar la intensidad de la señal observada.
- Resulta muy difícil estudiar intermediarios que poseen bajos coeficientes de extinción molar o cuyo rendimiento cuántico de formación sea muy bajo.
- Puede resultar dificultoso el análisis de espectros complejos cuando presentan superposición de bandas de varios intermediarios.



## Detalles de un equipo convencional de flash fotólisis

Los estudios de flash fotólisis realizados en el presente trabajo corresponden a espectroscopía cinética.

Un equipo de flash fotólisis convencional utilizado para estos estudios consta de tres partes principales:

**(1) Un arreglo experimental para producir un corto pulso de luz de muy alta intensidad.** Esto se consigue mediante la descarga de un banco de capacitores sobre una lámpara de flash. Estas lámparas consisten en un tubo de cuarzo lleno de una moderada presión de un gas noble. Las energías de descarga están dentro del intervalo 50 - 2000 J. La duración del pulso de luz generado es del orden de 1 - 80  $\mu$ s, definiéndose duración del flash como el tiempo durante el cual la intensidad de la luz supera la mitad del valor máximo. Para tiempos de excitación menores se requieren fuentes láseres.

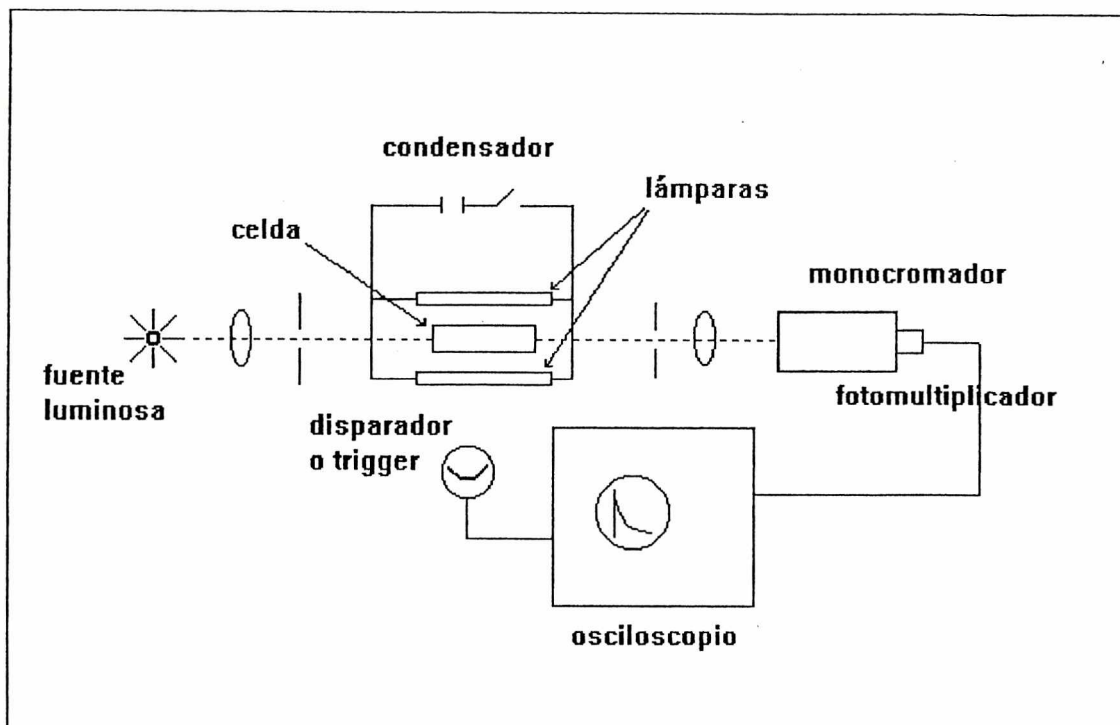
La luz emitida por las lámparas consiste en un continuo sobre el cual se han superpuestos las líneas espectrales del gas noble con el que se ha rellenado el tubo. La irradiación de la lámpara debe ser reproducible de flash a flash tanto en rendimiento espectral como en intensidad durante su vida útil. Las características de las lámparas de flash fotólisis son críticas para determinar la resolución temporal y la sensibilidad.

Es importante considerar que la fuente ideal de flash es aquella que combina alta intensidad de luz y corta duración del flash. En la práctica al incrementar la energía del flash se incrementa la duración del mismo, por lo tanto es necesario balancear estos dos factores.

**(2) Un reactor** compuesto básicamente por la celda de reacción generalmente termostatazada y que presenta además la posibilidad de uso de filtros. El material con que se construye la celda puede ser vidrio o cuarzo dependiendo de las longitudes de onda de la luz de excitación y de análisis.

**(3) Un sistema para la detección de las especies transientes,** el método adoptado en general es la espectroscopía de absorción.

Un esquema del equipo, con los componentes básicos que lo constituyen se muestra en la **Figura 1.1**



**Figura. 1.1** Esquema del arreglo experimental utilizado en estudios de espectroscopía cinética.

En un sistema como el descrito en la **Figura 1.1** la fotólisis tiene lugar en una celda de reacción que es irradiada por una o más lámparas de flash. La luz de análisis proveniente de una fuente luminosa elegida adecuadamente atraviesa las ventanas de la celda, pasa por un monocromador y luego es detectada por un fotomultiplicador. Los cambios en la intensidad de luz transmitida debidos a la absorción de especies transientes son registrados en un osciloscopio.

## Características del equipo empleado

El equipo de flash fotólisis utilizado en este trabajo es un aparato convencional Xenon Co., Modelo 720 C, cuya óptica y electrónica fueron modificadas a fin de aumentar la sensibilidad de detección<sup>(21)</sup>.

Consta de dos lámparas de flash convencionales, Xenon Co. FP-5-100C, ubicadas a cada lado de la celda de reacción, cuyo disparo se sincroniza con el del osciloscopio. El intervalo de emisión de las lámparas es de 250 - 600 nm con un máximo a 400 nm.

Para los estudios que se describen en este trabajo se empleó una lámpara de análisis de tungsteno-halógeno (Riluma PN240. 24V. 240W), con un intervalo de emisión de 340 - 650 nm. La alimentación de esta lámpara se realiza a través de acumuladores de plomo.

La luz de análisis fue convenientemente colimada y enfocada sobre la celda de reacción, ubicada entre las lámparas de flash. La celda consiste en un reactor cilíndrico de cuarzo con una camisa concéntrica para la termostatación por circulación de agua o para el uso de filtros. Las ventanas de cuarzo son paralelas y su diámetro interno es de 1 cm. En este trabajo de tesis se utilizaron dos celdas de similares características pero de diferente camino óptico ( 10 cm y 20 cm).

La imagen de salida se proyecta sobre la rendija de un monocromador Bausch & Lomb . La detección de la señal luminosa se produce mediante un fotomultiplicador RCA 1P28, alimentado mediante un divisor de tensión resistivo-capacitivo. El circuito de baja ganancia permite obtener una relación señal-ruido altamente favorable.

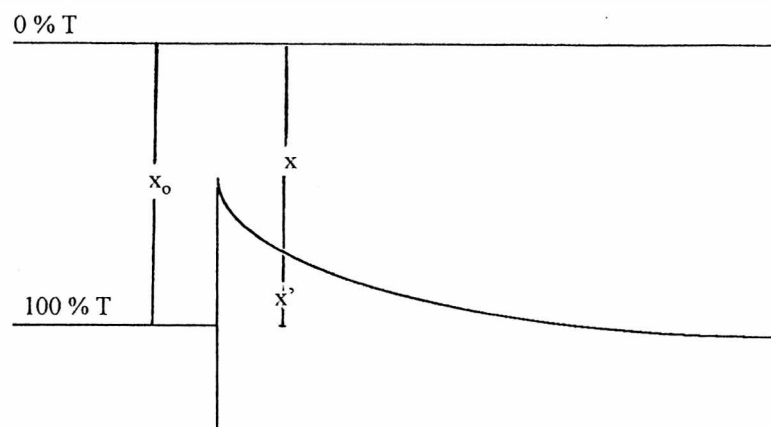
La señal anódica del fotomultiplicador se envía a la entrada diferencial de un osciloscopio LEADER LBO-5825 luego de pasar por un comparador diferencial que ajusta a 1 Voltio el 100% de transmitancia. Las trazas obtenidas en el osciloscopio son graficadas por un registrador XY OMNIGRAPHIC 2000 Houston Instruments y luego digitalizadas utilizando una Placa Genius conectada a una PC. El software utilizado fue desarrollado en el INIFTA.

## **Análisis cinético a partir de los resultados experimentales**

El estudio de las especies transientes formadas por efecto del flash debe realizarse a longitudes de onda donde la interferencia de otras especies que absorben (reactivos y productos de reacción).

Al analizar los resultados experimentales deberá asegurarse que se trata del decaimiento de una misma especie en todo el intervalo de longitudes de onda de análisis. Esto puede verificarse si la cinética es la misma para todas las longitudes de onda donde se estudia el proceso.

Las trazas que se obtienen en el osciloscopio, por ejemplo para el decaimiento de un intermediario, tienen la forma que se observa en la **Figura 1.2**



**Figura 1.2:** Esquema de una traza obtenida en un experimento de flash fotólisis, en la que se observa el decaimiento de un transiente.

Como el transiente absorbe sólo una pequeña fracción de luz, es necesario amplificar la ganancia del osciloscopio, en cuyo caso la traza correspondiente al 0 % de transmitancia no aparecerá en la pantalla del osciloscopio.

Siendo la respuesta del osciloscopio (notada con  $x$  en el esquema de la **Figura 1.2**) proporcional a la intensidad luminosa, pueden escribirse las siguientes relaciones :

$$I_0 = k x_0 \quad (1)$$

$$I = k x \quad (2)$$

La constante  $k$  depende de la sensibilidad del detector. Combinando las ecuaciones anteriores puede escribirse:

$$A = \log(I_0/I) = \log(x_0/x) = \epsilon_\lambda c_t l \quad (3)$$

siendo  $\epsilon_\lambda$  el coeficiente de extinción molar del transiente,  $c_t$  su concentración molar y  $l$  la longitud de la celda de reacción en cm. Esta expresión corresponde a la ley de Lambert-Beer.

La determinación de las concentraciones ya sea relativas o absolutas depende de que se satisfagan las siguientes condiciones:

- que la respuesta del osciloscopio sea proporcional a la intensidad luminosa.
- que el tiempo de respuesta de los circuitos de detección sea menor que el correspondiente a la reacción más rápida.
- que se cumpla la ley de Lambert-Beer.

En el osciloscopio, la amplitud de la señal ( $x$ ) está dada en unidades de voltaje. Con el fin de convertir estos valores a absorbancia o transmitancia por ciento, se ajusta a 1 Voltio el 100 % de transmitancia de la luz de monitoreo utilizando un comparador diferencial ad-hoc.

Como la línea correspondiente a 0% de transmitancia no se registra en el osciloscopio, para cada intervalo de tiempo no se miden las amplitudes  $x$  sino las que fueron marcadas en la **Figura 1.2** con el símbolo  $x'$ , siendo en cada caso  $x' = x_0 - x$ .

Teniendo ésto en cuenta y sabiendo que  $x_0 = 1000$  mV y que  $x'$  está dado en mV, la expresión (3) puede escribirse como:

$$A = \log (x_0/(x_0 - x')) = \log (1000 / 1000 - x') = \epsilon_{\lambda} c_t \ell \quad (4)$$

A partir de los valores de absorbancia obtenidos se analiza la cinética del proceso.

## OTROS PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS

### FOTÓLISIS ESTACIONARIA

Con el fin de acumular una cantidad de productos de reacción detectable por las técnicas de análisis luego mencionadas, se realizaron estudios de fotólisis estacionaria con distintas lámparas. En algunos estudios se usó una lámpara de mercurio (HBO 100 W/2 Osram). Cuando fue necesario irradiar la muestra seleccionando el rango espectral entre 250 a 340 nm se utilizó un filtro constituido por  $\text{CoSO}_4 - \text{NiSO}_4^{(22)}$ . En otros

estudios se usó una lámpara Rayonet Photochemical Reactor Lamp, de longitud de onda de emisión 300 nm.

Se usaron celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. Para la detección de productos gaseosos se emplearon celdas diseñadas especialmente cuyo diseño se describe oportunamente.

## **ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE**

Con el fin de caracterizar productos y reactivos y para determinar la concentración de las soluciones de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  se realizaron estudios espectrofotométricos. Los equipos usados fueron Espectrofotómetro Carl Zeiss, modelo PMQ3 UV-Visible (C. Zeiss, Alemania) y espectrofotómetro Cary 3 UV-Visible (Varian, Australia). Para todas las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

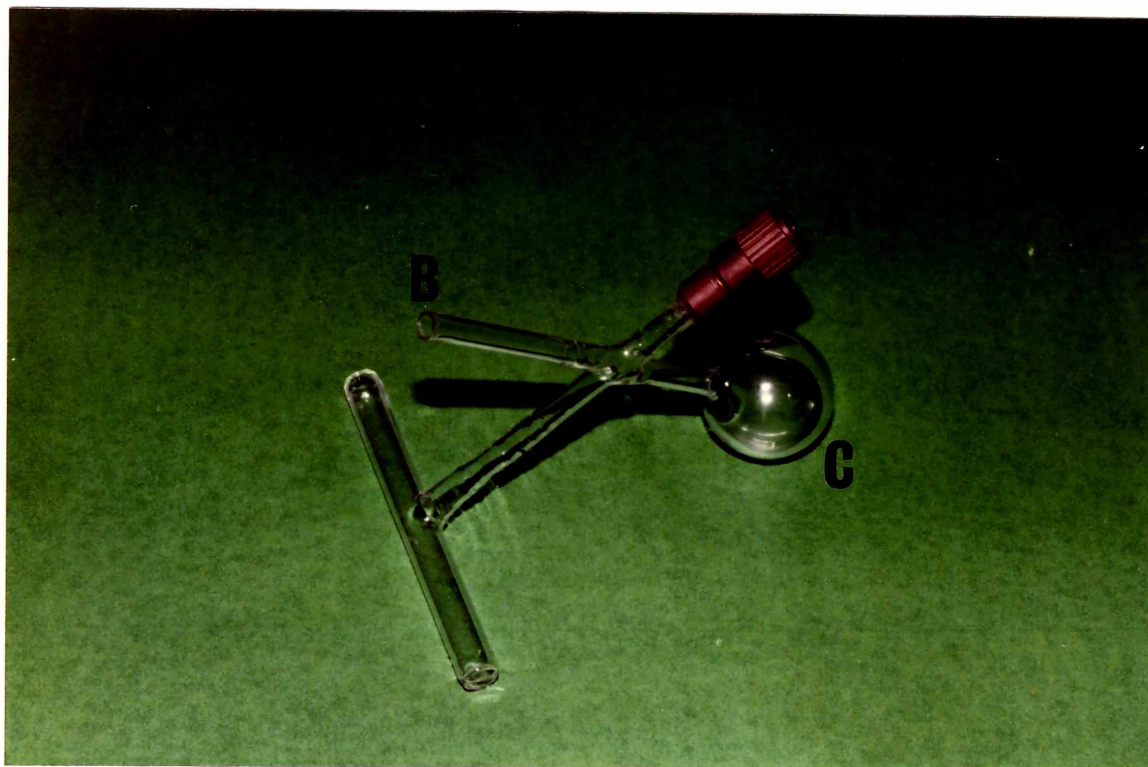
## **CROMATOGRAFÍA GASEOSA**

La determinación de productos gaseosos se realizó usando un cromatógrafo Varian Aerograph modelo 1732 para análisis de trazas gaseosas con detectores de ionización de helio. Este instrumento permite el análisis de hidrógeno en concentraciones de 10 ppb. El gas transportador utilizado fue helio.

## **Preparación de la muestra**

La preparación de la muestra utilizada para el análisis de productos gaseosos fue realizada cuidadosamente. La solución ácida de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia del ligando en estudio ( $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ ) se coloca en una celda cilíndrica de cuarzo de 10 cm de camino óptico. En la siguiente fotografía pueden observarse algunos detalles de la celda utilizada

en los experimentos de fotólisis estacionaria realizados con la finalidad de determinar los productos de reacción

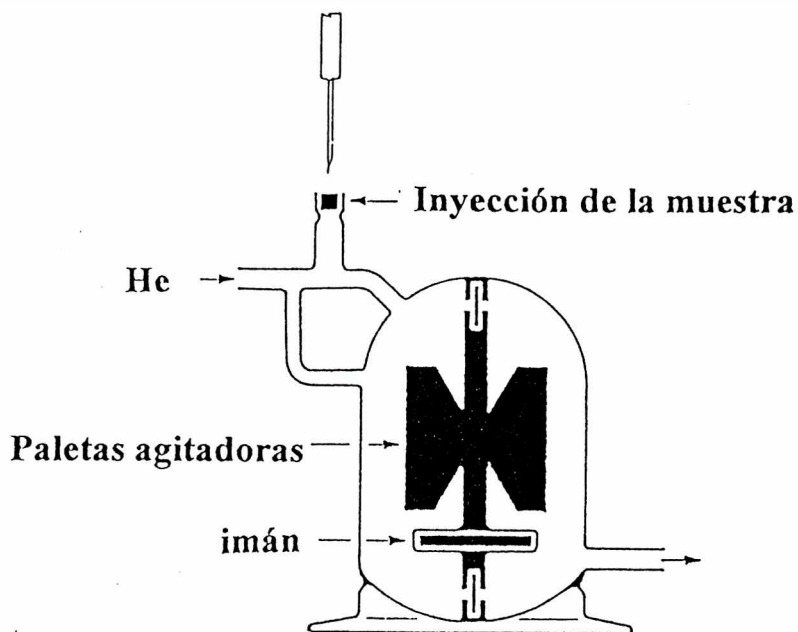


Uno de los extremos (A) se cierra colocando un septum a través del cual se tomará la muestra gaseosa por medio de una jeringa. Para eliminar completamente el aire del sistema antes de realizar la fotólisis se repitió varias veces el procedimiento que se describe a continuación. Se conecta la celda por el extremo abierto (B) a una línea de vacío, la muestra colocada en el pequeño balón (C) se congeló sumergiéndola en un baño preparado con etanol y nieve carbónica. Se practicó vacío para desgasar el sistema y luego se fundió la muestra para eliminar el aire disuelto.

Una vez comprobada la eliminación de aire, se equilibró el sistema con helio a una atmósfera de presión. La celda finalmente se cerró a la llama por el extremo (B). La muestra así preparada se fotolizó utilizando una lámpara de mercurio durante aproximadamente seis horas.

## Calibración del cromatógrafo

Para la determinación de  $H_2$  en la fase gaseosa se calibra el cromatógrafo con una muestra de este gas de concentración conocida. Con la finalidad de realizar la calibración se utiliza un frasco de dilución exponencial cuyo esquema se presenta en la Figura 1.3:



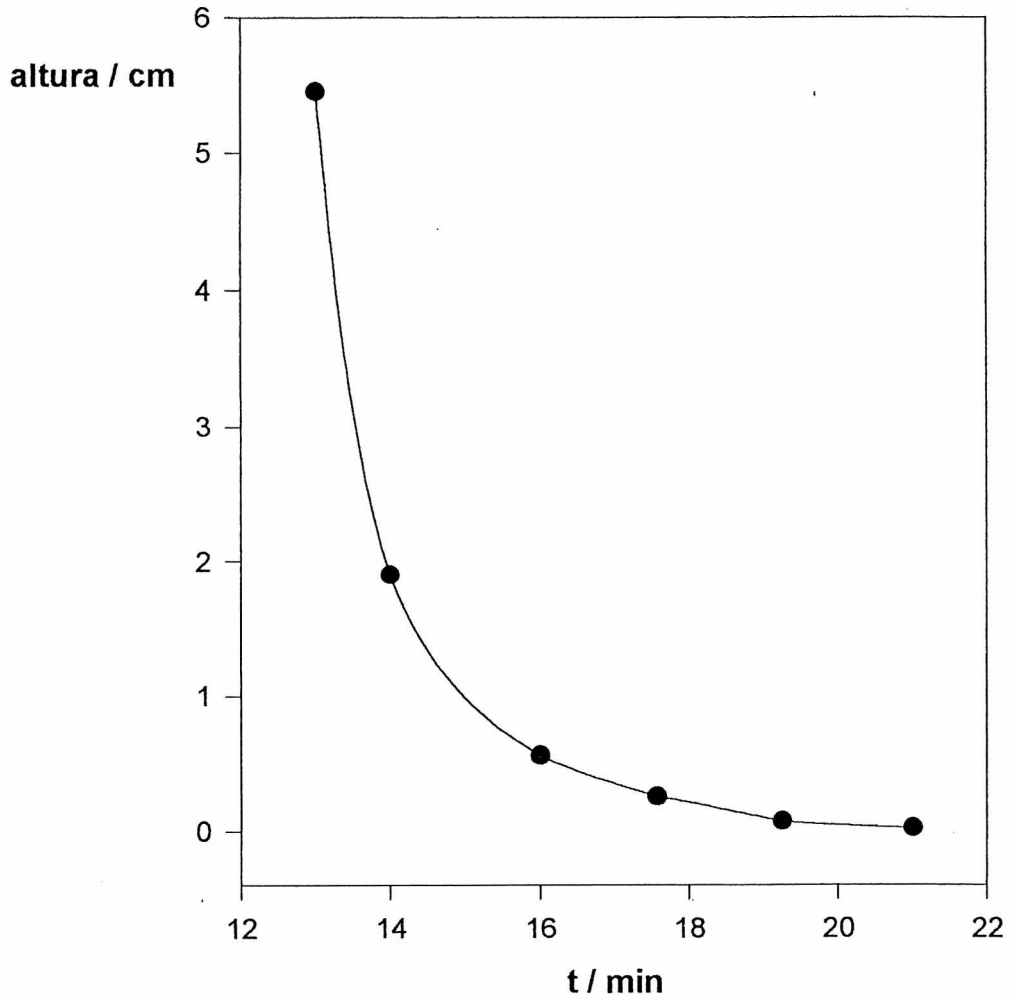
**Figura 1.3:** Frasco de dilución exponencial.

Este dispositivo se conecta al cromatógrafo y al tubo de He. Por el septum ubicado en la parte superior se agrega un volumen conocido de  $H_2$  a partir del cual se determina la concentración inicial de  $H_2$ .

Se inyectan en el cromatógrafo muestras a diferentes tiempos registrándose picos cuya altura decrece exponencialmente con el tiempo. Este comportamiento puede observarse en la Figura 1.4, para una calibración realizada en nuestro laboratorio.



Se inyectan en el cromatógrafo muestras a diferentes tiempos registrándose picos cuya altura decrece exponencialmente con el tiempo este comportamiento puede observarse en la **Figura 1.4**, para una calibración realizada en nuestro laboratorio.



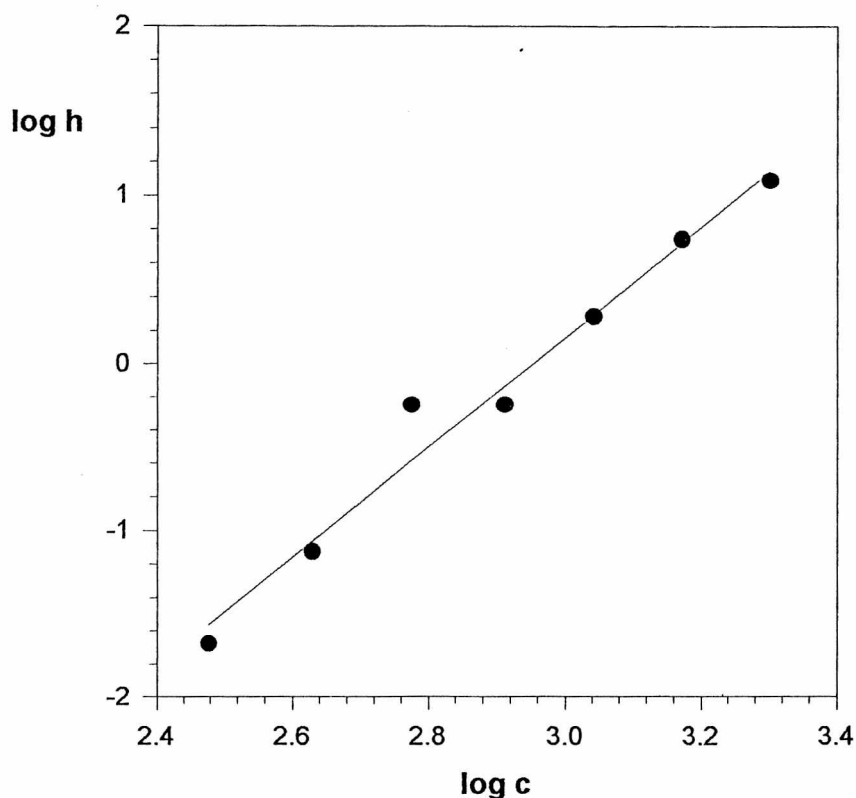
**Figura 1.4:** Altura de las señales obtenidas para inyecciones realizadas a distintos tiempos correspondientes a una calibración realizada en nuestro laboratorio.

La concentración de  $H_2$  correspondiente a cada señal ( $C$ ) puede calcularse conociendo el volumen del frasco ( $V$  / ml), el flujo de  $He$  ( $Q$  / ml  $min^{-1}$ ), el tiempo que ha transcurrido desde el agregado de  $H_2$  en el frasco ( $t$  / min) y la concentración inicial ( $C_0$ ) utilizando la siguiente expresión:

$$C = C_0 \exp [-(Q t / V)]$$

A partir de los datos obtenidos se grafica el logaritmo de la altura de los picos en función del logaritmo de la concentración correspondiente. Utilizando esta recta de calibración es posible determinar la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa en equilibrio con la solución que ha sido fotolizada.

A modo de ejemplo en la **Figura 1.5** se presenta la recta obtenida para una de las calibraciones realizadas con una muestra de hidrógeno.



**Figura 1.5:** Recta de calibración del cromatógrafo para la determinación cuantitativa de  $H_2$  usando un frasco de dilución exponencial.

Bibliografía general sobre los temas tratados en esta parte corresponden a las referencias (23), (24) y (25).

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las condiciones utilizadas en los experimentos fotoquímicos se detallan a continuación:

**Temperatura:** el intervalo de temperatura de trabajo fue 25 - 45 °C regulándose mediante el uso de termostatos.

**Fuerza iónica:** la fuerza iónica se ajustó con soluciones de perclorato de sodio en el intervalo 1 - 3 M. Se utilizó NaClO<sub>4</sub> p.a. de diversas fuentes : NaClO<sub>4</sub> anhidro Riedel de Haën, Fluka y NaClO<sub>4</sub> hidratado Merck. También se preparó NaClO<sub>4</sub> en el laboratorio a partir de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck p.a.) y HClO<sub>4</sub> concentrado.

**Concentración de complejo:** la concentración de Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup> varió entre 1×10<sup>-5</sup> y 1×10<sup>-4</sup> M. La concentración total de Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup> fue determinada antes de la adición del ligando por espectroscopía UV ( $\epsilon^{295} = 3546 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**Concentración de ligando:** la concentración total de ligando en las soluciones de trabajo varió entre 0,01 y 1,5 M. Las soluciones de cloruro de sodio y de bromuro de sodio se prepararon por pesada a partir del sólido seco ( NaCl p.a. Merck y NaBr p.a. Merck).

**Concentración de protones:** la concentración total de protones varió entre 0,01 y 1,5 M. Para ajustarla se utilizó ácido perclórico (HClO<sub>4</sub> p.a. Merck). En algunos ensayos realizados en presencia de cloruro, para altas concentraciones de ligando cloruro se utilizó ácido clorhídrico para ajustar la acidez (HCl p.a. Merck). La determinación de la concentración de protones se efectuó por métodos analíticos estándares.

**Burbujeo de gases:** cuando las soluciones fueron deaireadas se burbujearon con N<sub>2</sub> durante aproximadamente quince minutos, excepto cuando en la cinética del proceso se estudió el efecto de la presencia de algún otro gas.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE REACTIVOS

## SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

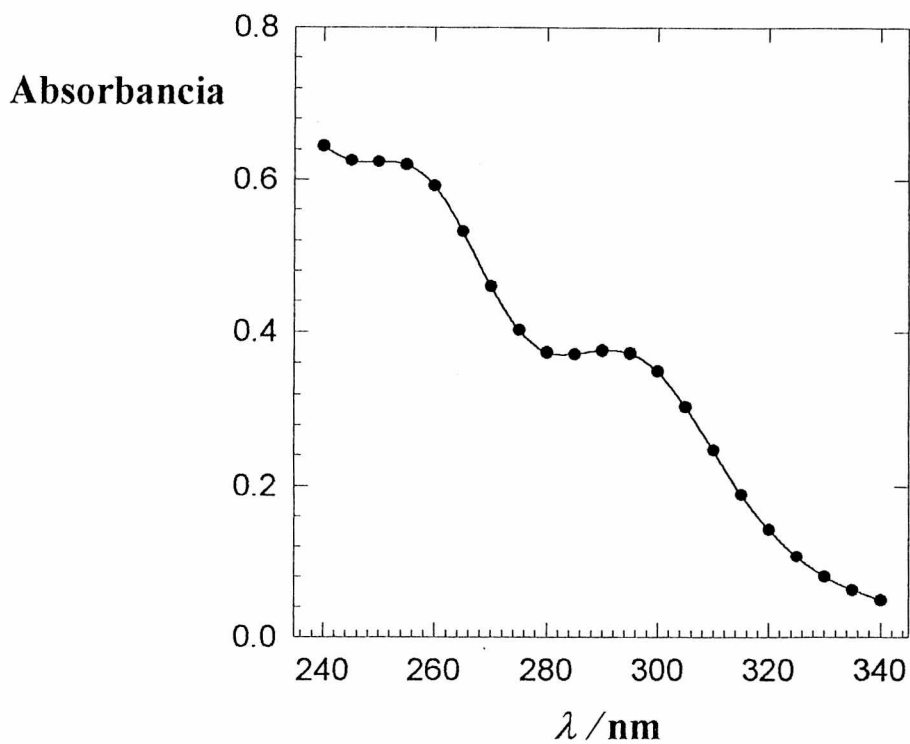
La síntesis del complejo dimérico de molibdeno(V) utilizado en los estudios se efectuó de acuerdo con la técnica descrita en la literatura<sup>(26)</sup>. Para ello a partir de una solución ácida de molibdato de sodio dihidratado se reduce el metal con mercurio. A la solución resultante filtrada se le agrega cloruro de amonio y se procede a reducir su volumen utilizando un equipo rotavapor trabajando entre 40 y 50 °C.

La siguiente etapa consiste en saturar la solución, que se mantiene enfriada sobre hielo, con vapores de HCl obteniéndose cristales verdes de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ . Los cristales se filtran, se lavan con HCl concentrado y frío y se secan en vacío.

La disolución del sólido en medio ácido (en el caso de nuestros experimentos se utiliza ácido perclórico) da lugar a una solución coloreada que contiene el ion  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Esta solución debe guardarse protegida de la luz, en atmósfera de  $\text{N}_2$  y en frío para evitar su descomposición.

## CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

La caracterización de la solución del oxo dímero de molibdeno se realiza por espectrofotometría. El espectro se registra en un intervalo de longitudes de onda entre 240 y 340 nm, observándose dos bandas con máximos en 265 y 295 nm respectivamente. Esto concuerda con los datos publicados en la literatura<sup>(26)</sup>. En la **Figura 1.6** se muestra el espectro de absorción de una solución de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .



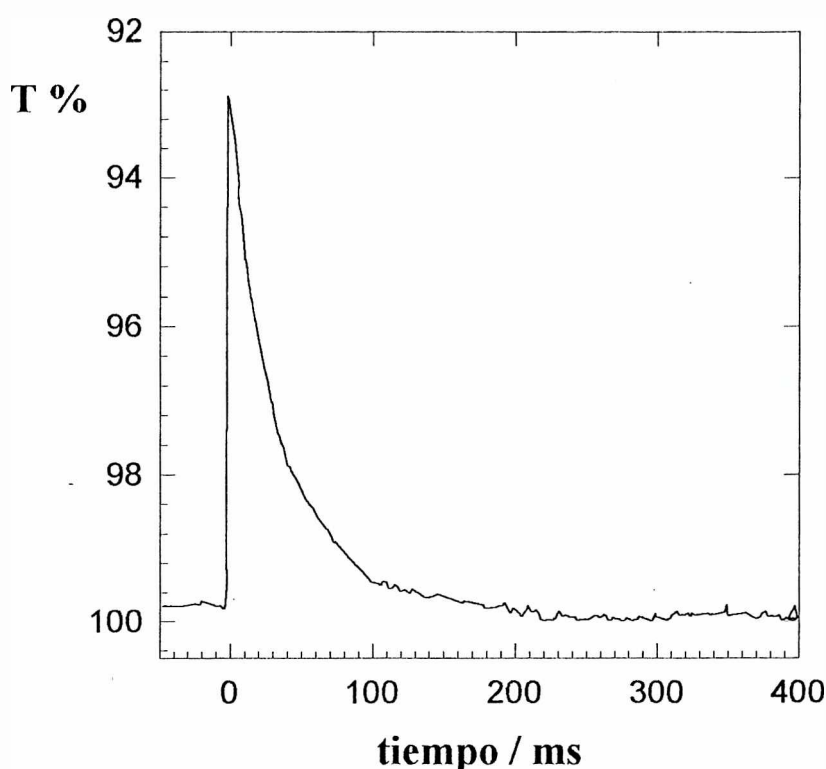
**Figura 1.6:** Espectro de una solución de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  de concentración aproximadamente  $1 \times 10^{-4}$  M preparada en ácido perclórico 1 M.

El espectro de absorción de esta solución no sólo es utilizado para caracterizar el producto de la síntesis sino también para determinar la concentración de la solución madre con la cual se preparan las soluciones de trabajo. Esto se realiza determinando la absorbancia a 295 nm, longitud de onda para la cual el valor del coeficiente de extinción molar es  $3546 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1(26)}$ .

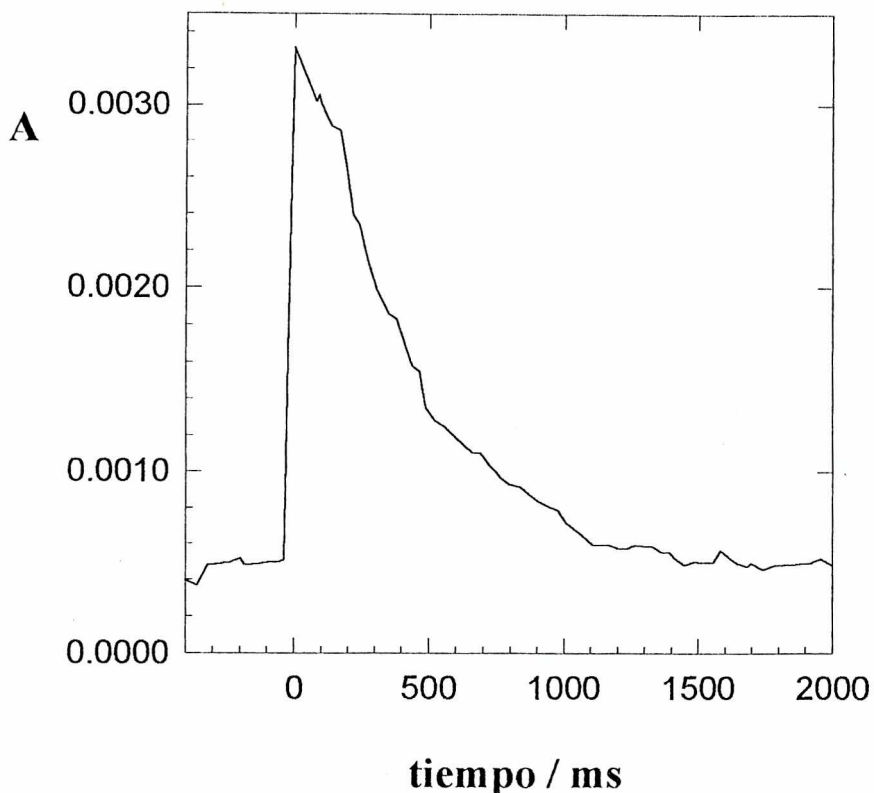
ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN  
EXPERIMENTAL



En los estudios de flash fotólisis a partir de cada solución de trabajo se obtienen las curvas de absorción resueltas en el tiempo en el rango de 340 a 480 nm las que indican la formación rápida y los decaimientos de especies transientes generadas durante la irradiación del flash. Teniendo en cuenta que los decaimientos observados terminan al nivel de la línea de base (100% T o Absorbancia = 0) los valores registrados de variaciones de absorbancia serán considerados como la absorbancia a cada tiempo. En las Figuras 1.7 (a) y 1.7 (b) se muestran trazas características para los sistemas estudiados, tal como se obtienen en el registrador.



**Figura 1.7 (a):** Traza correspondiente al decaimiento del intermediario producido por flash fotólisis de una mezcla de reacción cuyas características son: temperatura 35°C, longitud de onda de análisis 420 nm,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,04 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{H}^+] = 0,42$  M;  $[\text{Cl}^-] = 0,2$  M fuerza iónica = 1 M.



**Figura 1.7 (b):** Traza correspondiente al decaimiento del intermediario producido por flash fotólisis de una mezcla de reacción cuyas características son: temperatura 20°C, la longitud de onda de análisis fue 430 nm,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,14 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 1,5 \text{ M}$ ;  $[\text{Br}^-] = 0,1 \text{ M}$ , la fuerza iónica fue 3 M.

El análisis cinético de las curvas anteriores indica que el decaimiento de especies transientes puede ser descrito a través de una ley de primer orden durante más de tres tiempos medios de reacción. Esto puede observarse, por ejemplo en las **Figuras 1.8** donde se ha graficado el logaritmo de la absorbancia en función del tiempo para estos decaimientos, **Figura 1.8 (a)** y **Figura 1.8 (b)** para  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  respectivamente. En este ejemplo como en todos los decaimientos analizados se obtiene una buena correlación lineal.

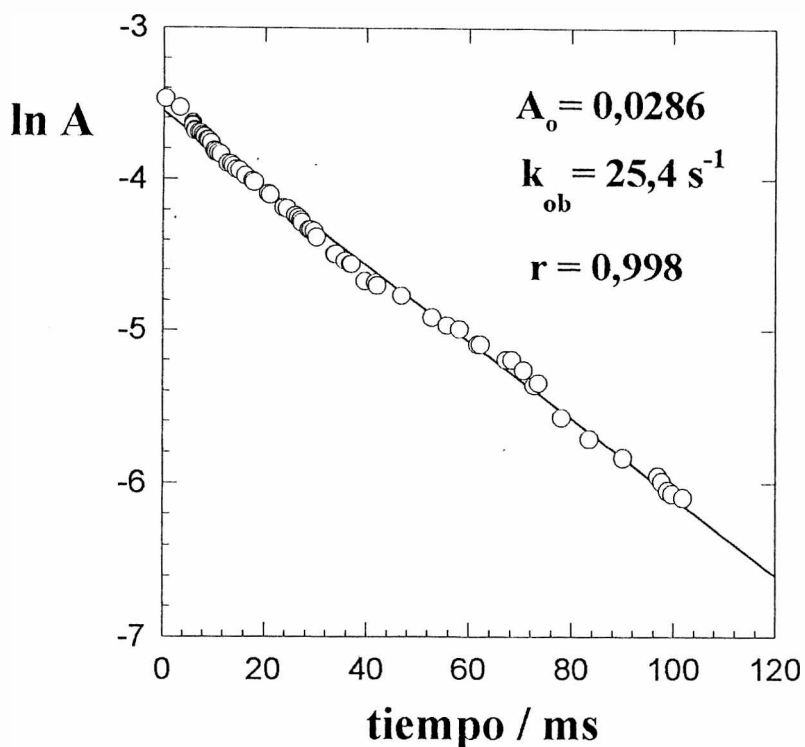


Figura 1.8 (a)

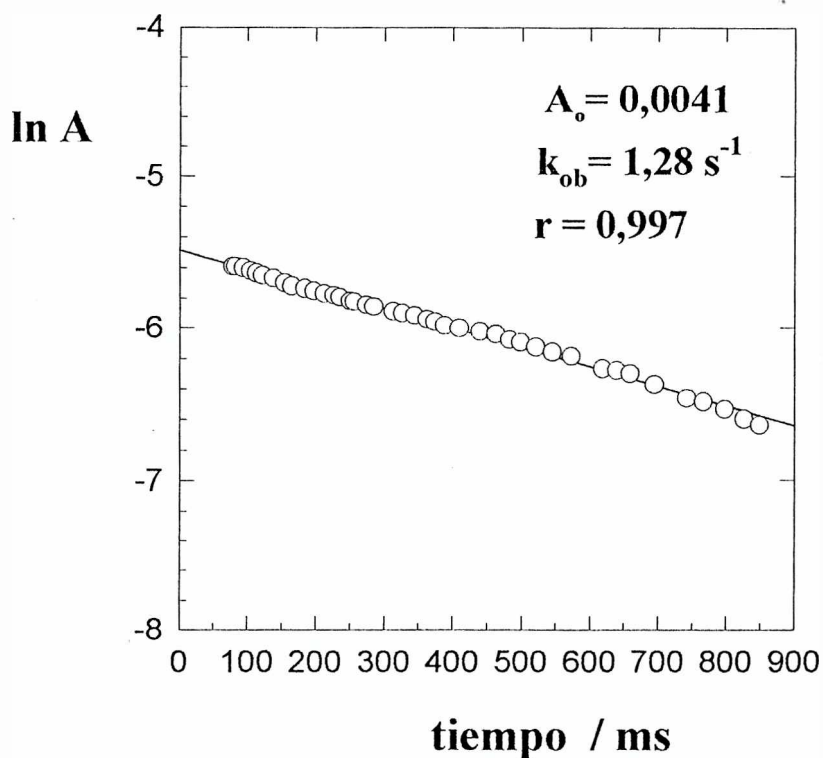


Figura 1.8 (b)

**Figuras 1.8:** Análisis cinético del decaimiento de transientes producidos por flash fotólisis a partir de las siguientes soluciones: **(a)**  $[\text{H}^+] = 0,42 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ M}$   $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,04 \times 10^{-4} \text{ M}$ , fuerza iónica = 1 M,  $T = 35^\circ\text{C}$ , longitud de onda de análisis 420 nm **(b)**  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,14 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 1,5 \text{ M}$ ;  $[\text{Br}^-] = 0,1 \text{ M}$  fuerza iónica = 3 M a  $20^\circ\text{C}$ . y longitud de onda de análisis 430 nm.

A partir de cada solución de trabajo se obtuvieron los decaimientos de primer orden a distintas longitudes de onda. En todos los casos se graficó el logaritmo natural de la absorbancia en función del tiempo. Por regresión lineal se obtuvo la ecuación de la recta correspondiente<sup>(28)</sup>. A partir de la ordenada al origen se calculó la absorbancia a tiempo cero para cada longitud de onda, lo que permitió obtener el espectro del intermediario formado por la irradiación. La pendiente correspondió a la constante de velocidad observada ( $k_{ob}$ ) para el decaimiento del intermediario. Los valores de  $k_{ob}$  obtenidos a distintas longitudes de onda fueron coincidentes dentro del error experimental (aproximadamente 10%).

Los valores de  $k_{ob}$  para cada longitud de onda de análisis y una misma solución se promediaron a fin de obtener el valor de  $k_{ob}$  para cada condición experimental.

ESTUDIOS DE FLASH FOTÓLISIS EN  
PRESENCIA DE CLORURO COMO LIGANDO

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los experimentos de flash fotólisis a partir de soluciones ácidas del complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia de exceso de ion cloruro indican la formación de intermediarios que decaen a través de un proceso de primer orden.

Con la finalidad de estudiar el efecto del pH y de la concentración de ligando se prepararon distintas soluciones. Como ya fuera indicado, el análisis cinético para cada mezcla de reacción se realizó a partir de las trazas obtenidas para todas las longitudes de onda de análisis en el intervalo entre 340 y 480 nm. Posteriormente se promediaron las constantes de velocidad para el decaimiento obtenidas a cada longitud de onda. A modo de ejemplo, en la **Tabla 1.2** se reúnen los valores de absorbancia, logaritmo natural de la absorbancia y tiempo desde la irradiación del flash para una misma muestra y diferentes longitudes de onda de análisis (proceso lento). Se presentan en la misma tabla las absorbancias a tiempo cero ( $A_0$ ), las  $k_{ob}$  y los coeficientes de correlación lineal resultantes del ajuste de los datos experimentales por el método de cuadrados mínimos.

**Tabla 1.2:** Valores experimentales de la absorbancia del intermediario (**A**) en función del tiempo determinadas a diferentes longitudes de onda de análisis para una solución  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,228 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ ; fuerza iónica = 1 M, temperatura = 45°C. En la misma se reportan las  $A_0$  y las  $k_{ob}$  obtenidas en cada caso, así como también los respectivos coeficientes de regresión lineal

$\lambda = 380 \text{ nm}$	<b>A</b>	<b>ln A</b>	<b>tiempo / s</b>	$A_0 = 0,0146$ $k_{ob} = 85 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,998$
	0,0128	-4,358	0,002	
	0,0105	-4,556	0,004	
	0,0083	-4,791	0,006	
	0,0072	-4,934	0,008	
	0,0063	-5,067	0,010	
	0,0055	-5,203	0,012	
	0,0044	-5,426	0,014	
	0,0039	-5,547	0,016	
	0,0033	-5,714	0,018	
	0,0026	-5,952	0,020	

$\lambda = 400 \text{ nm}$	A	ln A	tiempo / s	$A_o = 0,0258$ $k_{ob} = 92 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,996$
	0,0209	-3,868	0,002	
	0,0173	-4,057	0,004	
	0,0143	-4,247	0,006	
	0,0123	-4,398	0,008	
	0,0108	-4,528	0,010	
	0,0092	-4,689	0,012	
	0,0074	-4,906	0,014	
	0,0061	-5,099	0,016	
	0,0048	-5,339	0,018	
0,0037	-5,599	0,020		
$\lambda = 410 \text{ nm}$	0,0250	-3,689	0,002	$A_o = 0,0301$ $k_{ob} = 87 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,998$
	0,0209	-3,868	0,004	
	0,0173	-4,057	0,006	
	0,0150	-4,200	0,008	
	0,0128	-4,358	0,010	
	0,0110	-4,510	0,012	
	0,0092	-4,688	0,014	
	0,0077	-4,866	0,016	
	0,0066	-5,021	0,018	
	0,0052	-5,259	0,020	
0,0041	-5,497	0,022		
$\lambda = 420 \text{ nm}$	0,0262	-3,642	0,002	$A_o = 0,0315$ $k_{ob} = 85 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,998$
	0,0220	-3,817	0,004	
	0,0184	-3,995	0,006	
	0,0157	-4,154	0,008	
	0,0137	-4,290	0,010	
	0,0117	-4,448	0,012	
	0,0099	-4,615	0,014	
	0,0083	-4,791	0,016	
	0,0070	-4,962	0,018	
	0,0055	-5,203	0,020	
0,0046	-5,382	0,022		
$\lambda = 430 \text{ nm}$	0,0257	-3,661	0,002	$A_o = 0,0258$ $k_{ob} = 88 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,998$
	0,0218	-3,826	0,004	
	0,0180	-4,017	0,006	
	0,0157	-4,154	0,008	
	0,0135	-4,305	0,010	
	0,0114	-4,474	0,012	
	0,0097	-4,636	0,014	
	0,0079	-4,841	0,016	
	0,0066	-5,021	0,018	
	0,0052	-5,259	0,020	
0,0044	-5,426	0,022		
$\lambda = 440 \text{ nm}$	0,0234	-3,755	0,002	$A_o = 0,0282$ $k_{ob} = 89 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,998$
	0,0195	-3,937	0,004	
	0,0161	-4,129	0,006	
	0,0137	-4,290	0,008	
	0,0121	-4,415	0,010	
	0,0101	-4,595	0,012	
	0,0086	-4,756	0,014	
	0,0068	-4,854	0,016	
	0,0057	-5,167	0,018	
	0,0046	-5,382	0,020	

$\lambda = 450 \text{ nm}$	A	ln A	tiempo / s 0,002	$A_0 = 0,0249$ $k_{ob} = 91 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,996$
	0,0200	-3,912	0,004	
	0,0168	-4,086	0,006	
	0,0139	-4,276	0,008	
	0,0119	-4,431	0,010	
	0,0106	-4,547	0,012	
	0,0088	-4,733	0,014	
	0,0074	-4,906	0,016	
	0,0061	-5,099	0,018	
	0,0050	-5,298	0,020	
	0,0039	-5,547	0,022	
0,0031	-5,776			
$\lambda = 460 \text{ nm}$	0,0159	-4,141	0,002	$A_0 = 0,0191$ $k_{ob} = 91 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,992$
	0,0126	-4,374	0,004	
	0,0106	-4,547	0,006	
	0,0090	-4,710	0,008	
	0,0079	-4,841	0,010	
	0,0068	-4,991	0,012	
	0,0059	-5,133	0,014	
	0,0046	-5,382	0,016	
	0,0039	-5,547	0,018	
	0,0033	-5,714	0,020	
	0,0022	-6,119	0,022	
$\lambda = 480 \text{ nm}$	0,0074	-4,906	0,004	$A_0 = 0,0110$ $k_{ob} = 93 \text{ s}^{-1}$ $r = 0,998$
	0,0061	-5,099	0,006	
	0,0052	-5,259	0,008	
	0,0046	-5,382	0,010	
	0,0037	-5,599	0,012	
	0,0031	-5,776	0,014	
	0,0024	-6,032	0,016	
	0,0020	-6,215	0,018	
	0,0017	-6,377	0,020	

Las fluctuaciones de  $k_{ob}$  no presentan correlación con la longitud de onda. En consecuencia puede tomarse el promedio de los mismos.

El valor promedio de la  $k_{ob}$  para la muestra cuyos datos se presentan en la **Tabla 1.2** es  $(89 \pm 3) \text{ s}^{-1}$ . Este criterio se adaptó para todas las soluciones estudiadas.

### Procesos observados luego de la irradiación

En el sistema en estudio es posible distinguir dos procesos separados en el tiempo, uno en una escala de tiempo del orden de 1 a 5 milisegundos por división y el otro en tiempos superiores a los 20 milisegundos por división.

Estos procesos son observados en dos zonas diferentes del espectro. En las **Figuras 1.9 (a) y (b)** se muestran las trazas que corresponden a una misma muestra y a los dos procesos antes mencionados.



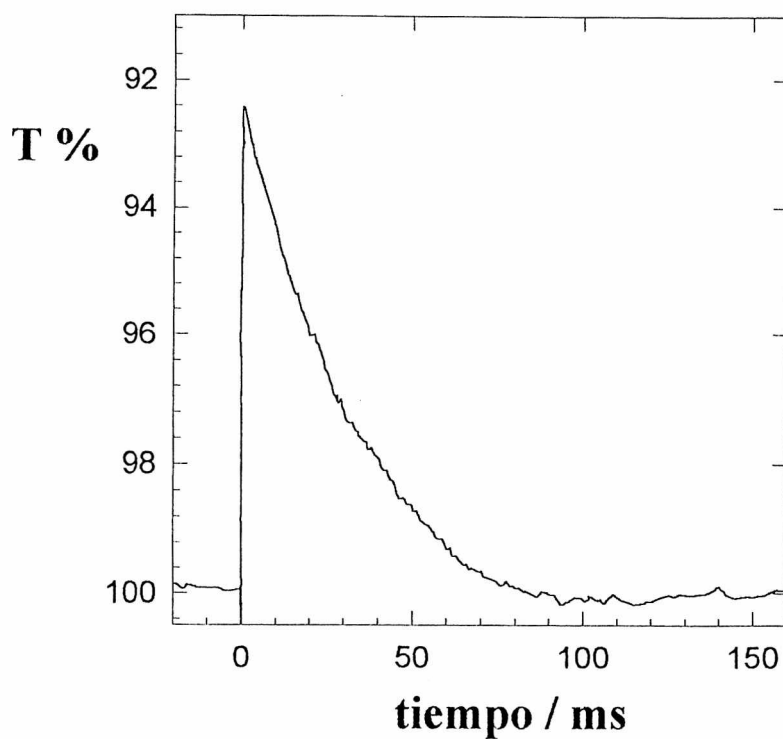


Figura 1.9 (a)

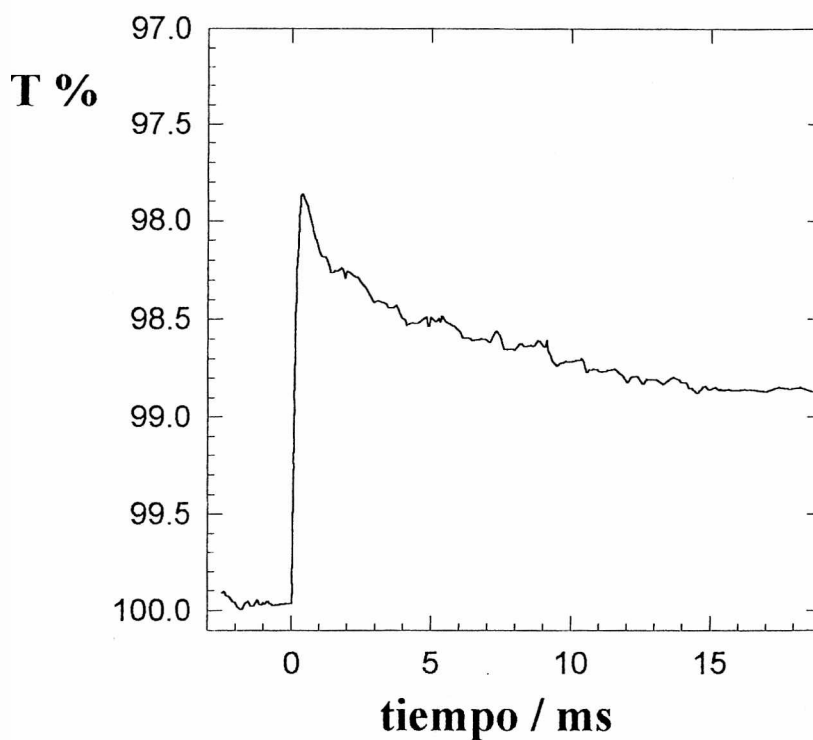


Figura 1.9 (b)

**Figura 1.9:** Trazas obtenidas en diferentes regiones del espectro y distintas escalas de tiempo, a 35°C, para soluciones de la siguiente composición:  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,04 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$  fuerza iónica = 1 M, las soluciones fueron burbujeadas con  $\text{N}_2$ . **(a)** decaimiento observado en la escala de tiempo de 100 ms/div,  $\lambda = 430 \text{ nm}$ . **(b)** decaimiento observado en la escala de tiempo de 5 ms/div,  $\lambda = 380 \text{ nm}$ .

### Proceso lento

A longitudes de onda mayores de 380 nm se observa el proceso lento que, dependiendo de las condiciones experimentales, concentración de cloruros y protones, transcurre en una escala de tiempo de 20 a 500 milisegundos por división.

La constante de velocidad observada ( $k_{ob}$ ) para las temperaturas de trabajo, se presenta en la **Tabla 1.3**, como una función de la concentración analítica de cloruros y protones ( $[Cl^-]_T$  y  $[H^+]_T$ ) y de las respectivas concentraciones de los iones libres ( $[Cl^-]$  y  $[H^+]$ ).

**Tabla 1.3:** Constantes de velocidad observada para el proceso lento en función de la concentración de cloruros y de protones totales y libres determinadas a 25, 35 y 45°C. La fuerza iónica de todas las soluciones es igual a 1 M.

(a)  $t = 25^\circ C$

$[Cl^-]_T / M$	$[H^+]_T / M$	$[Cl^-] / M$	$[H^+] / M$	$k_{ob} / s^{-1}$
0,10	0,026	0,088	0,014	209
0,10	0,059	0,075	0,034	127
0,10	0,112	0,059	0,071	66,5
0,10	0,148	0,051	0,099	44,0
0,10	0,174	0,046	0,120	35,0
0,10	0,355	0,027	0,282	13,4
0,10	0,525	0,019	0,444	6,3
0,50	0,020	0,484	0,004	242
0,50	0,026	0,479	0,005	172
0,50	0,038	0,469	0,007	129
0,50	0,068	0,445	0,013	58,0
0,50	0,098	0,422	0,019	39,0
0,50	0,120	0,405	0,025	28,6
0,50	0,190	0,354	0,044	14,6
0,50	0,214	0,337	0,051	12,0
0,50	0,513	0,178	0,191	5,8
0,75	0,026	0,727	0,003	160
0,75	0,039	0,716	0,005	102
0,75	0,069	0,690	0,009	52,0
0,75	0,091	0,671	0,012	40,0
0,75	0,110	0,655	0,015	32,0
0,75	0,129	0,639	0,018	24,9
0,75	0,224	0,561	0,035	10,7
0,75	0,263	0,530	0,043	8,0
0,75	0,525	0,347	0,122	6,8
1,00	0,020	0,091	0,011	175
1,00	0,044	0,081	0,025	54,5

$[\text{Cl}^-]_{\text{T}} / \text{M}$	$[\text{H}^+]_{\text{T}} / \text{M}$	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
1,00	0,080	0,068	0,048	37,6
1,00	0,110	0,060	0,070	22,5
1,00	0,140	0,053	0,093	19,3
1,00	0,190	0,044	0,134	10,8
1,00	0,210	0,041	0,151	10,2
1,00	0,760	0,013	0,673	2,7

(b)  $t = 35^\circ\text{C}$

$[\text{Cl}^-]_{\text{T}} / \text{M}$	$[\text{H}^+]_{\text{T}} / \text{M}$	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
0,075	0,022	0,067	0,014	543
0,075	0,114	0,042	0,081	126
0,075	0,220	0,028	0,173	65,0
0,075	0,320	0,021	0,266	42,2
0,075	0,420	0,017	0,362	34,8
0,075	0,620	0,012	0,557	23,0
0,075	0,830	0,009	0,769	19,1
0,20	0,022	0,186	0,008	401
0,20	0,114	0,136	0,050	89,5
0,20	0,220	0,0953	0,1153	48,9
0,20	0,420	0,055	0,275	25,9
0,20	0,620	0,037	0,457	15,5
0,20	0,830	0,028	0,658	12,1
0,50	0,024	0,480	0,004	446
0,50	0,128	0,399	0,027	68,4
0,50	0,208	0,341	0,049	42,6
0,50	0,404	0,225	0,129	20,6
0,75	0,024	0,729	0,003	360
0,75	0,128	0,640	0,018	65,2
0,75	0,208	0,574	0,0321	33,6
0,75	0,404	0,426	0,080	18,8
0,75	0,600	0,304	0,154	13,07
1,00	0,024	0,978	0,002	329
1,00	0,128	0,886	0,014	56,3
1,00	0,404	0,652	0,056	16,0
1,00	0,600	0,504	0,104	10,4
1,00	0,796	0,377	0,173	9,9

(c)  $t = 45^\circ\text{C}$ 

$[\text{Cl}^-]_{\text{T}} / \text{M}$	$[\text{H}^+]_{\text{T}} / \text{M}$	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
0,075	0,120	0,0041	0,080	389
0,075	0,222	0,028	0,169	148
0,075	0,324	0,021	0,265	118
0,075	0,425	0,017	0,362	84,3
0,075	0,629	0,012	0,562	58,4
0,075	0,833	0,009	0,764	31,5
0,20	0,222	0,095	0,117	173
0,20	0,629	0,037	0,466	59,0
0,20	0,832	0,028	0,660	38,9
0,50	0,150	0,382	0,032	193
0,50	0,228	0,327	0,055	138
0,50	0,306	0,278	0,084	78,6
0,50	0,424	0,215	0,139	53,1
0,75	0,136	0,633	0,019	129
0,75	0,214	0,569	0,033	108
0,75	0,410	0,422	0,082	33,6
0,75	0,606	0,301	0,157	26,4
1,00	0,071	0,936	0,007	229
1,00	0,150	0,866	0,016	114
1,00	0,228	0,799	0,027	85,7
1,00	0,424	0,636	0,060	47,0
1,00	0,621	0,489	0,110	25,7
1,00	0,820	0,364	0,184	17,4

### Estudio de la dependencia de $k_{\text{ob}}$ con la concentración de protones y de ligando

A partir de los valores de las constantes de velocidad observadas que se presentan en la **Tabla 1.3** se ha estudiado la dependencia de  $k_{\text{ob}}$  con la concentración de protones y de ligando. En principio se trató de interpretar el comportamiento de la constante de velocidad experimental a distintas  $[\text{H}^+]_{\text{T}}$  para sistemas en los que se mantuvo constante la concentración de ligando. Representaciones normales en el análisis de datos cinéticos, tales como  $(k_{\text{ob}})^{-1}$  en función de  $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ ,  $(k_{\text{ob}})^{-1}$  en función de  $[\text{H}^+]_{\text{T}}^2$ ,  $\log k_{\text{ob}}$  en función de  $\log [\text{H}^+]_{\text{T}}$  condujeron a correlaciones no aceptables para el número de datos disponibles. Esta falta de correlación con las concentraciones analíticas pueden ser justificadas si en estas condiciones experimentales las soluciones de NaCl - HCl se

comportan como un sistema buffer<sup>(24)</sup>. En consecuencia se consideró que debía encontrarse una relación entre la  $k_{ob}$  y las concentraciones de protones  $[H^+]$  y de cloruro  $[Cl^-]$  libres y no con las concentraciones totales de estos iones. Las concentraciones  $[H^+]$  y  $[Cl^-]$  pueden calcularse conociendo la constante de disociación del HCl ( $K_D$ ), ecuación (5) y planteando las ecuaciones correspondientes a los balances de masa (6) y (7).

$$K_D = [Cl^-] [H^+] / [HCl] \quad (5)$$

$$[H^+]_T = [H^+] + [HCl] \quad (6)$$

$$[Cl^-]_T = [Cl^-] + [HCl] \quad (7)$$

Haciendo la diferencia entre la ecuación (7) y la ecuación (6) resulta:

$$[Cl^-]_T - [H^+]_T = [Cl^-] - [H^+] = \Delta x \quad (8)$$

A partir de la ecuación (8) puede escribirse:

$$[Cl^-] = [H^+] + \Delta x \quad (9)$$

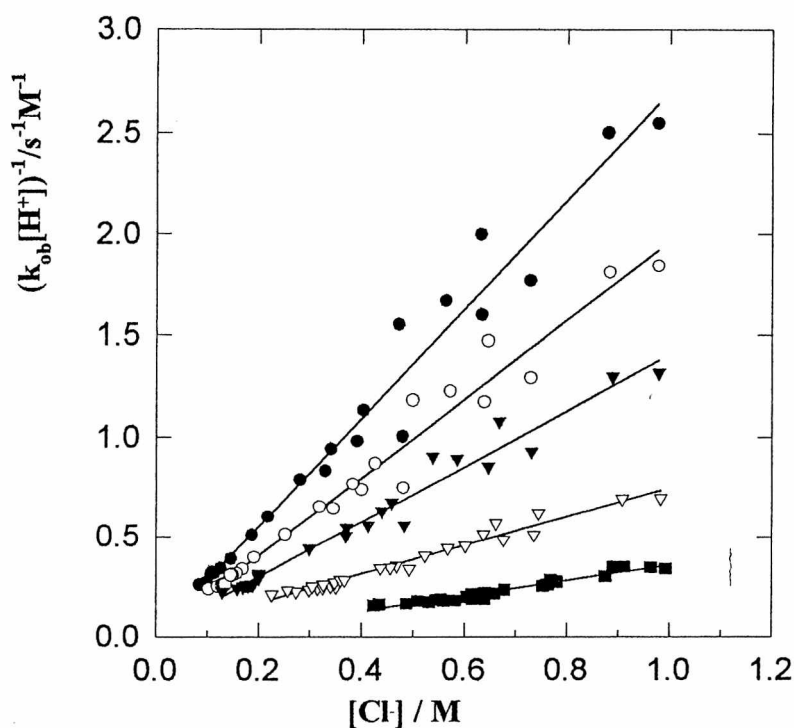
reemplazando en (5) la concentración de cloruro por la relación (9), se obtiene una expresión que depende solamente de la concentración de protones:

$$K_D = \{(\Delta x + [H^+]) [H^+]\} / ([H^+]_T - [H^+]) \quad (10)$$

Resolviendo la ecuación (10) para cada caso, conocidas las concentraciones totales de protones y de cloruros, se puede hallar  $[H^+]$  y luego  $[Cl^-]$  a partir la ecuación (9).

Para estimar el valor de la constante de disociación del HCl, como una primera aproximación se utilizaron datos de la literatura para soluciones reguladoras constituidas por distintas concentraciones de HCl y KCl<sup>(27)</sup>. Estas primeras estimaciones dieron como resultado un valor de  $K_D$  igual a 0,3. Tomando este valor como una estimación de  $K_D$  se analizó la información experimental utilizando a  $K_D$  como un parámetro de ajuste que se varió entre 0,04 y 0,50.

En la **Figura 1.10** se representa  $(k_{ob} [H^+])^{-1}$  en función de la concentración de cloruros libres calculados a partir de la ecuación 9 para distintos valores de  $K_D$ . Los ajustes si bien son lineales, indican que valores de  $K_D$  superiores a 0,5 conducen a valores negativos en las ordenadas. Este mismo comportamiento se observa a todas las temperaturas de trabajo.



**Figura 1.10:** Representación de  $(k_{ob} [H^+])^{-1}$  en función de  $[Cl^-]$  para  $T= 35^\circ C$  y utilizando las concentraciones de protones y cloruros libres calculadas a partir de distintos valores de  $K_D$  ( $\bullet$ )  $K_D = 0,04$  M, ( $\circ$ )  $K_D = 0,08$  M, ( $\nabla$ )  $K_D = 0,10$  M, ( $\triangledown$ )  $K_D = 0,20$  M y ( $\blacksquare$ )  $K_D = 0,40$  M .

Realizando este análisis para todas las temperaturas de trabajo se observó una dependencia lineal entre  $(k_{ob} [H^+])^{-1}$  y la concentración de cloruros libres, lo que indica que la expresión experimental para la constante  $k_{ob}$  puede escribirse como:

$$k_{ob} = \frac{a}{[H^+] (1 + b [Cl^-])} \quad (11)$$

Los mejores valores de **a** y **b** fueron hallados aplicando el método de cuadrados mínimos<sup>(28)</sup> a las rectas obtenidas al graficar  $(k_{ob} [H^+])^{-1}$  en función de  $[Cl^-]$  para los distintos valores de la constante de disociación. A partir de estos resultados se estudió la influencia de  $K_D$  sobre los valores de **a** y **b**. Se observó que **a** no varía demasiado con el valor de la constante de disociación usado para estimar  $[H^+]$  y  $[Cl^-]$ , mientras que **b** cambia considerablemente tal como puede observarse en la **Tabla 1.4** tomando como ejemplo los datos obtenidos a 35°C:

**Tabla 1.4:** Valores de las constantes **a** y **b** calculadas utilizando distintos valores para la constante de disociación  $K_D$  a 35°C.

$K_D / M$	<b>a</b> / s $M^{-1}$	<b>b</b> / $M^{-1}$
0,50	15	5
0,20	15	11
0,10	16	23
0,08	17	29
0,04	20	68

Con los resultados anteriores se buscó el valor de  $K_D$  que optimice la calidad del ajuste para  $k_{ob}$ . Como criterio de la calidad del ajuste se emplearon el coeficiente de correlación lineal ( $r^2$ ) y los residuos normalizados (**R**). Estos últimos se calcularon mediante la siguiente expresión:

$$R = \sum_i (1/y_i) (y_i - (a + b [Cl^-]_i)) \quad (12)$$

$$\text{con } y_i = ((k_{ob})_i [H^+]_i)^{-1}$$

La menor dispersión debe esperarse para **R** tendiendo a cero.

Los valores de **R** y  $r^2$  para cada  $K_D$  utilizada se muestran en la **Tabla 1.5** para temperatura de trabajo 35°C:

**Tabla I.5:** Valores del coeficiente de correlación y residuos normalizados para las diferentes  $K_D$  utilizados, a 35°C.

$K_D / M$	$r^2$	R
0,50	0,941	-0,5603
0,20	0,957	-0,6394
0,10	0,965	-0,5472
0,08	0,966	-0,4551
0,04	0,970	0,1671

Al realizar este análisis se observa que el mejor ajuste de  $K_D$  corresponde al valor 0,2 aproximadamente. Esto puede observarse para todas las temperaturas de trabajo.

En la literatura se reporta un valor para  $K_D$  igual a 0,105 a 25°C<sup>(29)</sup>. Considerando que el valor de ajuste de  $K_D$  obtenido a partir del análisis de los datos cinéticos es comparable con el valor reportado en la literatura, entonces las faltas de correlación entre las concentraciones analíticas de protones y cloruros y las  $k_{ob}$  deben atribuirse al efecto buffer de las mezclas de NaCl y HCl empleadas.

Para las tres temperaturas de trabajo (25, 35 y 45°C) el mejor ajuste correspondió al mismo valor de  $K_D$ . Esto indicaría que  $K_D$  no depende de la temperatura en estas condiciones. Para calcular las concentraciones de  $Cl^-$  y de  $H^+$  libres y que figuran en la **Tabla 1.2** se utilizó el valor de la constante de disociación hallado en la literatura.

En las **Figura 1.11 (a), (b) y (c)** se representa  $(k_{ob} [H^+])^{-1}$  en función de  $[Cl^-]$  para las tres temperaturas de trabajo 25, 35 y 45°C respectivamente.



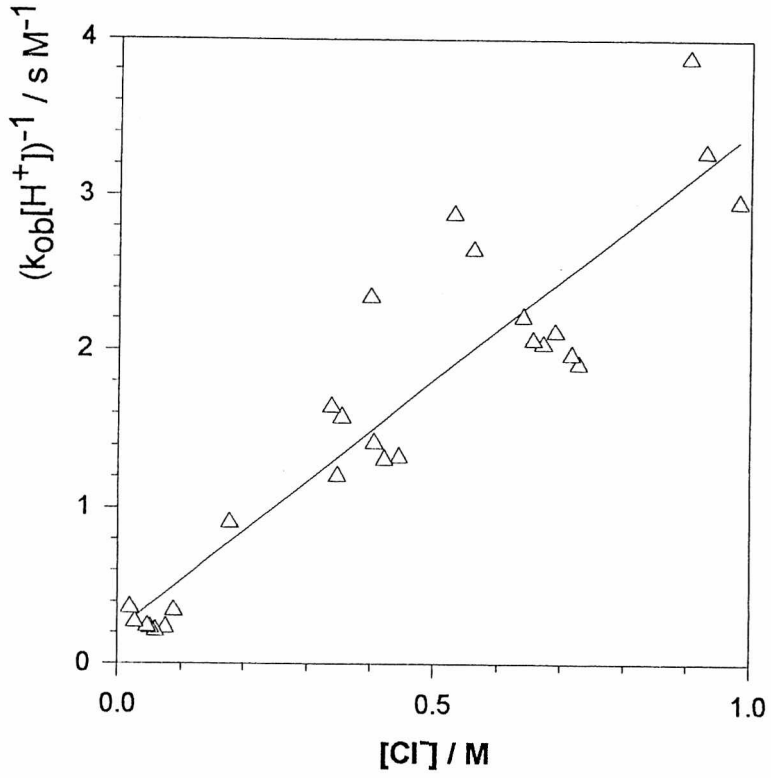


Figura 1.11 (a)

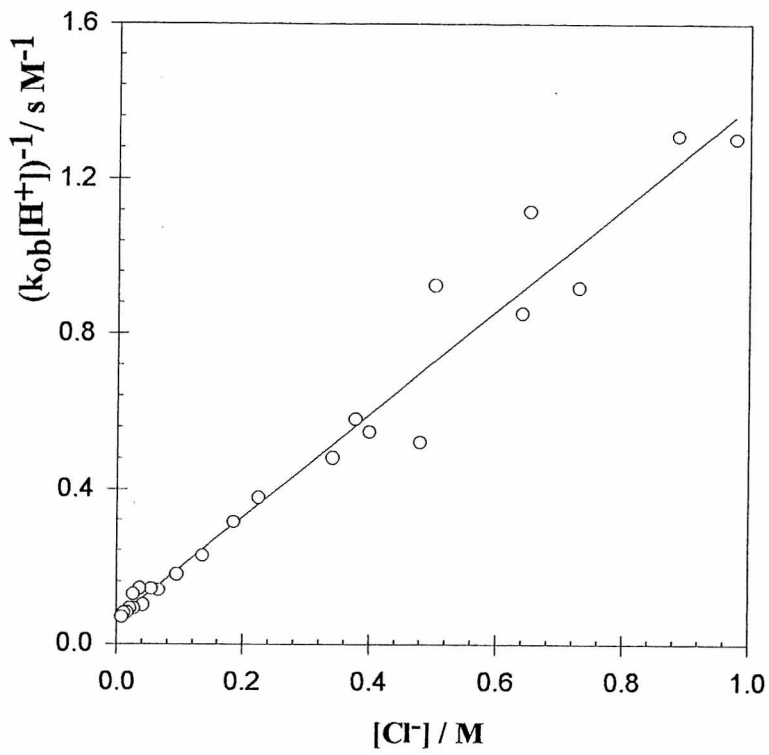
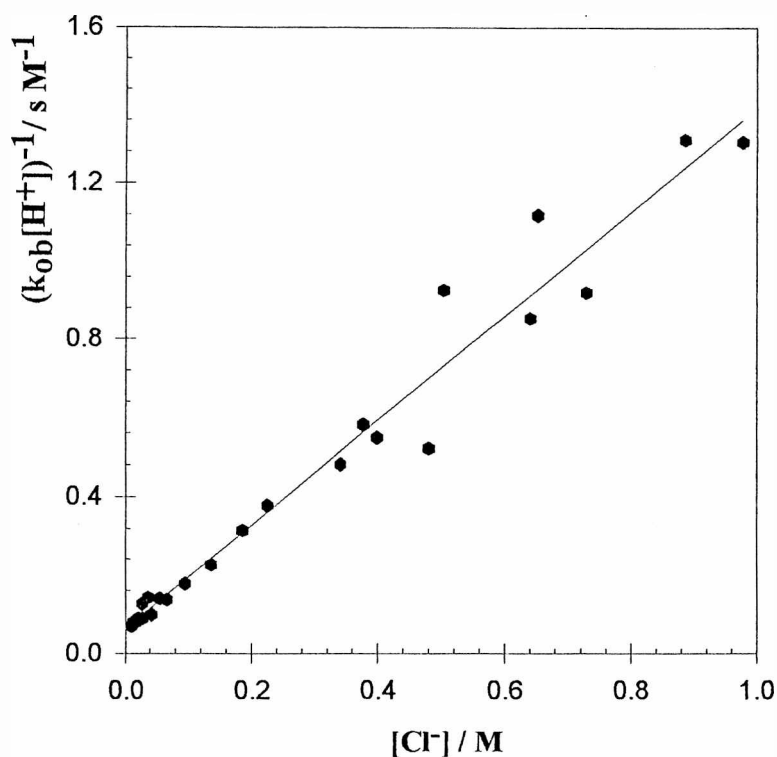


Figura 1.11(b)



**Figura 1.11 (c)**

**Figuras 1.11:** Representación de  $(k_{\text{obs}} [\text{H}^+])^{-1}$  en función de  $[\text{Cl}^-]$  para estudios realizados a 25, 35 y 45°C (figuras 1.11 (a),(b) y (c) respectivamente) en todos los ensayos la concentración del complejo de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  fue del orden de  $1 \times 10^{-4}$  M, fuerza iónica 1 M y soluciones burbujeadas con  $\text{N}_2$ .

Los valores de las constantes **a** y **b** obtenidas analizando las rectas correspondientes a las figuras anteriores se resumen en la **Tabla 1.6**:

**Tabla 1.6:** Valores de las constantes **a** y **b** obtenidas para los estudios realizados a 25, 35 y 45°C.

Temperatura / °C	<b>a</b> / s M <sup>-1</sup>	<b>b</b> / M <sup>-1</sup>
25	5,5 ± 0,8	11 ± 3
35	17 ± 2	23 ± 1
45	55 ± 13	32 ± 5

Los errores en los valores de las constantes **a** y **b** que se presentan en la **Tabla 1.6** fueron estimados a partir de las dispersiones observadas para cada coeficiente en el ajuste por regresión lineal.

La dependencia de a y b con la temperatura puede expresarse como:

$$\ln a = (38 \pm 1) - (109 \pm 3) 10^2 T^{-1} \quad (13)$$

$$\ln b = (19 \pm 3) - (5 \pm 1) 10^3 T^{-1} \quad (14)$$

## Efecto de otras variables sobre la cinética de reacción

### Efecto del Oxígeno

En la **Tabla 1.7** se resumen los datos obtenidos a 35 y 45°C a partir de soluciones burbujeadas con O<sub>2</sub> y a partir de soluciones burbujeadas con N<sub>2</sub>. En estos ensayos se mantuvo la fuerza iónica igual a 1 M y [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>] = 1×10<sup>-4</sup> M.

**Tabla 1.7:** Resultados obtenidos a 35 y 45°C para soluciones de trabajo burbujeadas con N<sub>2</sub>, o burbujeadas con O<sub>2</sub>.

Gas de burbujeo	t / °C	[Cl <sup>-</sup> ] / M	[H <sup>+</sup> ] / M	k <sub>ob</sub> / s <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub>	35	0,426	0,080	18,7
N <sub>2</sub>	35	0,426	0,080	18,8
O <sub>2</sub>	35	0,574	0,083	15,4
N <sub>2</sub>	35	0,574	0,083	15,1
O <sub>2</sub>	45	0,633	0,019	126
N <sub>2</sub>	45	0,633	0,019	129
O <sub>2</sub>	45	0,422	0,082	33,5
N <sub>2</sub>	45	0,422	0,082	33,6

### Efecto de la concentración de Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>

Para estudiar el efecto de la concentración del dímero sobre los valores de k<sub>ob</sub> se realizaron ensayos a 35 y 45°C. Todas las soluciones fueron burbujeadas con N<sub>2</sub>. En la **Tabla 1.8** se resumen estos resultados.

**Tabla 1.8:** efecto de la concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  sobre los valores de  $k_{\text{ob}}$  obtenidos a 35 y 45°C y fuerza iónica 1 M

t / °C	$[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] / \text{M}$	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
35	$5,4 \times 10^{-5}$	0,225	0,129	21,5
35	$5,4 \times 10^{-4}$	0,225	0,129	19,8
35	$1,04 \times 10^{-4}$	0,225	0,129	20,6
45	$5,4 \times 10^{-5}$	0,619	0,060	32,6
45	$5,4 \times 10^{-4}$	0,619	0,060	33,7
45	$1,04 \times 10^{-4}$	0,619	0,060	33,1

### Efecto del agregado de $\text{Mo}^{\text{VI}}$

Para estudiar el efecto del agregado de uno de los productos de reacción ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ) sobre el valor de  $k_{\text{ob}}$  se realizaron experiencias en presencia del ion  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  se mantuvo en estas experiencias igual a  $1 \times 10^{-4}$  M y todas las soluciones fueron burbujeadas con  $\text{N}_2$ . Los resultados obtenidos en estos ensayos se reúnen en la **Tabla 1.9**.

**Tabla 1.9:** Resultados obtenidos a 35 y 45°C para soluciones de trabajo con agregado de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

t / °C	$[\text{MoO}_4^{2-}] / \text{M}$	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
35	$1 \times 10^{-4}$	0,304	0,060	33,6
35	0	0,304	0,060	34,8
35	$1 \times 10^{-2}$	0,574	0,032	31,5
35	0	0,574	0,032	33,6
45	$1 \times 10^{-4}$	0,569	0,033	107
45	0	0,569	0,033	108
45	$1 \times 10^{-2}$	0,301	0,157	25,4
45	0	0,301	0,157	26,4

Como puede observarse en las tablas anteriores, dentro de los límites del error experimental estas variables no afectan en forma apreciable la cinética de la reacción en estudio.

### Efecto de la fuerza iónica

Con la finalidad de estudiar el efecto de esta variable se realizaron una serie de experimentos de flash fotólisis con soluciones de  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , burbujeadas con  $\text{N}_2$ , en algunos de los cuales se ajustó la fuerza iónica al valor 2 molar y en otros a 1 M. En la **Tabla I.7** se presentan los resultados obtenidos para estos ensayos.

La fuerza iónica influye sobre la cinética del proceso estudiado y en general puede observarse que el aumento de la fuerza iónica trae aparejado una disminución de la constante de velocidad observada. Un análisis más detallado de este efecto se presenta en la próxima sección de este trabajo para el sistema  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia de  $\text{Br}^-$ .

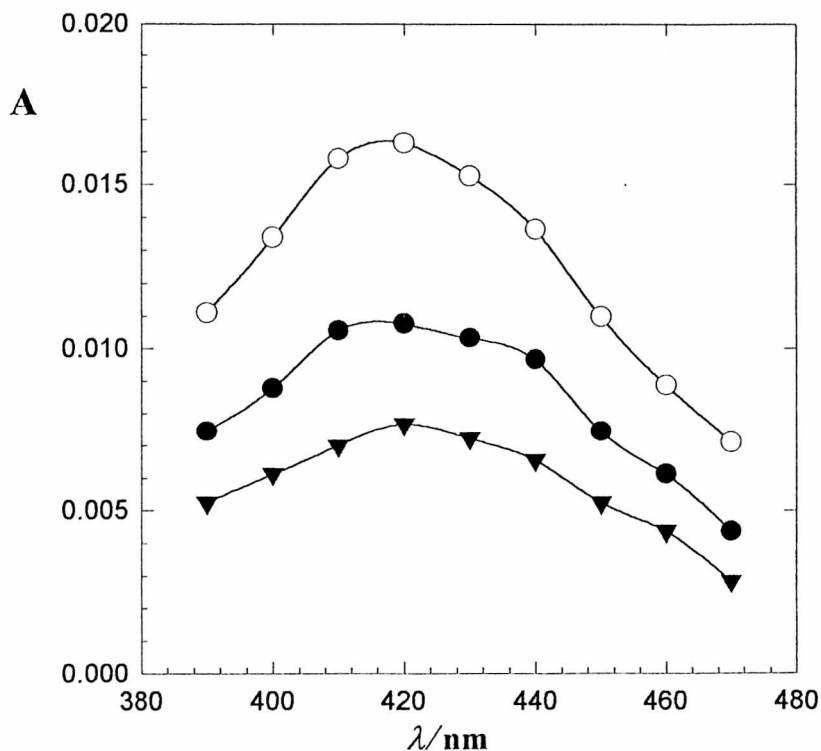
**Tabla 1.7:** Resultados obtenidos a 35 y 45°C para soluciones en las que la fuerza iónica se ajustó con  $\text{NaClO}_4$ .

t / °C	fuerza iónica/M	$[\text{Cl}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
35	2	0,480	0,004	399
35	1	0,480	0,004	446
45	2	0,382	0,032	120
45	1	0,382	0,032	193
45	2	0,215	0,139	41.1
45	1	0,215	0,139	53,1

### Caracterización del intermediario

Del análisis de las curvas de decaimiento puede determinarse la absorbancia correspondiente al instante en que se forma el intermediario ( $A_0$ ) y luego de transcurrido un intervalo de tiempo para cada longitud de onda. De esta forma se obtiene el espectro del intermediario a distintos tiempos. Por ejemplo en la **Figura 1.12** puede observarse el

espectro de absorción para el intermediario correspondiente a  $t = 0$ ,  $t = 20$  ms y  $t = 36$  ms. Se observa la coincidencia en la posición de la banda de absorción en estos espectros, lo que indica que se trata del mismo intermediario.



**Figura 1.12:** Espectros de absorción para el intermediario correspondientes a (○)  $t = 0$  ms, (●)  $t = 20$  ms, (▼)  $t = 36$  ms, para una solución de  $[\text{H}^+]_{\text{T}} = 0,5$  M,  $[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = 0,5$  M,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$  M. Los experimentos corresponden a  $45^\circ\text{C}$  y fuerza iónica = 1 M.

Puede observarse que el espectro de absorción del intermediario presenta un máximo en el intervalo de longitudes de onda 410 - 420 nm. En la **Figura 1.13 (a)** se observa el desplazamiento de la posición del máximo a longitudes de onda mayores al aumentar la concentración de cloruros. La **Figura 1.13 (b)** muestra claramente que el espectro de absorción no se ve modificado en condiciones en que el pH de las soluciones de trabajo es la variable que se modifica.

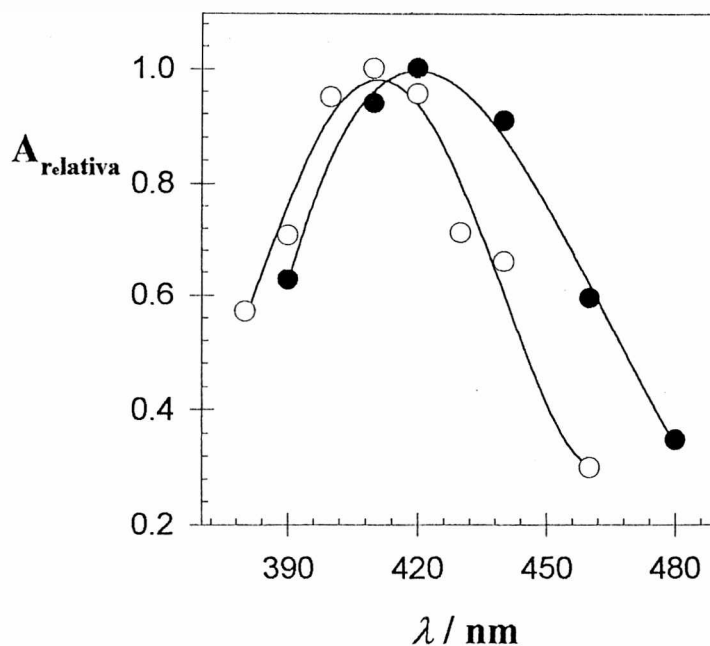


Figura 1.13 (a)

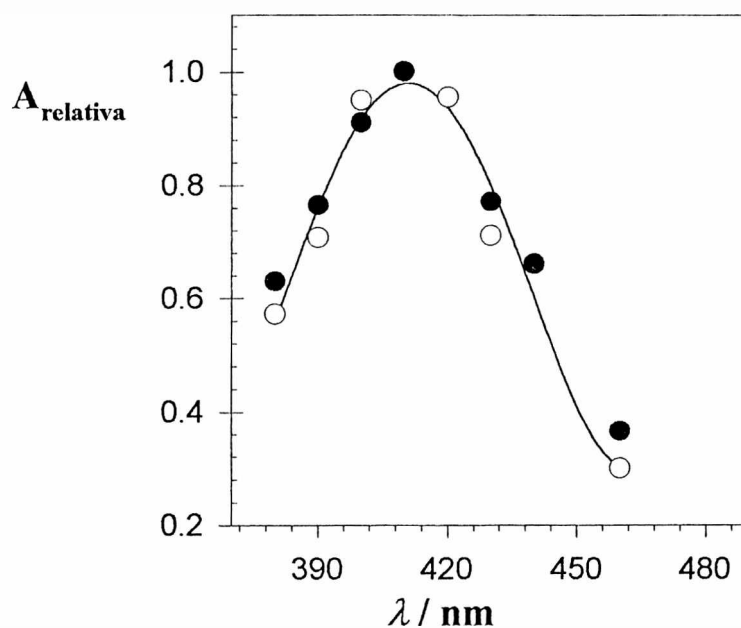
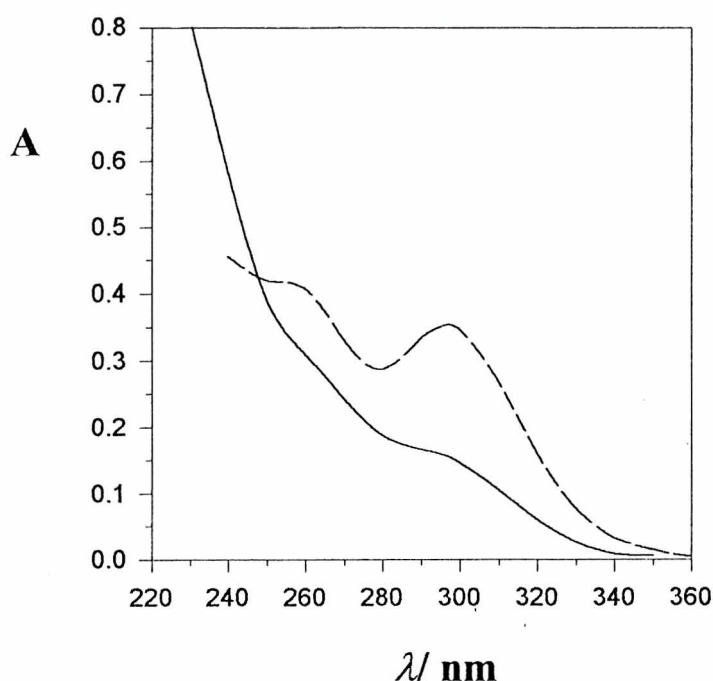


Figura 1.13 (b)

**Figuras 1.13:** Espectro de absorción del intermediario producido a partir de soluciones de las siguientes características  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$  M, fuerza iónica 1 M temperatura de trabajo  $35^\circ\text{C}$ . **Figura 1.13 (a):** dependencia de la posición del máximo de la banda de absorción con la concentración de cloruros libres ( (○)  $[\text{Cl}^-] = 0,066$  M y (●)  $[\text{Cl}^-] = 0,886$  M) para la misma concentración de protones libres  $[\text{H}^+] = 0,013$  M. En la **Figura 1.13 (b):** espectro de absorción del intermediario en soluciones de igual concentración de cloruro libre ( $[\text{Cl}^-] = 0,03$  M) y diferente concentración de protones (○)  $[\text{H}^+] = 0,173$  M y (●)  $[\text{H}^+] = 0,658$  M)

## Análisis de los productos de reacción

El análisis del espectro de absorción UV-Visible de las muestras sometidas a fotólisis estacionaria muestra una disminución en las bandas características de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  y un aumento en las bandas correspondientes a los compuestos de  $\text{Mo(VI)}$ <sup>(30),(31)</sup> en la zona de 200 - 240 nm indicando la formación de molibdeno en este estado de oxidación como uno de los productos de reacción. En la **Figura 1.14**, puede observarse el espectro antes y después de la irradiación para una disolución ácida de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  que contiene iones cloruro.



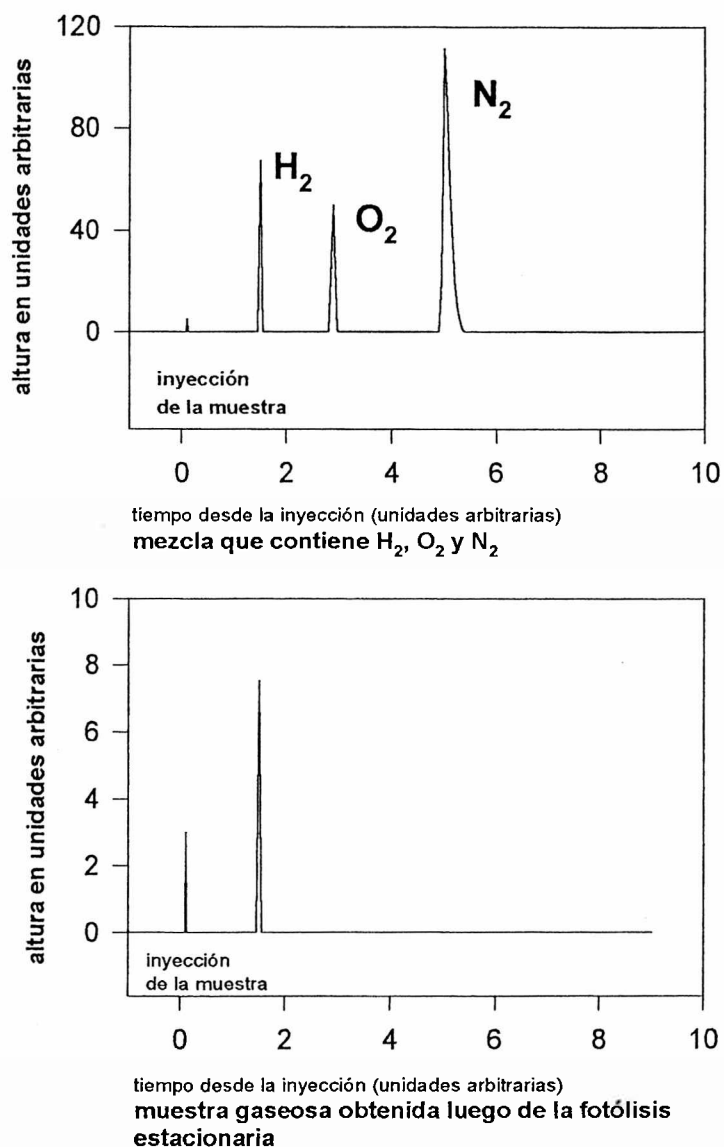
**Figura 1.14:** Espectro de absorción del reactivo ( - - - - ) y del producto de reacción ( — ) obtenido luego de irradiar durante 7 horas con una lámpara de Hg una muestra de composición  $[\text{Cl}^-] = 0,075 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,84 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,04 \times 10^{-4} \text{ M}$  fuerza iónica 1 M a temperatura ambiente.

Para detectar posibles productos gaseosos se empleó cromatografía gaseosa, tal como fuera explicado.

La calibración del cromatógrafo se realiza usando una mezcla de  $\text{H}_2$  y He. El análisis cromatográfico de la fase gaseosa en equilibrio con la muestra fotolizada durante



7 horas, dio como resultado un pico cuya posición coincide con el pico correspondiente al  $H_2$  en el experimento de calibración. Esto nos permite concluir que se forma  $H_2$  como producto reducido. En la **Figura 1.15** puede observarse la señal obtenida para la muestra en análisis.



**Figura 1.15:** (a) Señal cromatográfica para una mezcla de  $H_2$ ,  $N_2$  y  $O_2$ . (b) Señal cromatográfica obtenida para la muestra luego de la fotólisis estacionaria.

Comparando la longitud del pico obtenido al inyectar la muestra gaseosa con los resultados de la calibración se obtiene el siguiente valor para la concentración de hidrógeno:

$$[H_2] \text{ en la muestra analizada} = 160,3 \text{ ppm}$$

Para calcular el número de moles de  $H_2$  producidos fue necesario determinar el número total de moles gaseosos en la celda de reacción ( $n_t$ ). Si el volumen de la fase gaseosa ( $V_g$ ) en contacto con la solución es de 37 ml y la temperatura de trabajo  $20^\circ C$ , es posible calcular  $n_t$  en forma aproximada:

$$n_t = (V_g \cdot 1 \text{ atm}) / (R \cdot 293 \text{ K}) = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \quad (15)$$

Conociendo la concentración de  $H_2$  y el número total de moles en la fase gaseosa, el número de moles de hidrógeno resulta:

$$n(\text{hidrógeno}) = [H_2] \cdot n_T = 2,468 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \quad (16)$$

El número de moles de  $Mo_2O_4(H_2O)_6^{2+}$  que reaccionaron fueron determinados a partir de: la diferencia de absorbancia medida a 295 nm para la muestra antes y

después de la fotólisis ( $\Delta A = (0,143 - 0,073)$  con  $\epsilon_{295} = 3546 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), la longitud del camino óptico = 1 cm y el volumen de la solución fotolizada (12 ml). El valor obtenido es de  $2,37 \cdot 10^{-7}$  moles. A partir de estos valores puede concluirse que dentro del error experimental, por cada mol de dímero fotolizado se forma un mol de hidrógeno.

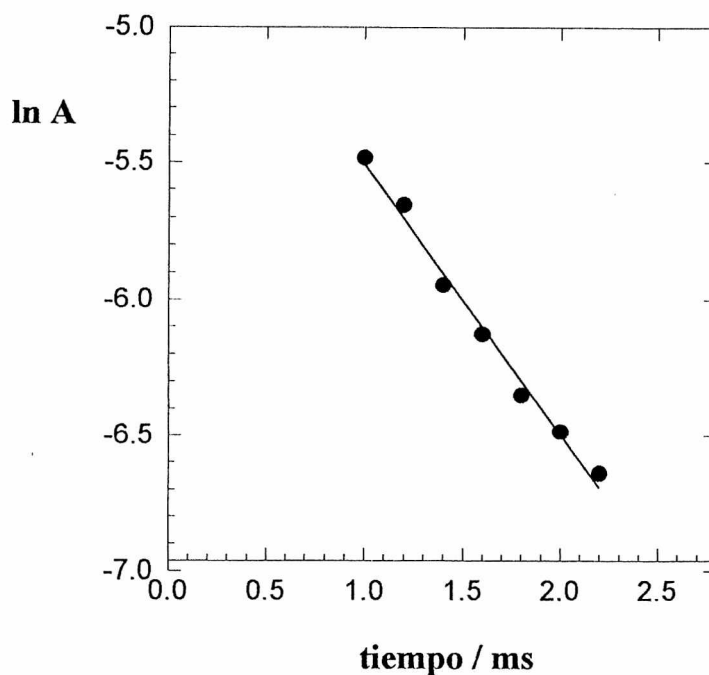
## Proceso rápido

Las trazas obtenidas a partir de estudios de flash fotólisis en la región de 330 - 380 nm permiten observar, tal como ya fuera mencionado, un proceso rápido, en la escala de tiempo del orden de los 2 milisegundos por división. Los decaimientos observados para las especies transientes originadas en este proceso corresponden a una reacción de pseudo primer orden.

Por ejemplo en la **Figura 1.16** puede observarse la dependencia lineal del logaritmo natural de la absorbancia correspondiente a especies transientes con el tiempo para un ensayo realizado bajo las siguientes condiciones experimentales: la temperatura fue de  $35^\circ C$ , la solución se burbujeó con  $N_2$ ,  $[Mo_2O_4]^{2+} = 1,04 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[Cl^-] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ , fuerza iónica = 1 M.

En la camisa que rodea la celda se colocó un filtro de Co-Ni constituido por soluciones acuosas de  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (27,6 % P/V) y  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (84 % P/V). Estas soluciones presentan un máximo de T% entre 265,2 y 265,5 nm, mientras que este

valor es prácticamente cero para  $\lambda < 250$  nm y  $\lambda > 280$  nm. Con el uso del filtro no se irradia la muestra en la región de longitudes de onda donde el ion cloruro presenta un máximo de absorción.



**Figura 1.16:** Decaimiento de pseudoprimer orden para el proceso observado en una escala de tiempo del orden de 1 ms/división registrado a  $\lambda$  de observación 340 nm.

En la **Tabla 1.11** se reúnen resultados de constantes de velocidad  $k_{\text{exp}}$  para este decaimiento y valores de absorbancia para las especies transientes con el objetivo de caracterizarlas.

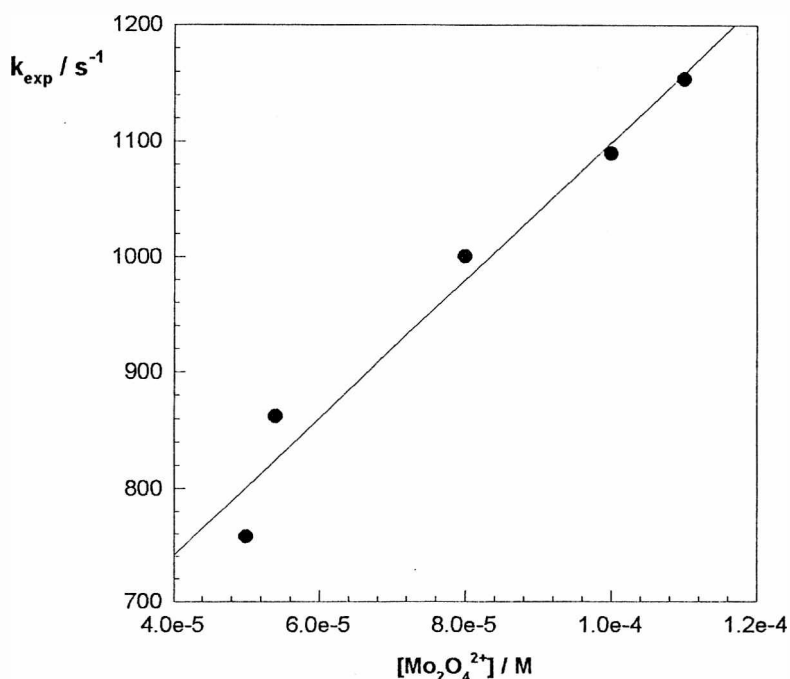
**Tabla 1.11:** Resultados de flash fotólisis para el proceso rápido realizados a 35°C, sobre soluciones de:  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,04 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{Cl}^-] = 1$  M;  $[\text{H}^+] = 0,15$  M; fuerza iónica = 1 M. En todos los casos se burbujearon las soluciones con  $\text{N}_2$ .

longitud de onda / nm	Absorbancia inicial	$k_{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$
330	0,0704	1208
340	0,0707	1065
350	0,0790	1151
360	0,0646	1064
370	0,0604	1066

### Efecto de la concentración de $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$

Se realizaron estudios de flash fotólisis a partir de soluciones de concentraciones variables de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ . Los experimentos se realizaron a  $35^\circ\text{C}$  y en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 330 y 380 nm.

En la **Figura 1.17** puede observarse que la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  es lineal.



**Figura 1.17:** Dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  para soluciones de las siguientes características:  $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ; fuerza iónica = 1 M. La temperatura de los experimentos fue  $35^\circ\text{C}$

En cuanto a los resultados obtenidos es necesario destacar que se limitan a la región del espectro entre 330 y 380 nm por razones de índole experimental que tienen que ver con la dificultad que se presenta para amplificar la pequeña señal de manera de poder analizar las trazas. Además no es posible trabajar con este sistema a longitudes de onda menores que 300 nm ya que en tales casos resulta importante la absorción de otras especies presentes lo que dificulta el estudio completo.

ESTUDIOS DE FLASH FOTÓLISIS EN  
PRESENCIA DE BROMURO COMO LIGANDO

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

En los estudios de flash fotólisis realizados a partir de soluciones ácidas del complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia de exceso de  $\text{Br}^-$  es posible observar la formación de especies transientes cuyo decaimiento sigue una ley de pseudo primer orden. Estos procesos son observados en una escala de tiempo entre 50 y 500 milisegundos por división y en un intervalo de longitudes de onda entre 380 y 480 nm.

De la misma forma que en los estudios realizados con ion cloruro como ligando, se analizó el efecto de distintas variables sobre el decaimiento del intermediario. El análisis cinético a partir de las trazas registradas se realizó para cada solución en estudio en el intervalo de longitudes de onda antes mencionado. Luego se obtuvo el promedio de las constantes de velocidad estimadas para cada longitud de onda ( $k_{\text{ob}}$ ).

En las soluciones de trabajo y dependiendo de las condiciones de pH, concentración de bromuro, concentración de perclorato de sodio se observó un cambio en la coloración en tiempos que oscilan entre uno y quince minutos. Con la finalidad de comprender este fenómeno, decidió estudiarse las causas de estos cambios. Se realizaron diversos estudios cinéticos, en distintas condiciones experimentales: concentración de ion bromuro, pH, concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  y burbujeo de diversos gases. Así pudieron caracterizarse los productos de reacción y se llegó a la conclusión de que la reacción responsable de los cambios observados ocurre debido a la presencia de una impureza ( $\text{NaClO}_3$ ) que se halla en concentraciones muy pequeñas en el perclorato de sodio usado hasta ese momento para ajustar el valor de la fuerza iónica.

Debido a la incompatibilidad entre los aniones  $\text{Br}^-$  y  $\text{ClO}_3^-$  en medio ácido<sup>(32)</sup>, la presencia de un proceso redox entre estas especies debe ser considerado como responsable de los cambios observados. Se ha reportado para esta reacción la formación de  $\text{Br}_3^-$ , cuyo espectro de absorción es coincidente con el obtenido en nuestras condiciones experimentales donde se observa además que el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  tiene un efecto catalítico sobre la reacción redox mencionada. El estudio del efecto catalítico del complejo dimérico de  $\text{Mo}^V$  se detalla por separado en la **Parte 2** de este trabajo. A continuación se describirá la reacción fotoquímica .

En la preparación de las primeras soluciones se usó perclorato de sodio Riedel de Haën y Fluka. Ambos reactivos contienen clorato en una concentración que afectaba la estabilidad de las soluciones de trabajo. Es habitual que en los experimentos de flash fotólisis se empleen las soluciones dentro de los 15 minutos desde su preparación, exponiéndolas a no más de 5 ó 6 flashes. En este intervalo de tiempo y en aquellas condiciones experimentales donde no fue posible observar a simple vista cambios de coloración se realizaron ensayos fotoquímicos a 25°C usando dichas soluciones. Para decidir si los parámetros cinéticos obtenidos a partir de esos experimentos eran válidos, se registraron los decaimientos obtenidos fotolizando una misma solución con flashes de luz sucesivos a distintos tiempos desde su preparación. Los resultados, que se muestran en la **Tabla 1.12** en condiciones en las que la oxidación de bromuro por clorato se pone de manifiesto indican que la constante de velocidad observada para los decaimientos de primer orden ( $k_{ob}$ ) permanece constante, dentro del error experimental ( $\pm 10\%$ ), durante los primeros 30 minutos.

**Tabla 1.12:** Dependencia de  $k_{ob}$  con el tiempo transcurrido desde la preparación de la solución. La composición de la solución utilizada fue:  $[Br^-] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[H^+] = 0,8 \text{ M}$ ;  $[Mo_2O_4^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ , temperatura =  $35^\circ\text{C}$  y  $\lambda$  de observación =  $420 \text{ nm}$ ,

Tiempo (minutos)	$k_{ob} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
6,5	10,72
10,0	11,12
15,0	11,65
20,0	12,90
25,0	12,70
30,0	10,16

Si bien pueden considerarse válidos los experimentos realizados a  $25^\circ\text{C}$ , para la realización de ensayos de flash fotólisis posteriores se tomó la precaución de utilizar perclorato de sodio libre de clorato o cuya contenido en este ion sea suficientemente bajo como para que no se observe la reacción térmica.

El contenido de clorato en perclorato de sodio de varias marcas comerciales fue analizado según técnicas colorimétricas<sup>(33)</sup> y decidió usarse el perclorato Merck, que reúne las condiciones requeridas. La descripción del método analítico empleado se detalla en la **Parte 2** de este trabajo.

Como metodología general de trabajo, y para evitar la presencia de otros procesos que pueden alterar la interpretación de los resultados se decidió someter a un solo flash de luz las soluciones recién preparadas. Esta precaución puede evitar la formación de  $Br^\bullet$  radical por fotólisis del ion bromuro y que conduzca a la posterior formación de  $Br_3^-$ . Esta especie debido a su alto coeficiente de extinción en el intervalo de longitudes de onda de irradiación puede actuar como un filtro interno. La formación de  $Br_3^-$  queda fácilmente en evidencia fotolizando soluciones de  $Br^-$  en medio ácido.



Las constantes de decaimiento obtenidas para todas las longitudes de onda y a partir de cada solución se promedian a fin de obtener los valores de  $k_{ob}$ . En la **Tabla 1.13** se presentan las constantes de velocidad observadas para las distintas condiciones experimentales.

**Tabla 1.13:** Valores de  $k_{ob}$  para distintas condiciones experimentales con  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  y fuerza iónica = 3 M. Cada experimento es el promedio de medidas realizadas en condiciones idénticas a partir de soluciones recién preparadas. Luego del primer flash las soluciones se descartan.

**Temperatura = 20° C**

$[\text{Br}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{ob} / \text{s}^{-1}$
0,1	0,600	3,10
0,1	0,800	2,60
0,1	1,000	1,70
0,1	1,200	1,41
0,1	1,600	1,40
0,1	1,800	1,10
0,5	0,200	8,40
0,5	0,400	4,10
0,5	0,600	3,45
0,5	0,800	3,00
0,5	1,000	1,70
0,5	1,200	0,84
1,0	0,200	6,65
1,0	0,400	3,74
1,0	0,600	3,20
1,0	0,800	2,46
1,0	1,000	1,95
1,0	1,200	1,66
1,5	0,200	7,41
1,5	0,400	4,57
1,5	0,600	2,96
1,5	0,800	2,73
1,5	1,000	2,13
1,5	1,200	1,35

Temperatura = 25<sup>o</sup> C

[Br <sup>-</sup> ] / M	[H <sup>+</sup> ] / M	k <sub>ob</sub> / s <sup>-1</sup>
0,1	0,408	10,80
0,1	0,808	5,50
0,1	1,208	3,00
0,1	1,608	2,30
0,1	1,808	2,40
0,5	0,208	15,90
0,5	0,408	8,70
0,5	0,608	5,56
0,5	0,808	3,60
0,5	1,208	2,78
0,5	1,608	1,70
1,0	0,208	12,05
1,0	0,408	6,43
1,0	0,608	4,30
1,0	0,808	2,70
1,0	1,808	2,07
1,0	0,208	10,40
1,0	0,408	5,70
1,0	0,608	5,90
1,0	0,808	4,00
1,0	1,208	2,67
1,5	0,208	10,25
1,5	0,408	5,50
1,5	0,608	3,48
1,5	0,808	3,15
1,5	1,208	2,00
1,5	0,408	6,58
1,5	1,208	2,79

Temperatura = 30<sup>o</sup> C

[Br <sup>-</sup> ] / M	[H <sup>+</sup> ] / M	k <sub>ob</sub> / s <sup>-1</sup>
0,1	0,410	11,36
0,1	0,610	8,38

$[\text{Br}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
0,1	0,810	6,06
0,1	1,010	4,57
0,1	1,210	3,56
0,5	0,410	11,97
0,5	0,610	7,78
0,5	0,810	6,39
0,5	1,010	4,46
0,5	1,210	4,34
0,5	1,610	3,12
1,0	0,210	15,28
1,0	0,410	9,92
1,0	0,610	7,59
1,0	0,810	4,91
1,0	1,010	4,27
1,0	1,210	3,52
1,0	1,610	2,54
1,5	0,410	7,81
1,5	0,610	5,29
1,5	0,810	4,13
1,5	1,010	3,33
1,5	1,210	2,48
1,5	1,610	1,99

**Temperatura = 35° C**

$[\text{Br}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
0,1	0,391	34,17
0,1	0,571	26,26
0,1	0,758	14,54
0,1	1,124	7,45
0,1	1,492	5,15
0,5	0,408	24,46
0,5	0,608	16,93
0,5	0,808	12,55
0,5	1,208	7,84
0,5	1,600	4,52
1,0	0,408	17,30

$[\text{Br}^-] / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{ob}} / \text{s}^{-1}$
1,0	0,608	12,36
1,0	0,808	10,59
1,0	1,208	6,28
1,0	1,600	4,03

### Dependencia de $k_{\text{ob}}$ con la concentración de protones y de bromuro.

Un análisis detallado de los resultados experimentales indica que, a temperatura constante y a concentración de bromuro constante, la inversa de  $k_{\text{ob}}$  depende linealmente de la concentración de protones, con ordenadas al origen nulas dentro del error experimental.

Las pendientes de las rectas anteriores se determinaron por regresión lineal. En la **Tabla 1.14** se presentan los valores de las pendientes obtenidas y los correspondientes coeficientes de regresión lineal ( $r$ ).

**Tabla 1.14:** Valores de las pendientes de las rectas obtenidas al representar  $k_{\text{ob}}^{-1}$  vs.  $[\text{H}^+]$  para las distintas temperaturas

Temperatura = 20° C

$[\text{Br}^-] / \text{M}$	pendiente / $\text{sM}^{-1}$	$r$
0,1	0,51	0,953
0,5	0,52	0,942
1,0	0,52	0,996
1,5	0,49	0,959

pendiente promedio =  $(0,51 \pm 0,01) \text{ s M}^{-1}$

Temperatura = 25° C

[Br <sup>-</sup> ] / M	pendiente / sM <sup>-1</sup>	r
0,1	0,25	0,978
0,5	0,34	0,988
1,0	0,31	0,986
1,5	0,36	0,995

pendiente promedio =  $(0,31 \pm 0,06)$  s M<sup>-1</sup>

Temperatura = 30° C

[Br <sup>-</sup> ] / M	pendiente / sM <sup>-1</sup>	r
0,1	0,22	0,993
0,5	0,20	0,991
1,0	0,24	0,996
1,5	0,30	0,995

pendiente promedio =  $(0,24 \pm 0,05)$  s M<sup>-1</sup>

Temperatura = 35° C

[Br <sup>-</sup> ] / M	pendiente / sM <sup>-1</sup>	r
0,1	0,12	0,994
0,5	0,12	0,979
1,0	0,13	0,984

pendiente promedio =  $(0,123 \pm 0,006)$  s M<sup>-1</sup>

En la **Tabla 1.14** puede observarse que, a temperatura constante, las pendientes no dependen de la concentración de bromuro por lo tanto se calcularon los promedios de las mismas para cada temperatura.

De acuerdo a lo expuesto antes se realizaron gráficas de  $k_{ob}^{-1}$  en función de  $[H^+]$  a partir de todos los resultados experimentales obtenidos para cada una de las temperaturas de trabajo. Esto se presenta en las **Figuras 1.18 (a), (b), (c) y (d)**.

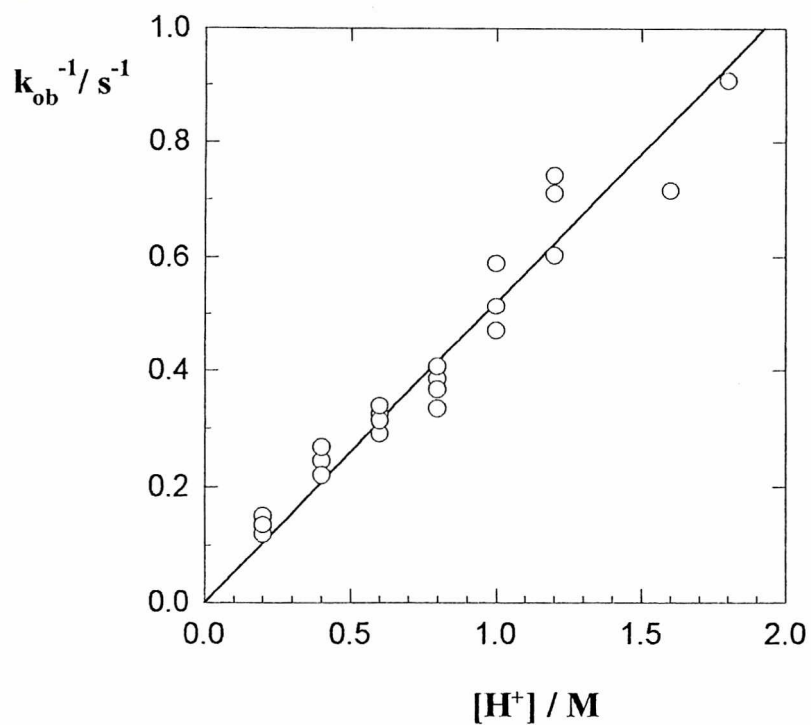


Figura 1.18 (a)

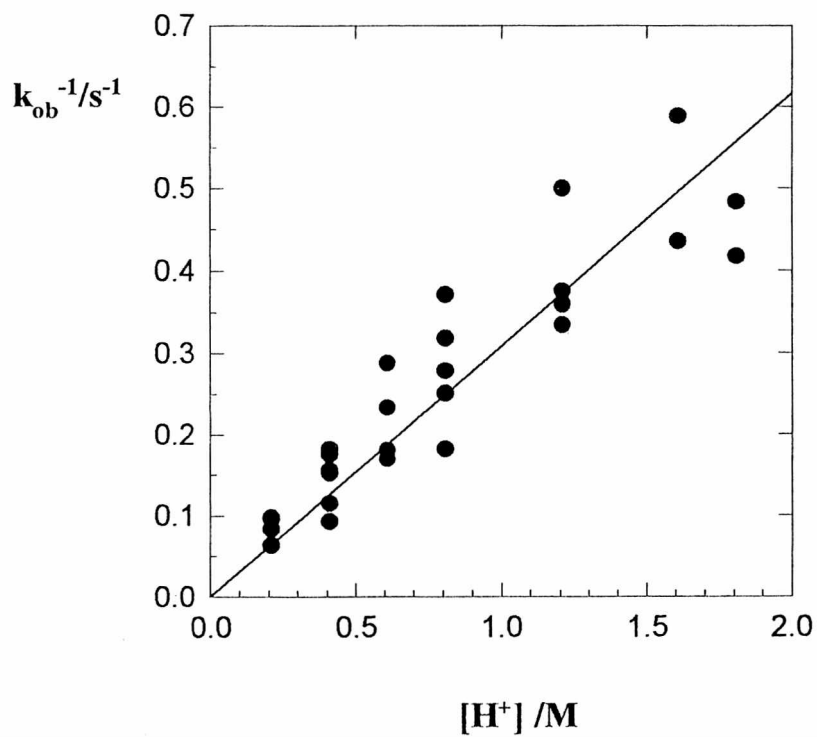


Figura 1.18 (b)

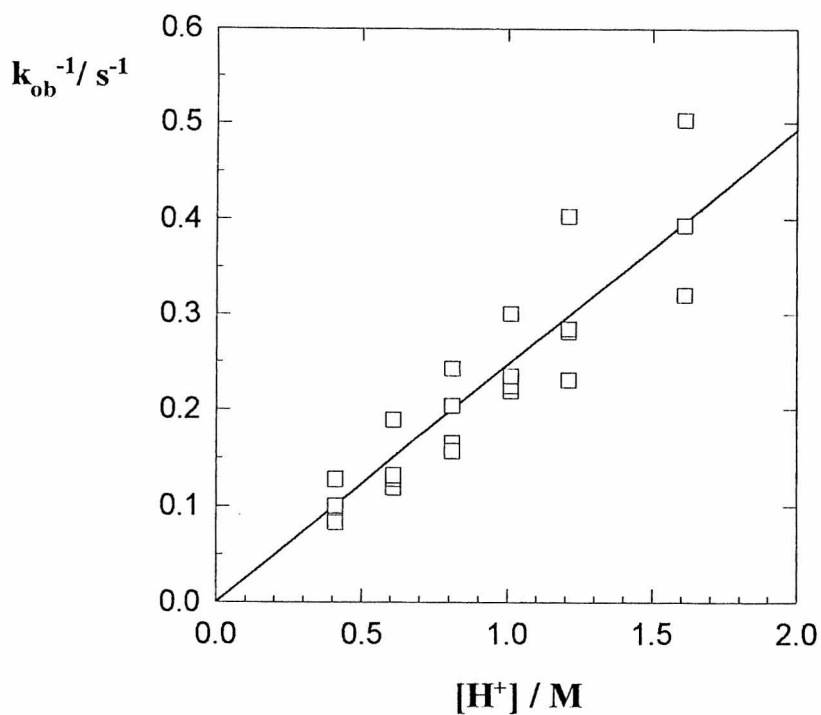


Figura 1.18 (c)

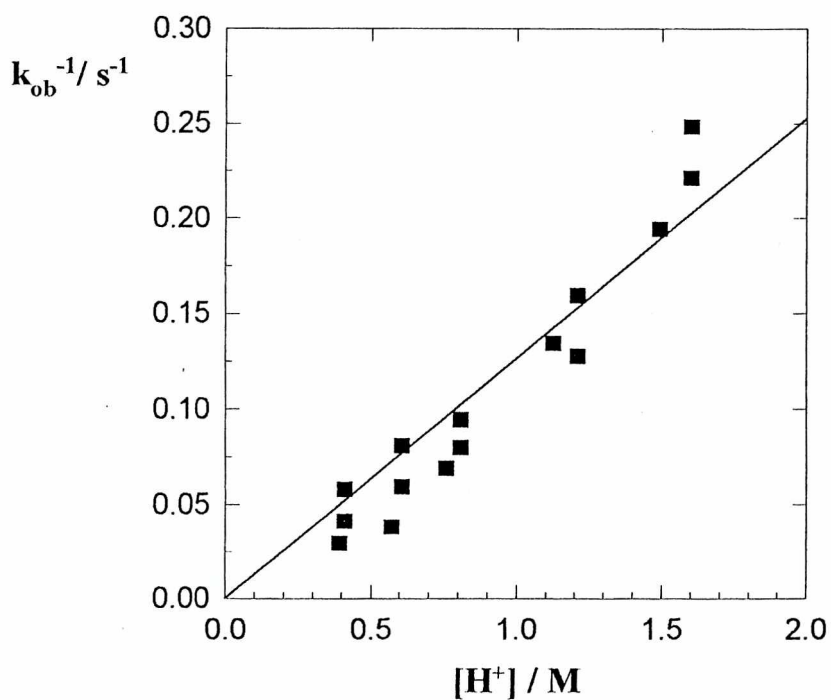


Figura 1.18 (d)

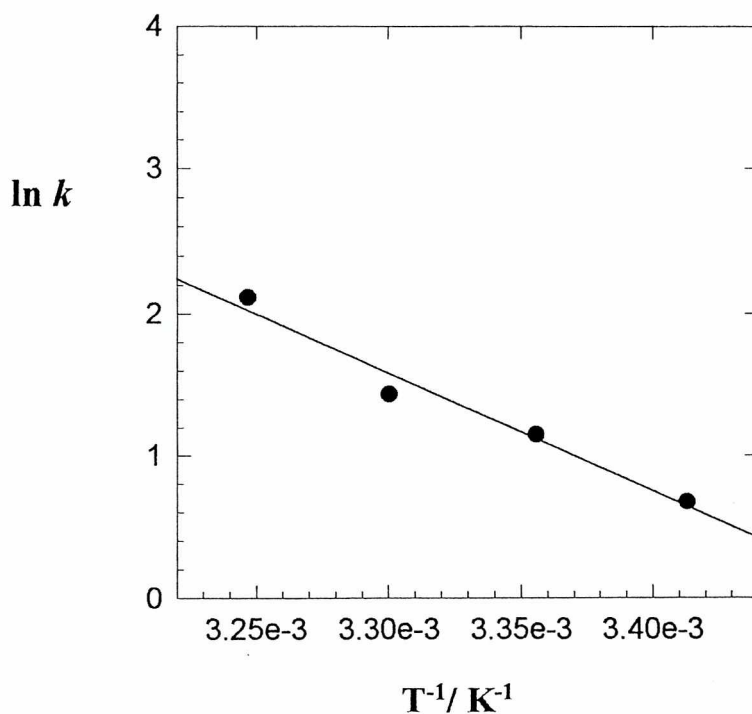
**Figuras 1.18:** Dependencia lineal de  $k_{ob}^{-1}$  con la concentración de protones para las distintas temperaturas: (a) 20°C, (b) 25°C, (c) 30°C, (d) 35°C,. La concentración de  $Mo_2O_4^{2+}$  fue  $10^{-4}$  M y la fuerza iónica 3 M

De acuerdo al comportamiento observado es posible proponer la siguiente dependencia de  $k_{ob}$  con la concentración de protones:

$$k_{ob} = k [H^+]^{-1}$$

donde  $k$  corresponde a la pendiente de las rectas presentadas en las **Figuras 1.18**.

La representación del logaritmo natural de  $k$  en función de  $T^{-1}$  muestra un comportamiento lineal, tal como puede observarse en la **Figura 1.19**.



**Figura 1.19:** Representación del  $\ln k$  en función de  $T^{-1}$ .

La pendiente de esta recta corresponde a una energía de activación global de  $68 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



## Estudio del efecto de otras variables sobre $k_{ob}$

### Efecto del Oxígeno

En la **Tabla 1.15** se presentan los datos que fueron obtenidos a partir de dos soluciones de idéntica composición, una fue burbujeadada con nitrógeno, procedimiento habitual, y la otra con oxígeno. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

**Tabla 1.15:** Efecto del oxígeno sobre la constante de decaimiento del intermediario para una solución de  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[Br^-] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ , fuerza iónica 3 M y a temperatura ambiente.

gas usado para burbujear la solución	$k_{ob} / s^{-1}$
$N_2$	2,41
$O_2$	2,69

### Efecto de la concentración de $Mo_2O_4^{2+}$

Para el estudio del efecto de la concentración de  $Mo_2O_4^{2+}$  sobre  $k_{ob}$  se realizaron ensayos a temperatura ambiente a partir de soluciones burbujeadas con nitrógeno de las siguientes características:  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[Br^-] = 0,5 \text{ M}$ ; fuerza iónica 3 M. Los valores de la constante de decaimiento se presentan en la **Tabla 1.16**.

**Tabla 1.16:** Efecto de la concentración de  $Mo_2O_4^{2+}$  sobre la constante de decaimiento del intermediario para una solución de  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[Br^-] = 0,5 \text{ M}$ ; fuerza iónica 3 M, temperatura ambiente y burbujeadada con  $N_2$ .

$[Mo_2O_4^{2+}]/10^{-4} \text{ M}$	$k_{ob} / s^{-1}$
0,48	2,87
2,4	2,80

Los resultados expuestos en las **Tablas 1.15** y **1.16** indican que las variables analizadas en dichos casos no afectan la cinética estudiada.

## Efecto de la fuerza iónica

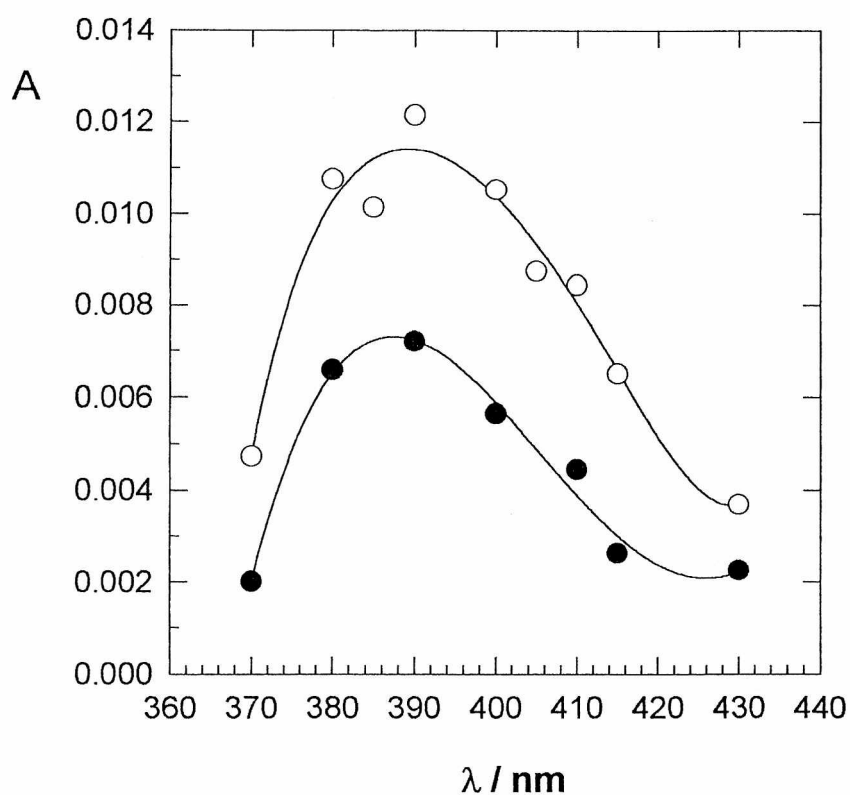
Al estudiar este sistema se observó una significativa influencia de la fuerza iónica sobre  $k_{ob}$ . Se usaron soluciones de la siguiente composición:  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[Br^-] = 0,5 \text{ M}$ ;  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ M}$  donde se varió la fuerza iónica entre 1,0 y 3,0 M. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 1.17** donde puede observarse una disminución de  $k_{ob}$  con el aumento de la fuerza iónica.

**Tabla 1.17:** Valores de  $k_{ob}$  para soluciones en las que se varió la fuerza iónica a distintos valores entre 1 y 3 M.

fuerza iónica / M	$k_{ob} / s^{-1}$
1,0	4,65
1,5	3,88
2,0	3,38
2,5	3,11
3,0	2,41

## Caracterización del intermediario de reacción

A los efectos de caracterizar el intermediario se determinó, a partir de las señales obtenidas en los experimentos de flash fotólisis, su espectro de absorción inmediatamente después de la irradiación del flash y luego de transcurrido un cierto tiempo. En la **Figura 1.20** se grafican los espectros de absorción para el intermediario correspondientes  $t = 0$  y  $t = 500$  milisegundos, se observa la coincidencia en la posición de la banda de absorción, lo que indica que se trata del mismo intermediario.



**Figura 1.20:** Espectros de absorción del intermediario correspondientes a (○)  $t=0$  (●)  $t=500$  ms para una solución de  $[H^+] = 1,5$  M;  $[Br^-] = 0,1$  M;  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$  M, fuerza iónica 3 M y temperatura ambiente.

El espectro de absorción de las especies transientes presenta un máximo cuya posición depende de la concentración de bromuro pero es independiente de la concentración de protones, lo que puede observarse en las **Figuras 1.21**. En la **Figura 1.21 (a)** puede observarse que la posición del máximo se desplaza a longitudes de onda mayores al aumentar la concentración de ligando. Esto coincide con lo observado en sistemas estudiados con anterioridad. En la **Figura 1.21 (b)** se observa el espectro de absorción del intermediario a diferentes concentraciones de protones.

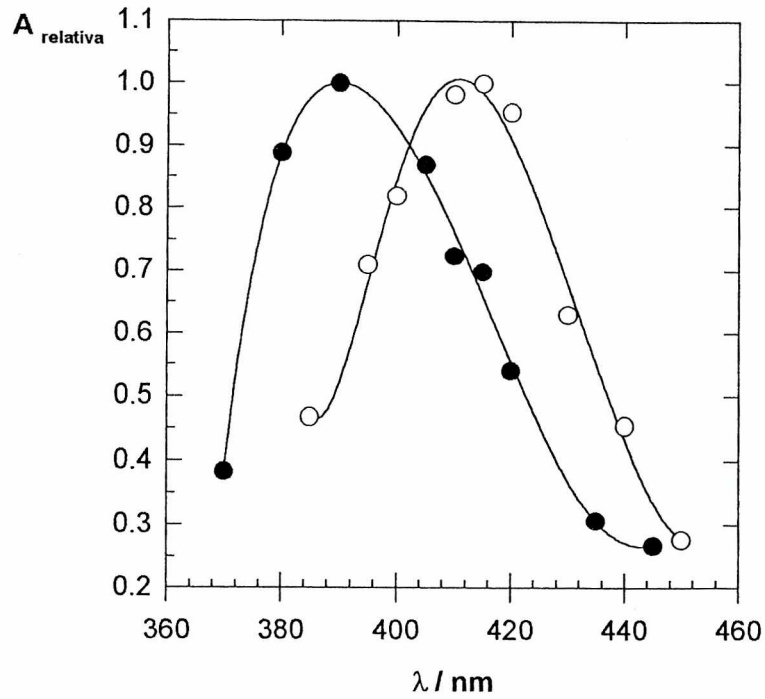


Figura 1.21 (a)

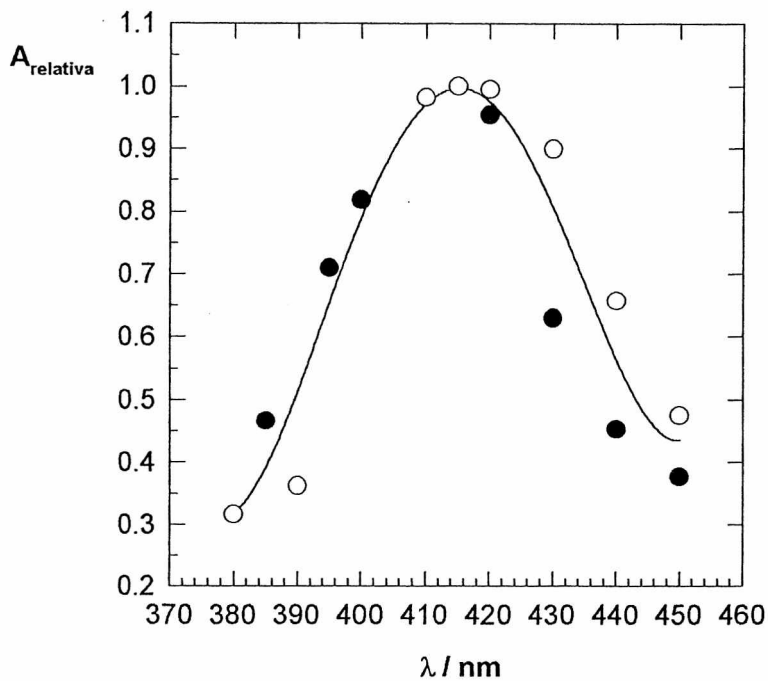
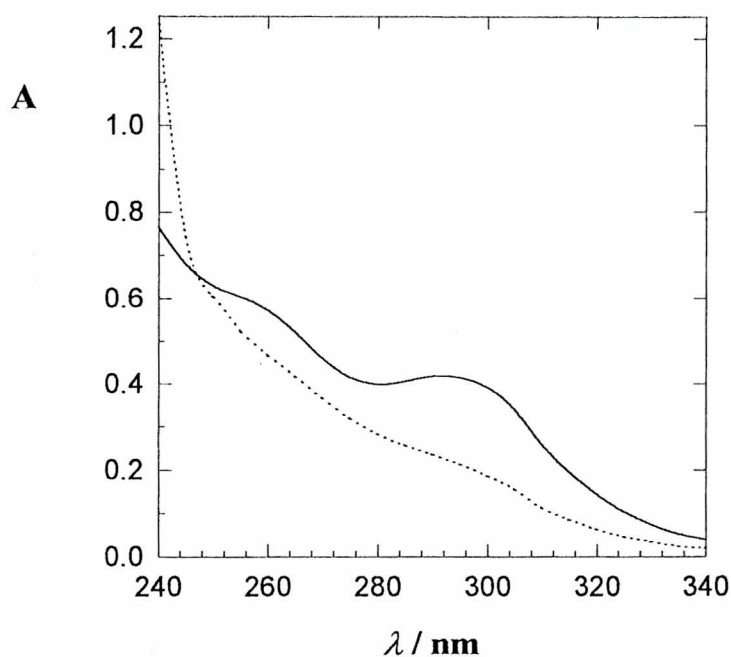


Figura 1.21 (b)

**Figura 1.21:** Espectro de absorción del intermediario para soluciones de fuerza iónica 3 M, temperatura ambiente y  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4}$  M. **(a)** Muestra la dependencia de la posición del máximo de la banda de absorción con la concentración de bromuro (○)  $[\text{Br}^-] = 0,1$  M y (●)  $[\text{Br}^-] = 1,5$  M e igual concentración de protones  $[\text{H}^+] = 1,5$  M. **(b)** Espectro de absorción del intermediario en soluciones de diferente concentración de protones: (○)  $[\text{H}^+] = 0,1$  M y (●)  $[\text{H}^+] = 1,5$  M en ambos casos  $[\text{Br}^-] = 1,5$  M.

## Análisis de los productos de reacción

Con el fin de caracterizar los productos de reacción se realizaron estudios de fotólisis estacionaria sobre soluciones ácidas de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia de ion bromuro. Se utilizó una lámpara de mercurio y se colocó la muestra en una celda de cuarzo. Analizando los espectros de absorción de la muestra a medida que es irradiada se observa una disminución en las bandas correspondientes al dímero de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  y un aumento en las bandas características de los compuestos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en el intervalo de longitudes de onda 200 a 240 nm. En la **Figura 1.22** puede observarse el espectro de absorción de la solución antes de la fotólisis y luego de 5 horas de irradiación.



**Figura 1.22:** Espectro de absorción de la solución sin irradiar (—) y luego de 5 horas de fotólisis (····). La composición de la solución es:  $[\text{H}^+] = 0,2 \text{ M}$ ;  $[\text{Br}^-] = 0,01 \text{ M}$ ;  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , fuerza iónica 3 M y temperatura ambiente.

Los estudios cromatográficos realizados en similares condiciones a las detalladas para el sistema en presencia de ligando cloruro muestra la formación de  $\text{H}_2$  de difícil

cuantificación. El cromatógrafo se calibra como ya se mencionara usando una mezcla de  $H_2$  y He. El análisis cromatográfico de la fase gaseosa en equilibrio con la muestra fotolizada aproximadamente durante 7 horas, dio como resultado un pico cuya posición coincide con el correspondiente al  $H_2$  en el experimento de calibración.

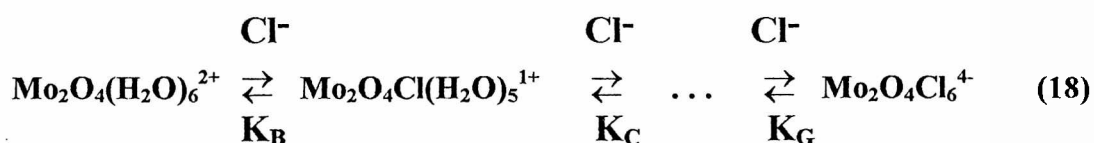
ESTUDIOS FOTOQUIMICOS. DISCUSIÓN

## Flash fotólisis de soluciones ácidas de $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en presencia de $\text{Cl}^-$ en exceso.

### Introducción

La información bibliográfica sobre los equilibrios de asociación de  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  con  $\text{Cl}^-$  en soluciones ácidas es escasa e incompleta. De acuerdo a algunos autores<sup>(2)(34)</sup> la especie más abundante en soluciones de  $\text{NaCl}$  1 M y concentración de protones 0,1 M es  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_6^{4-}$ . Por otro lado Sykes y colaboradores<sup>(35)</sup> observaron que el espectro de absorción de soluciones de  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  en medio  $\text{HClO}_4$  1M y en presencia de concentraciones variables de cloruro (entre 0,01M y 1 M) no presenta cambios apreciables. Esto puede deberse a que en tales condiciones la proporción de complejo con distinto grado de sustitución de ligando agua por cloruro no es significativa o que la diferencia entre los espectros de absorción de las distintas especies no es importante. Callaham y colaboradores<sup>(36)</sup> sintetizaron el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PyrH})_2$  a partir de soluciones de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  en  $\text{HCl}$  4 M, tales soluciones acuosas fueron reportadas como inestables. Esto no descarta la existencia de especies con distinto grado de sustitución de moléculas de agua por iones cloruro.

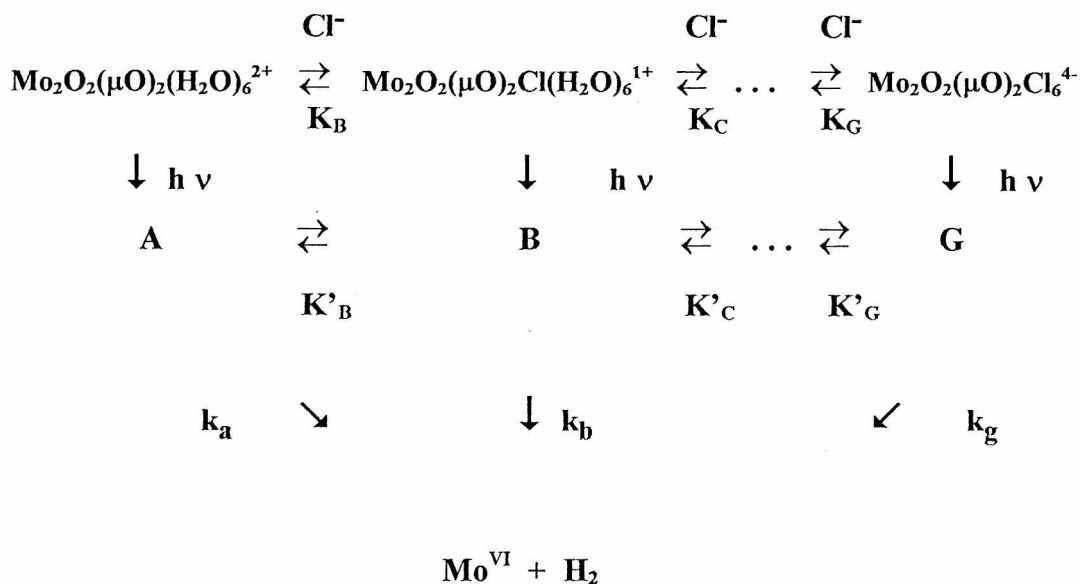
Consecuentemente consideraremos posible bajo nuestras condiciones experimentales los siguientes equilibrios:



En estas condiciones el número de especies que se fotoexcitan simultáneamente crece con el número de equilibrios presentes. La compleja dependencia de  $k_{\text{ob}}$  con la concentración de cloruros y el cambio observado en la posición del máximo de la banda de absorción del transiente al cambiar la concentración de cloruros sugiere que como consecuencia de la irradiación se produce más de un intermediario.



Por este motivo consideraremos en una primera instancia las siguientes reacciones que describen la secuencia de procesos asociados con la fotolabilización de estos complejos:



**Esquema 1**

Para este esquema, el decaimiento de todos los transientes formados conduce a la siguiente ecuación de velocidad:

$$-d[\text{I}]/dt = k_a [\text{A}] + k_b [\text{B}] + \dots + k_g [\text{G}] \quad (19)$$

donde **[I]** es la concentración total de intermediarios, es decir

$$[\text{I}] = [\text{A}] + [\text{B}] + [\text{C}] + \dots + [\text{G}] \quad (20)$$

Los resultados experimentales presentados anteriormente se corresponden a un único decaimiento en todas las condiciones experimentales. Esto sugiere que todos los intermediarios deberían decaer a través de un mismo camino de reacción. Este comportamiento puede explicarse considerando que **A**, **B**, **C**, ... y **G** son especies relacionadas entre sí, tal como se indica en el **Esquema 1**.

Una consecuencia importante de los equilibrios antes mencionados es que la concentración relativa de cada especie depende sólo de la concentración de cloruros.

La ecuación de velocidad puede ser formulada entonces como:

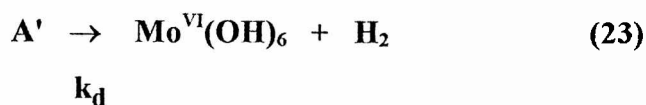
$$-\frac{dI}{dt} = [I] \frac{k_a + k_b K'_B [Cl^-] + \dots + k_g K'_G [Cl^-]^6}{1 + K'_B [Cl^-] + \dots + K'_B K'_C \dots K'_G [Cl^-]^6} = k [I] \quad (21)$$

La dependencia de la constante de velocidad observada ( $k_{ob}$ ) con la concentración de cloruros, obtenida a partir de los resultados experimentales y que fuera presentada anteriormente, puede ser derivada de la ecuación anterior considerando que:

(a)  $K'_B > K'_C, K'_D, K'_E, \dots, K'_G$ , lo que indica que sólo el complejo monoclorado **B** se encuentra presente en concentraciones apreciables.

(b) Sólo el decaimiento del acuo complejo **A** conduce al producto final. Esto implica que  $k_a \gg k_b, k_c, \dots, k_g$ . Si otra especie estuviera involucrada en este paso en una cantidad considerable se observaría una dependencia diferente de la constante de velocidad experimental con la concentración de cloruros.

Estudios previos de flash fotólisis sobre soluciones acuosas de dímeros de Mo(V) <sup>(13)(15)</sup>, han permitido establecer que su fotolabilización induce la formación de un intermediario monopuentado que aquí es identificado como **A**. Esta especie se encuentra en equilibrio ácido base con la forma básica **A'** que luego se descompone para dar  $Mo^{VI}$  e  $H_2$ , es decir:



entonces:

$$k_a = K_H k_d / [H^+] \quad (24)$$

Al resolver el mecanismo propuesto, teniendo en cuenta el equilibrio anterior, la constante de velocidad para el decaimiento observado resulta

$$k = \frac{K_H k_d}{[H^+] (1 + K'_B [Cl^-])} \quad (25)$$

Comparando la ecuación (25) con la expresión obtenida para  $k_{ob}$  (ecuación (11)) es posible concluir que  $a = K_H k_d$  y  $b = K'_B$

A partir de los valores de  $a$  y  $b$  obtenidos a distintas temperaturas se calcularon las energías globales de activación  $E_a$  y  $E_b$  y teniendo en cuenta que:

$$\frac{\delta \ln K_H}{\delta T} = \frac{\Delta H_H}{RT^2} ; \quad \frac{\delta \ln k_d}{\delta T} = \frac{E_d}{RT^2} \quad y \quad \frac{\delta \ln K'_B}{\delta T} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad (26)$$

se tiene que:

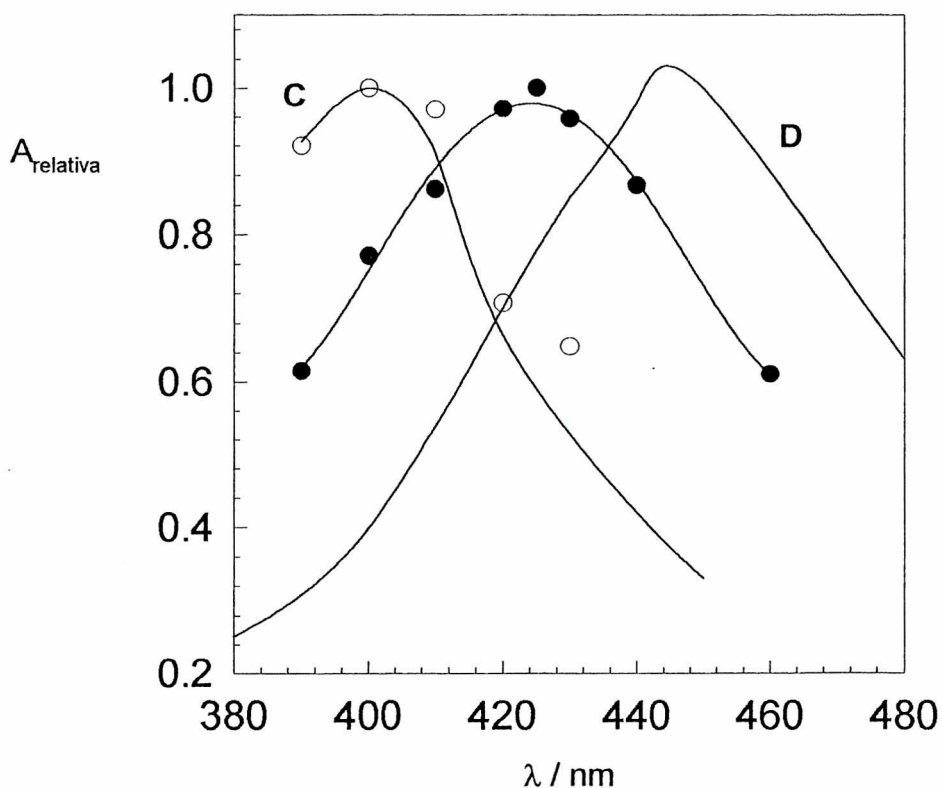
$$E_a = \Delta H_H + E_d = 90 \pm 2 \text{ kJ M}^{-1} \quad (27)$$

$$E_b = \Delta H_B = 42 \pm 8 \text{ kJ M}^{-1} \quad (28)$$

## Naturaleza de los intermediarios formados

La naturaleza de los productos de reacción indican que el proceso global es una reacción redox donde el  $\text{Mo}^{\text{V}}$  es oxidado a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  y se forma hidrógeno por reducción de una molécula de agua.

A partir de las consideraciones realizadas previamente puede plantearse que bajo las condiciones experimentales en las que se realizó el presente trabajo, sólo son observadas dos especies transientes **A** y **B**. En la **Figura 1.23** se representan los espectros de los intermediarios registrados trabajando con soluciones de dos concentraciones de cloruro diferentes y se los compara con los espectros de absorción reportados para  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$  (curva **C**)<sup>(13)</sup> y  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_8^{4-}$  (curva **D**)<sup>(37)</sup>.



**Figura 1.23:** Espectro de absorción del intermediario obtenido a  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M}$  (○) y  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$  (●). Las curvas **(C)** y **(D)** son los espectros de absorción correspondientes a  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_8^{4-}$  respectivamente.

Es razonable considerar que el espectro del intermediario observado en experimentos con concentraciones bajas de cloruros ( $[\text{Cl}^-] \cong 0,01 \text{ M}$ ) corresponde a la especie **A** mientras que para concentraciones elevadas de cloruro ( $[\text{Cl}^-] \geq 1 \text{ M}$ ) corresponde a la especie **B**.

Partiendo del espectro del transiente y de la evidencia experimental que el oxígeno no afecta el valor de la constante de velocidad observada, se considera que los intermediarios **A** y **B** son especies diméricas de molibdeno. Si se tratara de oxo-monómeros de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  o  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  el oxígeno afectaría la velocidad del proceso observado<sup>(2)(38)</sup>. Entonces la monomerización deberá ocurrir después de la formación de estos intermediarios. Este comportamiento ha sido observado en la fotoquímica tanto en soluciones acuosas como no acuosas de estos sistemas.

El estado de oxidación de los intermediarios formados puede ser  $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$  o  $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{Mo}^{\text{V}}$ .

El estado de oxidación del intermediario  $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{Mo}^{\text{V}}$  no ha sido considerado como resultante de este proceso de fotolabilización porque para este sistema no fue observada, en nuestras condiciones experimentales, una ancha banda de absorción en la zona de 600 a 700 nm característica de estos dímeros de valencia mixta <sup>(2)(14)(39)</sup>. Esto no impide que por procesos paralelos (fotooxidación) puedan generarse intermediarios de valencia mixta, tal como se analizará más adelante.

Los dímeros  $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$  han sido reportados como muy inestables con un tiempo medio promedio del orden de 200  $\mu\text{s}$ , además la ruptura del enlace Mo-Mo es independiente del pH<sup>(14)(40)</sup>. Esto no coincide con nuestras observaciones experimentales donde el decaimiento de las especies transientes transcurre en un intervalo de tiempo que va del milisegundo al segundo y se observa una clara dependencia con el pH de las constantes de velocidad observadas.

Estas consideraciones apoyan la hipótesis de que el proceso fotoquímico primario consiste en la apertura de un puente oxígeno sin cambio en el estado de oxidación del molibdeno, y el transiente observado puede ser identificado como un complejo  $\mu$ -oxo-

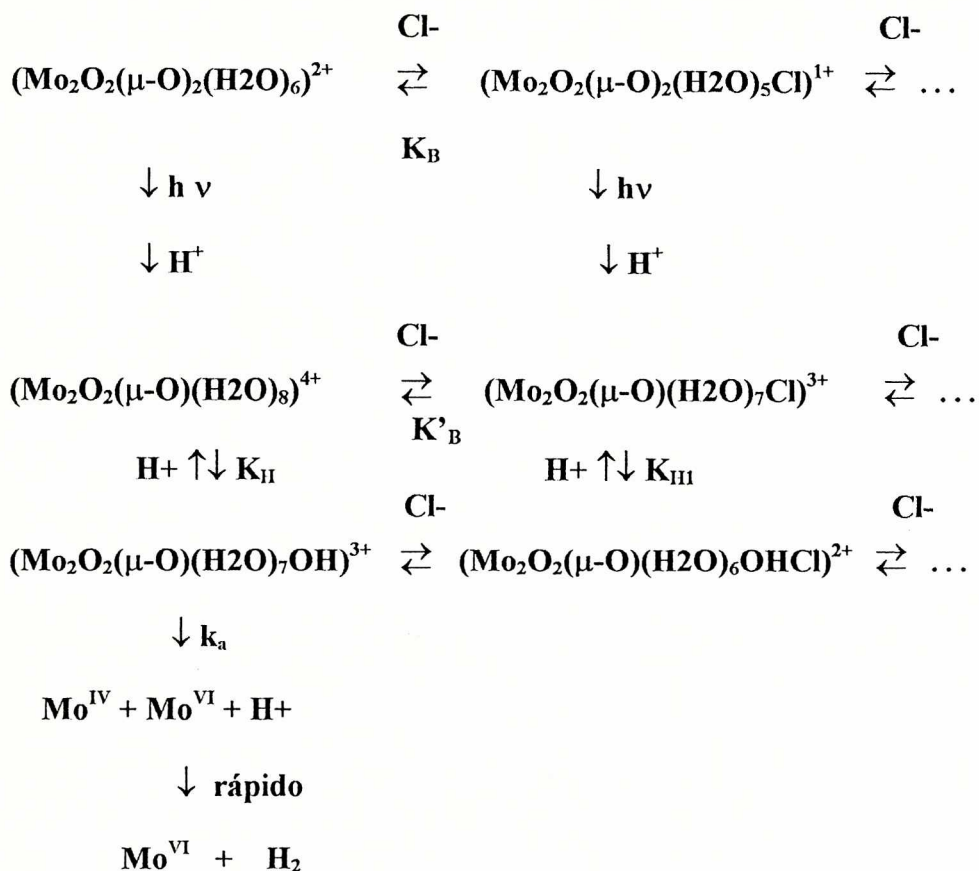
bis-(oxo-molibdeno(V)). Argumentos similares ya han sido discutidos al analizar algunas reacciones fotoquímicas que involucran otros  $\mu$ -oxo complejos de molibdeno<sup>(13)(15)(16)</sup>.

Para compuestos monopunteados de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  se han reportado bandas de absorción en la zona de 400 a 550 nm<sup>(2)(41)(42)(43)</sup>. En consecuencia las bandas de absorción con máximo a 400 y 425 nm observadas para **A** y **B** respectivamente, son indicativas de que estos intermediarios efectivamente pueden ser identificados como especies monopunteadas.

El espectro observado para la especie **A** coincide con uno reportado para  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ <sup>(13)</sup>. El espectro reportado para  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{Cl})_6^{4-}$  presenta un máximo aproximadamente en 450 nm<sup>(37)</sup>. El espectro del intermediario **B** que se asigna a una especie monoclorada debería encontrarse en una región entre 400 y 450 nm. Esto es lo que se observa y se muestra en la Figura 1.24 lo que constituye un apoyo para la hipótesis formulada en el mecanismo planteado en el Esquema 1.

Tal como se ha propuesto en la literatura, los oxocomplejos monopunteados de molibdeno son capaces de reducir sustratos coordinados<sup>(16)(42)</sup> oxidándose el metal a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . La reacción de desproporción del acuo complejo que presenta el grupo  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})$  conduciría a especies monoméricas de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . Las especies monoméricas de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  rápidamente se oxidan a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  o  $\text{Mo}^{\text{V}}$  dependiendo de las condiciones experimentales<sup>(44)</sup>. Esta reacción no puede detectarse con el equipamiento del que se dispone actualmente en nuestro laboratorio. Sin embargo como sólo se observa  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  como producto final entonces debe esperarse que  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  se oxide a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . Este proceso debe ser simultáneo con la reducción de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$ , en la esfera de coordinación del  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Este mecanismo ha sido propuesto en numerosos trabajos<sup>(13)(14)(15)(16)</sup> y en el caso particular de ciano complejos de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ , reaccionan con soluciones concentradas de hidróxido de sodio para dar  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  e  $\text{H}_2$ <sup>(45)</sup>.

Estas consideraciones apoyan el mecanismo planteado para la reacción en estudio y que se presenta a continuación:



### Esquema 2

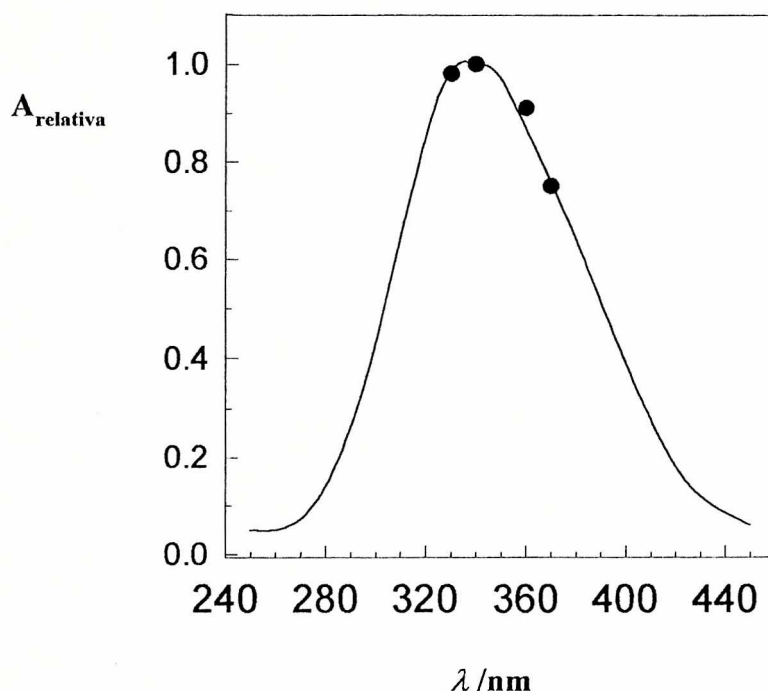
Los resultados experimentales muestran que a bajas concentraciones de cloruro, la velocidad de reacción resulta sólo proporcional a la inversa de la concentración de protones, es decir  $k_{ob} = a / [\text{H}^+]$ , aproximándose a la velocidad observada para la fotólisis del  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; el valor hallado para  $a = K_{II}k_d = 7 \pm 1$  a  $35^\circ\text{C}$  resulta coincidente, dentro del error experimental, con el valor reportado en los estudios de flash fotólisis del acuo complejo (5,5 a  $25^\circ\text{C}$ )(13).

Una conclusión que podemos sacar a partir del presente estudio es que luego de establecerse un rápido equilibrio entre las especies monopunteadas en sus formas ácidas y básicas, el decaimiento ocurre a través del acuo complejo.

## Reacción rápida

### Naturaleza del intermediario

Los resultados experimentales obtenidos indican que se forma un intermediario que presenta una banda de absorción con un máximo alrededor de los 340 - 350 nm. Debido a que los ensayos se realizaron en presencia de cloruro y que las reacciones estudiadas involucran procesos redox, podría sospecharse la presencia del ion  $\text{Cl}_2^-$ . Esta hipótesis está avalada por la coincidencia obtenida al superponer el espectro de la bibliografía para esta especie<sup>(47)</sup> con los resultados obtenidos para el espectro de absorción del intermediario para la reacción rápida. En la **Figura 1.24** puede observarse el espectro hallado en la literatura para el ion  $\text{Cl}_2^-$  y nuestros resultados experimentales.



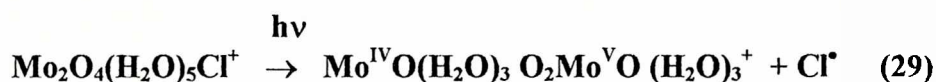
**Figura 1.24:** Superposición del espectro obtenido en la literatura para el ion radical  $\text{Cl}_2^-$  (—) y los valores experimentales correspondientes al transiente formado en la reacción rápida (●).



Las dificultades para analizar este proceso debido a la pequeña amplitud y el ruido de las señales registradas, limitan la posibilidad de realizar un estudio completo del mismo.

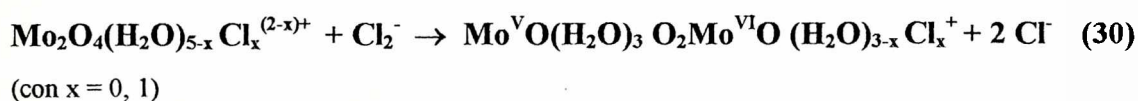
Nuestras hipótesis sobre la naturaleza del intermediario observado en los experimentos de flash fotólisis en la escala de tiempo del orden de 1 a 5 milisegundos por división se fundamenta en resultados hallados en la literatura<sup>(14)</sup> donde ha sido reportado que en experimentos de pulso radiólisis de soluciones ácidas del dímero de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  que contienen  $\text{NaCl}$  1 M se observa la formación de un intermediario que presenta una banda de absorción con un máximo en 350 nm. Esta banda fue asignada al ion radical  $\text{Cl}_2^-$  que se genera por la oxidación del  $\text{Cl}^-$  a radical  $\text{Cl}^\bullet$ .

La generación de átomos de cloro se produciría como consecuencia de la foto-reducción del complejo que induce oxidación del  $\text{Cl}^-$  en la esfera de coordinación.

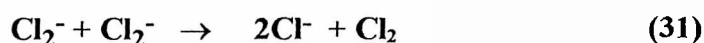


el radical  $\text{Cl}^\bullet$  reaccionaría con  $\text{Cl}^-$  para dar  $\text{Cl}_2^-$  cuyo espectro puede ser asignado al de la figura 1.24.

El intermediario  $\text{Cl}_2^-$  podría reaccionar con el dímero:



o desaparecer por un proceso controlado por difusión:



A su vez los átomos de Cl pueden recombinarse para dar:



La reacción (29) está asociada con las características fotoduales (foto-oxidación y fotolabilización) que se le asignan a estos dímeros. Tanto la reacción (29) como la reacción (30) implican la formación de complejos de valencia mixta que absorben en regiones del espectro superiores a 600 nm y con bajos coeficientes de extinción<sup>(2)(39)</sup>.

Espectros resueltos en el tiempo en estudios de radiólisis pulsada muestran que el decaimiento de estas especies se observan en intervalos de tiempo inferiores al milisegundo, por lo que una vez formados, particularmente el complejo de valencia mixta  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}$ , no pueden ser detectados en nuestras condiciones experimentales.

El decaimiento asignado al  $\text{Cl}_2^-$  a través de la reacción (30), debería implicar una reacción de pseudoprimer orden si la relación de concentraciones  $[\text{Cl}_2^-]_0 / [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Cl}_x^+]_0$  es mucho menor que 1.

Tal como se observa en la **figura 1.17**, la constante experimental obtenida para estos estudios es función lineal de la concentración de dímero. En consecuencia la constante global de velocidad de segundo orden que le corresponde la reacción (30) en nuestras condiciones experimentales y a 35°C es  $(6,0 \pm 0,7) 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ .

Para la reacción



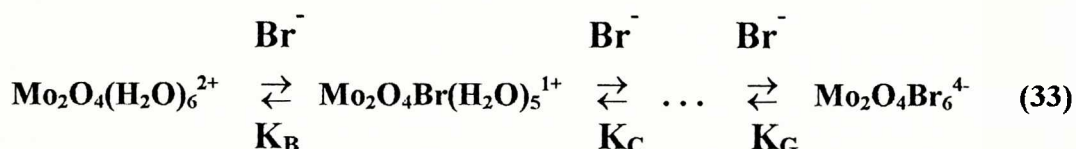
estudiada por radiólisis pulsada en diferentes condiciones experimentales a las nuestras se reportó una constante de velocidad<sup>(14)</sup> de  $(1,5 \pm 0,5) 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ .

En conclusión, si bien en nuestras condiciones experimentales la fotolabilización del ligando es el proceso dominante, la foto reducción del dímero debe considerarse, aunque no siempre pueda ser observable en un equipo de flash fotólisis convencional.

## Flash fotólisis de soluciones ácidas de $\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en presencia de $\text{Br}^-$ en exceso.

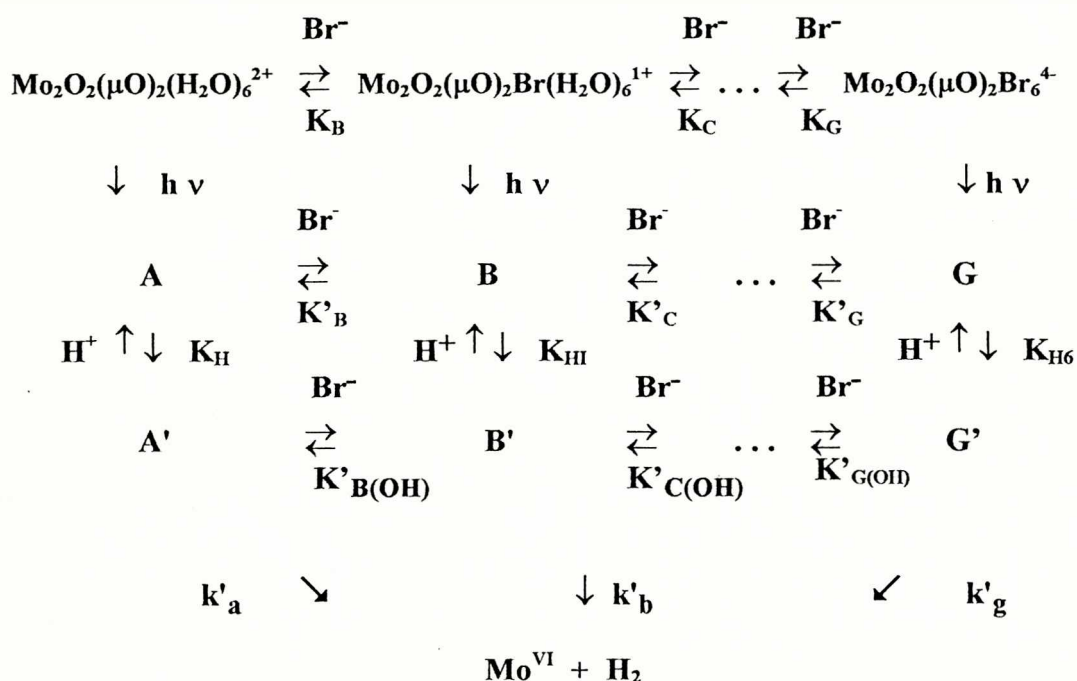
### Introducción

Para el sistema en estudio, bajo nuestras condiciones experimentales, consideraremos como una primera aproximación, los siguientes equilibrios:



De manera similar al sistema analizado anteriormente, todas estas especies pueden ser fotolizadas simultáneamente. Los cambios observados en la posición del máximo de la banda de absorción del transiente a distintas concentraciones de bromuros, indican que se produce más de un intermediario.

Consideraremos en principio, tal como fuera planteado en los estudios con ligando cloruro, la siguiente secuencia de reacciones:



Esquema 3

De la misma manera que para el sistema  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Cl}_x^{2-x}$  puede plantearse que los intermediarios **A**, **B**, **C**, etc. son especies relacionadas entre sí, en las que aumenta la sustitución de moléculas de agua coordinadas por bromuros. Una consecuencia importante de estos equilibrios es que la concentración relativa de cada especie depende sólo de la concentración de bromuros.

La dependencia de la constante de velocidad observada con la concentración de protones puede explicarse si se considera que los intermediarios existen en dos formas una ácida y otra básica ligados por un equilibrio ácido-base.

Recordando que el decaimiento registrado corresponde al de todos los transientes formados, la ecuación de velocidad puede expresarse:

$$-d[\text{I}]/dt = k'_a [\text{A}'] + k'_b [\text{B}'] + \dots \quad (34)$$

donde  $[\text{I}]$  es la concentración total de intermediarios. Teniendo en cuenta las relaciones entre **A**, **B**, **A'**, **B'**, etc., a través de los equilibrios propuestos:

$$[\text{A}'] = \frac{[\text{A}] K_H}{[\text{H}^+]} \quad [\text{B}'] = \frac{[\text{A}] [\text{Br}^-] K'_B K_{HI}}{[\text{H}^+]}$$

la velocidad resulta:

$$-d[\text{I}]/dt = \frac{[\text{A}]}{[\text{H}^+]} (k'_a K_H + k'_b K'_B K_{HI} [\text{Br}^-] + \dots) \quad (35)$$

La concentración total de intermediario puede expresarse como:

$$[\text{I}] = [\text{A}] + [\text{A}'] + [\text{B}] + [\text{B}'] + [\text{C}] + [\text{C}'] + \dots \quad (36)$$

Teniendo en cuenta los equilibrios planteados en el esquema de reacción propuesto antes  $[\text{I}]$  resulta:

$$[I] = [A] \{1 + K_H/[H^+] + [Br^-] (K'_B + (K_H/[H^+]) K_{B(OH)} + \dots)\} \quad (37)$$

Multiplicando y dividiendo por [I] en la expresión (35), la velocidad queda dada por :

$$-\frac{dI}{dt} = [I] \frac{(k'_a K_H + k'_b K'_B K_{HI} [Br^-] + \dots)}{[H^+] \{1 + K_H/[H^+] + [Br^-] (K'_B + (K_H/[H^+]) K'_{B(OH)} + \dots)\}} \quad (38)$$

Esta ecuación es similar a la hallada para el sistema estudiado anteriormente ( $Mo_2O_4^{2+}$  en presencia de  $Cl^-$ ) pero ahora existen diferencias cuali y cuantitativas cuando se compara con los resultados experimentales.

Como fuera discutido en la sección correspondiente a los resultados experimentales, la inversa de la constante de velocidad observada ( $k_{ob}$ ) depende de la concentración de protones pero no se observan cambios al variar la concentración de bromuros, esta dependencia puede ser derivada de la ecuación anterior considerando que:

(a)  $K'_B > K'_C, K'_D, K'_E, \dots, K'_G$ , lo que indica que sólo el complejo monobromado **B** se encuentra presente en concentraciones apreciables.

(b) Sólo el decaimiento del complejo monosustituido **B** conduce al producto final.

Esto implica que:

$$K_{HI} K'_B k'_b [Br^-] \gg K_H k'_a$$

$$[Br^-] (K'_B + (K_H/[H^+]) K'_{B(OH)}) \gg 1 + (K_H/[H^+])$$

Si otra especie estuviera involucrada en esta etapa en una cantidad considerable se observaría una dependencia diferente de la constante de velocidad experimental con la concentración de bromuros.

Al resolver el mecanismo propuesto, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la constante de velocidad para el decaimiento observado resulta

$$k = \frac{K_{HI} k'_b K'_B}{K'_B [H^+] + K_H K'_{B(OH)}} \quad (39)$$

Para comparar la expresión anterior con la ley experimental, tomamos la inversa de  $k$

$$(k)^{-1} = \frac{[H^+]}{K_{HI} k'_b} + \frac{K_H K'_{B(OH)}}{K_{HI} k'_b K'_B} \quad (40)$$

Tal como ya fuera descripto, cuando se analizó la dependencia de la constante de velocidad observada con la concentración de protones se logró un ajuste satisfactorio con una recta de ordenada al origen nula,  $(k_{ob})^{-1} = [H^+] / k$ .

Conclusiones orientativas pueden alcanzarse si comparamos los órdenes de magnitud del primer término y del segundo término de la ecuación 40. Considerando que  $K_H$  es aproximadamente igual a  $10^{-2}$ , que  $K_H$  y  $K_{HI}$  son del mismo orden, que se trabaja en un intervalo de concentración de protones entre 0,01 y 1,5 M, y tomando  $K'_B$  aproximadamente igual a  $K'_{B(OH)}$ , puede estimarse que el primer término es entre 10 y 150 veces mayor que el segundo.

Sin embargo, si se admite el comportamiento predicho por la ecuación (40) para el análisis de los datos experimentales a todas las temperaturas, es decir que:

$$(k_{ob})^{-1} = a [H^+] + b \quad (41)$$

se obtienen los parámetros que se presentan en la **Tabla 1.18**.

**Tabla 1.18.** Parámetros obtenidos para el ajuste por regresión lineal de la inversa de la constante de decaimiento en función de la concentración de protones

Temperatura /°C	a / s M <sup>-1</sup>	b / s	r
20	0,49 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,97
25	0,29 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,96
30	0,25 ± 0,03	1,1 10 <sup>-10</sup> ± 0,03	0,98
35	0,14 ± 0,01	1,4 10 <sup>-10</sup> ± 0,02	0,97

Puede observarse que la magnitud del error correspondiente a las ordenadas al origen halladas es comparable o superior a ellas. Además, el ajuste (medido por r) es mayor cuando se admite que la ordenada al origen es nula. En consecuencia, esto justifica el comportamiento experimental descrito por la ecuación (17)

Al comparar la ecuación (40) y con la obtenida a partir de los resultados experimentales (17) podemos decir que  $k = K_{H1} k'_b$ .

De la pendiente de la representación de Arrhenius para  $k$  (Figura 1.19) se obtiene un valor de energía de activación global  $E = (68 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $E = \Delta H_{H1} + E_b$ , con  $\Delta H_{H1}$  correspondiente al equilibrio ácido base cuya constante es  $K_{H1}$ .

## Naturaleza de los intermediarios formados

Tal como fuera analizado al discutir los estudios con cloruro como ligando, la presencia de Mo<sup>VI</sup> indica que el proceso global es la oxidación del Mo<sup>V</sup> y la formación de hidrógeno por reducción de una molécula de agua, siendo una etapa necesaria la formación de un complejo monomérico de Mo<sup>IV</sup>.

De acuerdo a las consideraciones realizadas al plantear la constante de decaimiento sobre la base del esquema 3 puede admitirse que en nuestras condiciones experimentales se observan dos especies transientes **A** y **B**.

Teniendo en cuenta que a bajas concentraciones de ligando la posición de la banda del espectro del intermediario se corresponde con la encontrada en estudios realizados a partir del acuo complejo<sup>(13)</sup>, es posible decir que en tales condiciones se





## Dependencia de $k_{ob}$ con la fuerza iónica

Al estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre esta reacción se observó una disminución de la constante de velocidad observada con la fuerza iónica.

Para reacciones entre iones en soluciones diluidas la constante de velocidad de la reacción y la fuerza iónica de la solución están correlacionadas. Para una reacción entre iones de valencia  $Z_1$  y  $Z_2$ , la constante de velocidad puede expresarse como<sup>(29)</sup> :

$$\log k = \log k_0 + A Z_1 Z_2 (I)^{1/2} / (1 + (I)^{1/2}) \quad (42)$$

donde  $k_0$  es la constante de velocidad a fuerza iónica igual a cero.

Esta relación se deduce de la aplicación de la ley de Debye-Hückel que es válida sólo en soluciones diluidas ( $I < 0,02$  M).

En el caso de soluciones concentradas, la dependencia con la fuerza iónica es más compleja. En la literatura para fuerza iónica mayor que 1 M se ha propuesto la siguiente expresión para el logaritmo del factor de actividad<sup>(50)(51)</sup>:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,1916 |z_+ z_-| (I a^{-1})^{1/3} (0,75 + 0,25 c_s m_s^{-1}) \quad (43)$$

donde  $I$  fuerza iónica de la solución

$a$ : diámetro iónico medio (en nm)

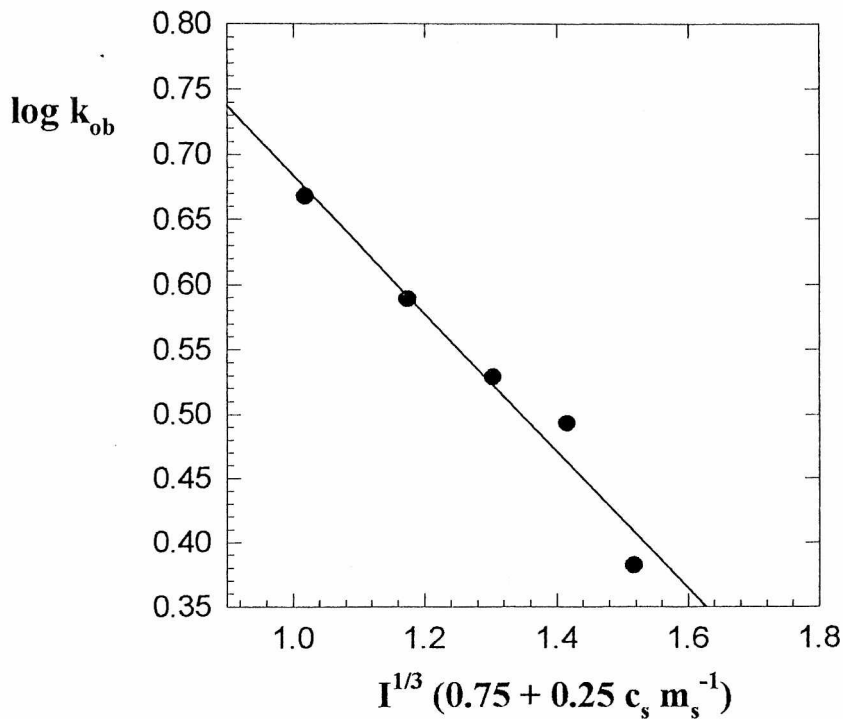
$c_s$  concentración molar de la solución

$m_s$  concentración molal de la solución

Por lo tanto, admitiendo la validez del tratamiento general que conduce a la ecuación (42) e introduciendo la dependencia con la fuerza iónica definida por la ecuación (43), debería esperarse que el logaritmo de  $k_{ob}$  se correlacione no con  $(I)^{1/2}$  sino con  $(I)^{1/3} (0,75 + 0,25 c_s m_s^{-1})$ , tal como puede observarse en la **Figura 1.25**. El signo de la pendiente (negativo en este caso) contiene información sobre las cargas de las

especies que participan en el proceso y/o del efecto de la fuerza iónica sobre las constantes de equilibrio involucradas en este mecanismo.

Las concentraciones molales ( $m_s$ ) correspondientes a cada solución utilizada en los ensayos se calcularon a partir de datos tabulados de densidad y concentración % P/P de soluciones de perclorato de sodio<sup>(52)</sup>.

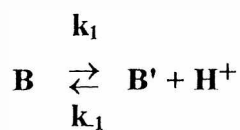


**Figura 1.25:** Dependencia de  $\log k_{ob}$  con la fuerza iónica de las soluciones de trabajo.

Esta dependencia de  $k_{ob}$  con la fuerza iónica puede analizarse teniendo en cuenta la relación encontrada :

$$k_{ob} [H] = K_{H1} k'_b.$$

Donde  $K_{H1} = k_1 / k_{-1}$  corresponde al equilibrio ya señalado:



$k'_b$  y  $k_1$  están asociados a un proceso unimolecular y por lo tanto la fuerza iónica no debería tener efecto sobre ellas. En consecuencia, la fuerza iónica debe afectar  $k_{-1}$ . Un simple análisis nos muestra que:

$$\log k_{ob} = \log (k'_b k_1 / k_{-1}^0) - 0,1916 (Z_B, Z_{II+}) (I a^{-1})^{1/3} (0,75 + 0,25 c_s m_s^{-1}) \quad (44)$$

Como puede concluirse de estas consideraciones, la pendiente negativa indica que  $B'$  tiene carga positiva, tal como fue propuesto en el mecanismo correspondiente. Además debe esperarse que  $K_{HI}$  disminuya al aumentar  $I$ .

## Otros procesos observados

En estudios de flash fotólisis realizados en escalas de tiempo del orden de 5 ms por división y en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 340 y 380 nm pudo observarse el decaimiento de otro intermediario, las amplitudes correspondientes a este proceso fueron muy pequeñas comparadas con las registradas en los otros experimentos. Debido a que no pudieron amplificarse las pequeñas señales para obtener una relación señal / ruido aceptable, fue imposible realizar un análisis cinético a partir de dichas trazas. A pesar de ello y teniendo en cuenta el proceso rápido observado en los estudios correspondientes al mismo sistema en presencia de cloruro, podría considerarse que la especie cuyo decaimiento se observa en esta escala de tiempo es  $Br_2^-$ , cuyo espectro de absorción presenta una banda con máximo a 360 nm<sup>(47)</sup>.

El estudio de este proceso no pudo completarse debido a no disponerse de equipamiento adecuado en el INIFTA.

EFFECTO DEL LIGANDO EN LAS REACCIONES  
DE FLASH FOTÓLISIS DE  $\text{MO}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{L}_x$ .  
ASPECTOS TEÓRICOS.

## Introducción

Tanto en los estudios de flash fotólisis de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{L}_x$  para  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ <sup>(12)</sup>,  $\text{NCS}^{-}$ <sup>(14)</sup> como en el caso de los ligandos  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  (resultados presentados en secciones previas de este trabajo de tesis) se observa la absorción de un transiente con decaimiento monoexponencial, cuyo espectro inicial y tiempo de decaimiento dependen de la naturaleza del ligando.

En todos estos estudios, los resultados se interpretaron en términos de un mecanismo que involucra el equilibrio entre intermediarios diméricos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  de puente abierto con diferentes patrones de coordinación. Para  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NCS}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , la especie  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{OH}^{3+}$  es la responsable del decaimiento observado. Para  $\text{L} = \text{Br}^-$ , tal como fuera discutido en la sección correspondiente de este trabajo, el decaimiento se atribuye a  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{BrOH}^{2+}$ .

Con el fin de sustentar los mecanismos propuestos y justificar el comportamiento diferente para  $\text{L} = \text{Br}^-$ , se realizaron cálculos de orbitales moleculares para las especies de puente abierto y cerrado involucradas en dichos mecanismos.

## Metodología empleada

Para los cálculos mencionados se utilizó el método de Hückel extendido (HMO). Este método supone la aproximación de tratar los electrones de valencia separadamente del resto. El hamiltoniano de los electrones de valencia se toma como la suma de hamiltonianos de un electrón. Los orbitales moleculares se aproximan como combinaciones lineales de los orbitales atómicos de valencia de los átomos. Para la construcción del conjunto de base se emplearon orbitales de Slater. El método HMO no desprecia el solapamiento, todas las integrales de solapamiento se evalúan explícitamente

empleando los orbitales de Slater y las distancias internucleares empleadas en el cálculo<sup>(53)(54)(55)</sup>.

Para realizar los cálculos se empleó el programa FORTICON 8<sup>(55)</sup> desarrollado en la Universidad de Ithaca.

Las coordenadas cartesianas empleadas para los átomos en las distintas especies fueron calculadas mediante un método descrito en la literatura<sup>(56)</sup> a partir de datos obtenidos por rayos X en estado sólido.

Las distancias de enlace Mo-O y los ángulos en los grupos  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$  fueron obtenidas de la literatura (referencias (57), (58) y (59)). Las distancias y ángulos de enlace para los complejos con diferentes ligandos se tomaron de las siguientes referencias:  $\text{NCS}^-$  referencias (57) y (60),  $\text{Cl}^-$  referencia (61) y  $\text{Br}^-$  referencia (62).

Para Mo y Br los exponentes de Slater se calcularon según la regla de Burns<sup>(63)</sup>. Para el resto de los átomos, se emplearon exponentes de Slater y elementos de matriz  $H_{ii}$  tomados de la literatura<sup>(55)</sup>. Los elementos de matriz  $H_{ii}$  utilizados para Mo y Br debieron ser ajustados. Con la finalidad de obtener los valores de  $H_{ii}$  para estos átomos, se empleó el método HMO para las moléculas diatómicas ficticias MoO y MoBr en uno y otro caso. El criterio empleado fue la reproducibilidad de la ionicidad del enlace que se predice a partir de los valores de las electronegatividades de Pauling de los átomos involucrados en cada molécula. Los parámetros  $H_{ii}$  para Mo fueron, en primera aproximación tomados de la literatura. Sin embargo, éstos no reproducen la existencia de un enlace metal-metal en el grupo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ , tal como ha sido propuesto en la literatura y predicho por cálculos ab-initio<sup>(64)(65)(66)</sup>. En consecuencia en los cálculos cuyos resultados se presentan en esta sección las integrales  $H_{ii}$  fueron optimizadas para reproducir con el

método HMO órdenes de enlace y cargas para el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cis})_2$  conocidas por un método ab-initio <sup>(64)</sup>. La condición requerida para los valores de  $H_{ii}$  fue la reproducibilidad de los órdenes de enlace Mo-Mo relativos a los órdenes Mo-O (puente) obtenidos por el método autoconsistente aplicado a este complejo.

Los valores de  $H_{ii}$  obtenidos con este procedimiento y que fueron empleados para los distintos orbitales atómicos de Mo y Br se listan en la **Tabla 1.19**:

**Tabla 1.19:** Valores de  $H_{ii}$  empleados para Mo y Br.

orbital	Mo(5s)	Mo(5p)	Mo(4d)	Br(4s)	Br(4p)	Br(4d)
$H_{ii} / \text{eV}$	-13,70	-10,67	-13,80	-29,85	-14,85	-8,85

Los elementos no diagonales  $H_{ij}$  fueron calculados mediante la fórmula<sup>(55)(67)</sup>:

$$H_{ij} = k \frac{S_{ij}}{2} [(1+\Delta) H_{ii} + (1-\Delta) H_{jj}] \quad (45)$$

$$\Delta = \frac{H_{ii} - H_{jj}}{H_{ii} + H_{jj}} \quad (46)$$

y donde  $k$  es una función de  $\Delta$  dada por la siguiente expresión:

$$k = [2,25 - 1,25 \Delta^2] \quad (47)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

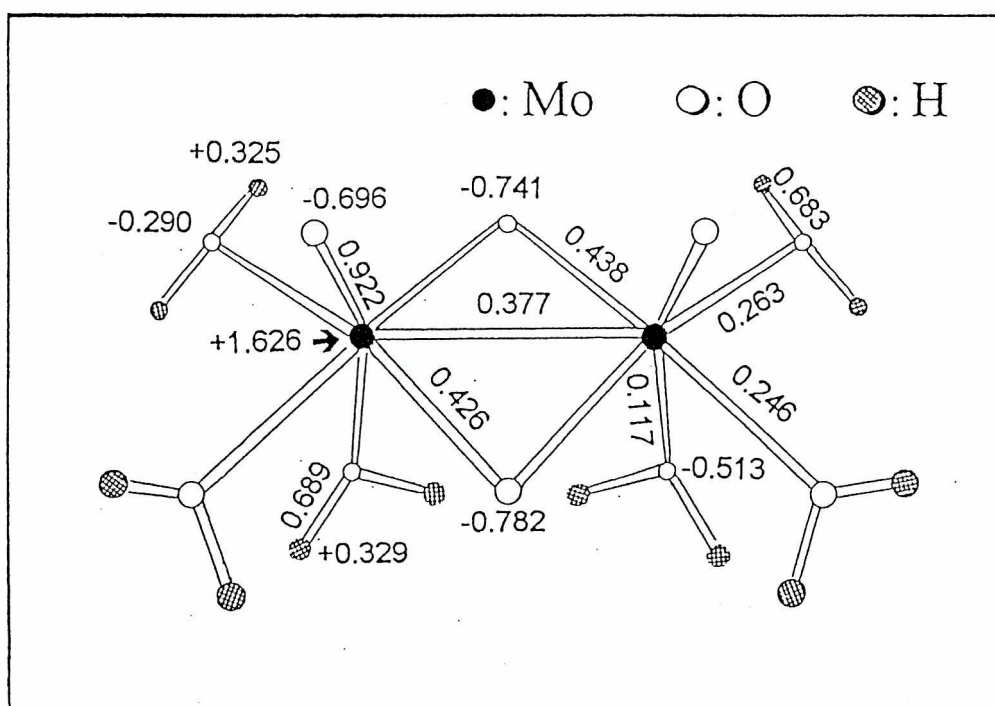
### Aplicación del método HMO a $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{L}_x$

Para todos los complejos bipunteados de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  estudiados el orbital molecular de mayor energía está principalmente asociado con el enlace Mo-Mo ( $d_{\sigma}-d_{\sigma}$ ). Este resultado coincide con el reportado en la literatura para el complejo de cisteína<sup>(64)</sup>.

Para  $L = \text{H}_2\text{O}$  la diferencia de las energías HOMO-LUMO obtenido por estos cálculos es 0,506. eV.

Los números de ocupación calculados para los orbitales atómicos del molibdeno son  $5s^{0,18}$   $5p^{0,23}$   $4d^{3,96}$ , mientras que para el ion  $\text{Mo}^{5+}$  la ocupación formal es  $5s^0$   $5p^0$   $4d^1$ . Esta diferencia indica una mezcla orbital substancial en el enlace de ligandos al  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

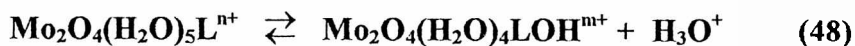
En la **Figura 1.26** se muestran las cargas sobre todos los átomos y los órdenes de enlace calculados para el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .



**Figura 1.26:** cargas atómicas y órdenes de unión calculados para el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .



Como fuera discutido en secciones previas de este trabajo, se conoce la existencia del siguiente equilibrio ácido - base<sup>(13)(15)(68)(69)</sup>:



A partir del método HMO es posible calcular las energías electrónicas de las especies  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}^{n+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{LOH}^{m+}$  ( $E_1$  y  $E_2$  respectivamente). Las energías calculadas para iones aislados se hallan desplazadas en la escala energética debido a la ausencia de un contraión. Por esta razón los autovalores correspondientes a especies de distintas cargas no pueden ser comparados directamente. Por lo tanto se calcularon los valores de  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ) en el estado fundamental ( $\Delta E^{\text{ef}}$ ) y en el primer estado excitado ( $\Delta E^{\text{ee}}$ ) para los distintos ligandos los que se listan en la Tabla 1.20. Cabe señalar que tanto L como OH se encuentran coordinados en posiciones ecuatoriales de distintos átomos de Mo.

**Tabla 1.20:** Diferencias de energía electrónica  $\Delta E = E_2 - E_1$  en el estado fundamental y en el primer estado excitado.

L	$\Delta E^{\text{e-s}} / \text{eV}$	$\Delta E^{\text{e-s}} / \text{eV}$
H <sub>2</sub> O	7,2010	7,1785
NCS-	7,2431	7,1709
Cl-	7,2268	7,1438
Br-	7,2228	7,1518

Como puede observarse en la Tabla 1.20 los valores de  $\Delta E^{\text{e-s}}$  son mayores que los de  $\Delta E^{\text{e-s}}$  para todos los ligandos. Esto significa que la estabilidad de la forma básica respecto de la ácida es, para todos los ligandos, mayor en el primer estado excitado que en el estado fundamental.

Los enlaces Mo-Mo contribuyen a la estabilidad de los complejos de  $\text{Mo}^V$  doblemente puenteados. En el caso de los complejos monopuenteados estos enlaces no están presentes, hecho que se manifiesta en mayores distancias Mo-Mo para estos complejos<sup>(66)</sup>. Por esto, sería de esperar que la fotolabilización de los complejos  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}^{n+}$  ocurra a través de la formación de un estado precursor de los complejos monopuenteados que debería estar caracterizado por órdenes de enlace Mo - Mo intermedios entre los correspondientes a complejos doblemente puenteados y monopuenteados.

La Tabla 1.21 muestra los órdenes de enlace Mo-Mo y Mo-O (puente) calculados para el estado fundamental y el primer estado excitado de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ .

**Tabla 1.21:** Órdenes de enlace (n) Mo-Mo y Mo-O (puente) calculados para el estado fundamental y el primer estado excitado de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ .

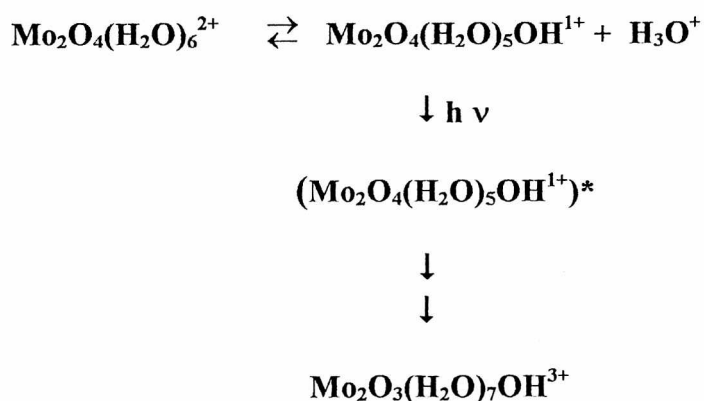
**(a) órdenes de enlace Mo - Mo**

	estado fundamental	estado excitado
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	0,3769	0,7325
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$	0,3787	<u>0,1360</u>

## (b) órdenes de enlace Mo - O (puente)

	estado fundamental	estado excitado
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	0,4257 ; 0,4379	0,4395 ; 0,4417
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$	0,4192 ; 0,4414 0,4153 ; 0,4401	0,4339 ; 0,4344 0,4363 ; 0,4396

Como puede observarse en la Tabla 1.21 se calcula un orden de enlace Mo-Mo más bajo para la forma básica  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$  que para la forma ácida  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  en el primer estado excitado. Además comparando el orden de enlace Mo-Mo de la forma ácida, se observa un aumento en el estado excitado respecto del estado fundamental. Para la forma básica se observa el comportamiento opuesto, siendo el orden de enlace Mo-Mo mucho menor en el estado excitado (ver valor subrayado en la Tabla 1.21) que en el estado fundamental. Este comportamiento apoya la asignación de dicho estado excitado como precursor de los intermediarios de puente abierto:



## Esquema 5

La nomenclatura  $(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{1+})^*$  simboliza el primer estado excitado.

Se obtuvieron resultados similares para los complejos  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}^{1+}$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{LOH}$  con  $\text{L} = \text{NCS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  en los estados fundamental y primer estado excitado.

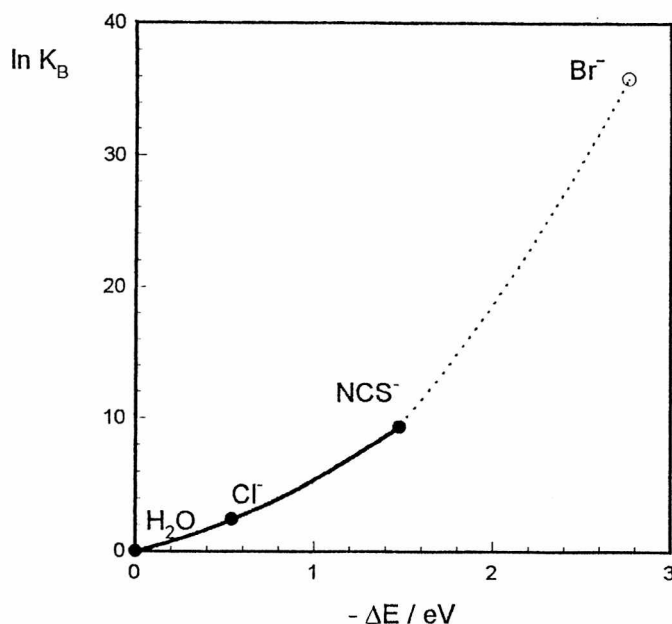
### Aplicación del método HMO a $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{8-x}\text{L}_x$

Los complejos monopunteados pueden presentar las configuraciones *cis* y *trans* según la posición relativa de los oxígenos que no forman parte del puente. La energía electrónica calculada para el complejo *trans*- $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  es aproximadamente 0,04 eV más baja que la correspondiente al complejo en configuración *cis*. En consecuencia se trabajó con la configuración *trans*.

La diferencia de energía electrónica ( $\Delta E$ ) para la siguiente reacción:



calculada por el método HMO para los ligandos  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NCS}^-$  y  $\text{Cl}^-$  se correlacionó con los valores de la constante de equilibrio ( $K_B$ ) para dicha reacción obtenidos experimentalmente a partir de los estudios de flash fotólisis realizados con dichos ligandos. La **Figura 1.27** muestra la correlación obtenida para las especies *trans*- $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{L}^{3+}$  con el ligando L coordinado en posición axial. Se encontraron correlaciones similares para *trans*- $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{L}^{3+}$  con el ligando L coordinado en posición ecuatorial así como también para *cis*- $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{L}^{3+}$  con el ligando L coordinado en ambas posiciones.



**Figura 1.27:** Logaritmo de la constante de equilibrio  $K_B$  en función de la diferencia de energía electrónica calculada. Los valores de  $K_B$  fueron obtenidos a partir de experimentos de flash fotólisis.

Para los complejos con  $\text{Br}^-$ , tal como se vió anteriormente, la ley experimental de velocidad no depende de la concentración de bromuro, por lo que esta especie no puede incluirse en esta correlación. Sin embargo si la correlación pudiera extenderse para  $\text{Br}^-$ , para el cual  $\Delta E = -2,764 \text{ eV}$ , entonces el valor esperado de  $K_B$  para este ligando sería del orden de  $4 \cdot 10^{15}$ . El alto valor de esta constante apoya la hipótesis del mecanismo de reacción en el que se propone el decaimiento del complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{Br}^{3+}$  (Esquema 4) y no del correspondiente acuocomplejo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ , como fuera propuesto para  $L = \text{Cl}^-$  y  $\text{NSC}^-$ .

# PARTE 2

EFEECTO CATALÍTICO DEL  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$   
EN LA OXIDACIÓN DE HALUROS  
POR CLORATO EN MEDIO ÁCIDO

## INTRODUCCIÓN

Diferentes compuestos de metales de transición de los grupos 5, 6 y 7 son empleados como catalizadores en un gran número de reacciones. En el caso particular del molibdeno, éste participa en diferentes procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, algunos de importancia industrial. Entre estos últimos pueden mencionarse procesos vinculados a la industria petroquímica donde se ha introducido el uso de molibdatos como catalizadores en la oxidación selectiva de olefinas y reacciones de hidrodesulfuración de petróleo sobre catalizadores que contienen molibdeno. Se conoce además que compuestos de coordinación de molibdeno y compuestos organometálicos son buenos catalizadores en diferentes reacciones de síntesis orgánica a escala de laboratorio e industrial<sup>(70)</sup>.

Las propiedades catalíticas del Mo están relacionadas con sus propiedades químicas. La facilidad de interconversión de sus diversos estados de oxidación y la posibilidad de cambios en el número de coordinación son dos factores importantes que permiten explicar su participación en procesos de transferencia electrónica y la posibilidad de existencia de sitios de interacción con el sustrato.

Un aspecto importante es la versatilidad de sus propiedades catalíticas, característica notable en el caso particular de óxidos y sulfuros. Entre los diversos tipos de reacciones en las que participan compuestos de molibdeno como catalizadores selectivos pueden mencionarse reacciones de oxidación-reducción en las que participan hidrógeno u oxígeno; reacciones de isomerización, polimerización, adición y descomposición<sup>(71)(72)</sup>.

## **Objetivo y elección de los sistemas a estudiar**

Cuando se prepararon soluciones ácidas del di- $\mu$ -oxo dímero de molibdeno(V) en presencia de exceso de ion bromuro se observó, en algunas condiciones experimentales, un cambio en la coloración de las soluciones a los pocos minutos de ser preparadas. Esto fue discutido brevemente en la primera parte de este trabajo de tesis.



Para estudiar las causas de estos cambios se llevaron a cabo estudios cinéticos, en distintas condiciones experimentales, concentración de ion bromuro, pH, concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ , burbujeo de diversos gases.

Un arduo análisis experimental, nos hizo sospechar de que esta reacción podría ser atribuída a la presencia de impurezas, en alguno o todos los reactivos empleados. De este análisis y de la caracterización de los productos de reacción, pudo concluirse que la impureza responsable de los cambios observados es el  $\text{NaClO}_3$  detectado en concentraciones muy pequeñas en el perclorato de sodio usado en todos los experimentos para ajustar el valor de la fuerza iónica.

Es conocido que en medio ácido ocurre un proceso redox entre los aniones  $\text{Br}^-$  y  $\text{ClO}_3^-$ <sup>(32)</sup> que debe ser considerado como responsable de los cambios observados. Para esta reacción se ha reportado la formación de  $\text{Br}_3^-$ , cuyo espectro de absorción coincide con el observado en nuestras condiciones experimentales para las soluciones luego de transcurrido un cierto tiempo desde su preparación. Nuestros estudios indican además que el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  tiene un efecto catalítico sobre la reacción redox mencionada.

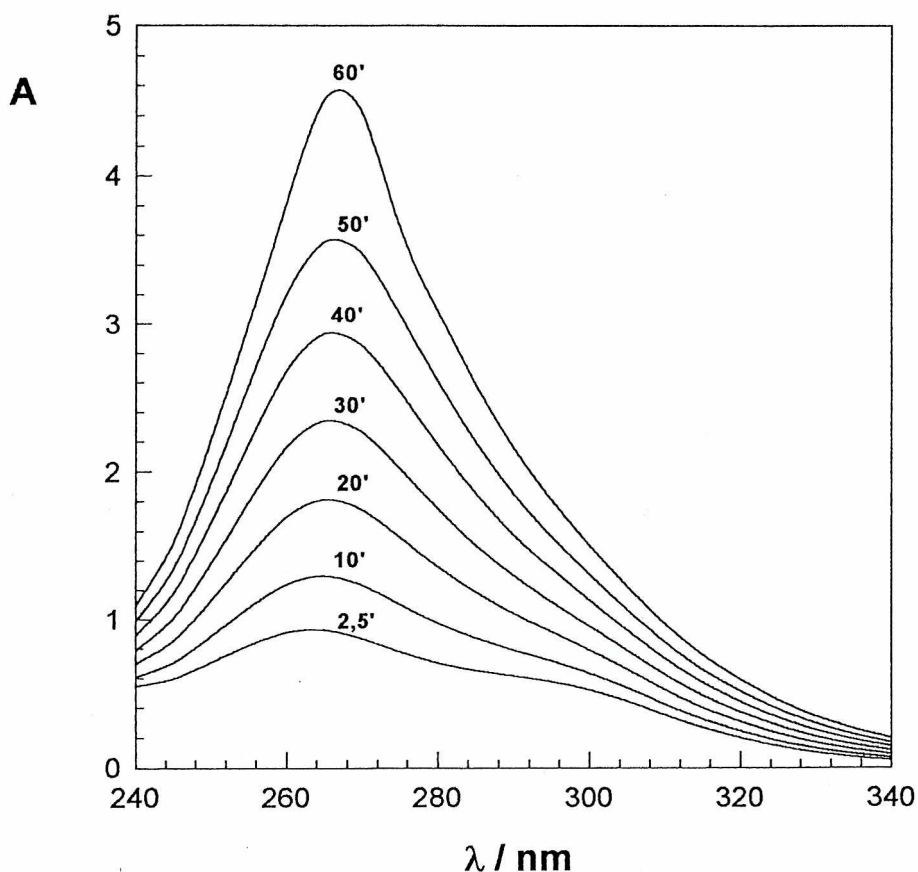
Por otro lado, se ha reportado el efecto catalítico del ion molibdato sobre reacciones redox tales como la oxidación de ioduro por bromato en medio ácido<sup>(73)</sup>.

El estudio del efecto catalítico del complejo dimérico de  $\text{Mo}^V$  sobre las reacciones redox entre  $\text{ClO}_3^-$  y algunos haluros en medio ácido es la finalidad de la segunda parte de este trabajo de tesis.

REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE BROMURO  
POR CLORATO EN MEDIO ÁCIDO

## Ensayos preliminares

Para las distintas mezclas de reacción estudiadas (soluciones ácidas del complejo de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia de  $\text{Br}^-$ , en las que la fuerza iónica se ajusta al valor 3 M con perclorato de sodio) se observaron cambios temporales en los espectros de absorción. En la **Figura 2.1** se presentan los espectros de absorción registrados a distintos tiempos y a temperatura ambiente donde puede observarse el crecimiento de una banda que presenta un máximo de absorción a 265 nm.

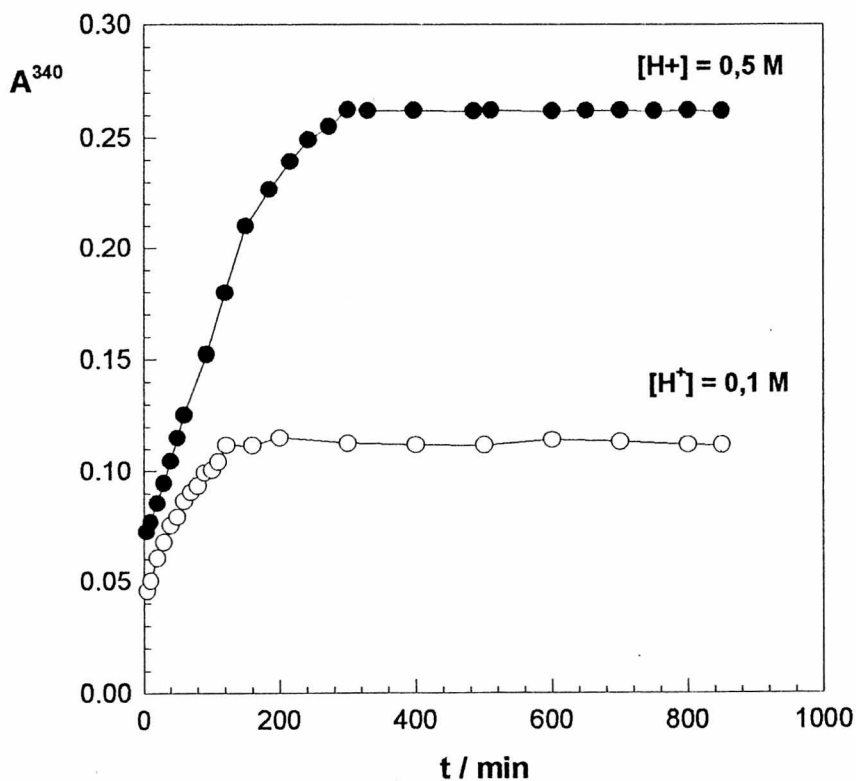


**Figura 2.1:** Espectros de absorción registrados a temperatura ambiente y a distintos intervalos de tiempo desde la preparación de la solución. El primer espectro fue registrado a los 2,5 minutos y los siguientes a 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos respectivamente. Se observa el crecimiento de una banda a 265 nm que alcanza valores muy elevados de absorbancia

En distintos ensayos realizados se observó que al cabo de un intervalo de tiempo que depende de las condiciones experimentales la mezcla de reacción presenta valores

muy elevados de absorbancia, lo que indica que el producto de reacción posee elevado coeficiente de extinción molar. Esto nos condujo a usar celdas de menor camino óptico ( $\ell = 2 \text{ mm}$ ) para registrar los espectros.

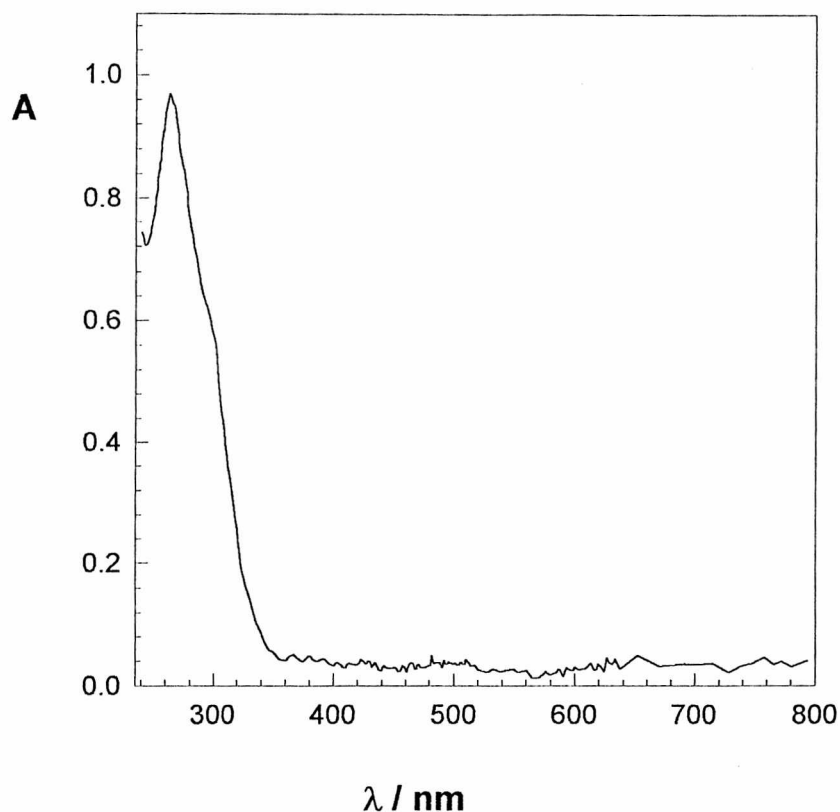
Estos ensayos preliminares mostraron que la velocidad de este proceso depende de las concentraciones de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , de bromuro y de protones. Pudo observarse además que variando las concentraciones de las mismas, el tiempo necesario para alcanzar un valor constante de absorbancia puede reducirse desde varias horas (e incluso días) hasta tiempos mucho más cortos facilitando la ejecución de los experimentos. En la **Figuras 2.2** puede observarse la influencia de la concentración de protones sobre este proceso.



**Figura 2.2:** Evolución temporal de dos mezclas de reacción que difieren en la concentración de protones, la composición de las soluciones es la siguiente:  $[\text{Br}^-] = 0.5 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{ClO}_3^-] = 1,76 \times 10^{-4} \text{ M}$

Considerando la posibilidad de formación de Mo en otros estados de oxidación, se tomaron espectros de absorción de la mezcla final de reacción en un intervalo de longitudes de onda más amplio (hasta 800 nm). En la **Figura 2.3** se muestra un espectro

registrado entre 240 y 800 nm. En las condiciones experimentales no se observaron las bandas de absorción características de  $\text{Mo}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  o la aparición de bandas de dímeros de valencia mixta. Sin embargo, este resultado en principio no permite descartar a priori la formación de estas especies debido a sus bajos coeficientes de extinción molar y a las bajas concentraciones de Mo en nuestras soluciones de trabajo, del orden de  $10^{-4}$  M (similares a las empleadas en los experimentos de flash fotólisis).

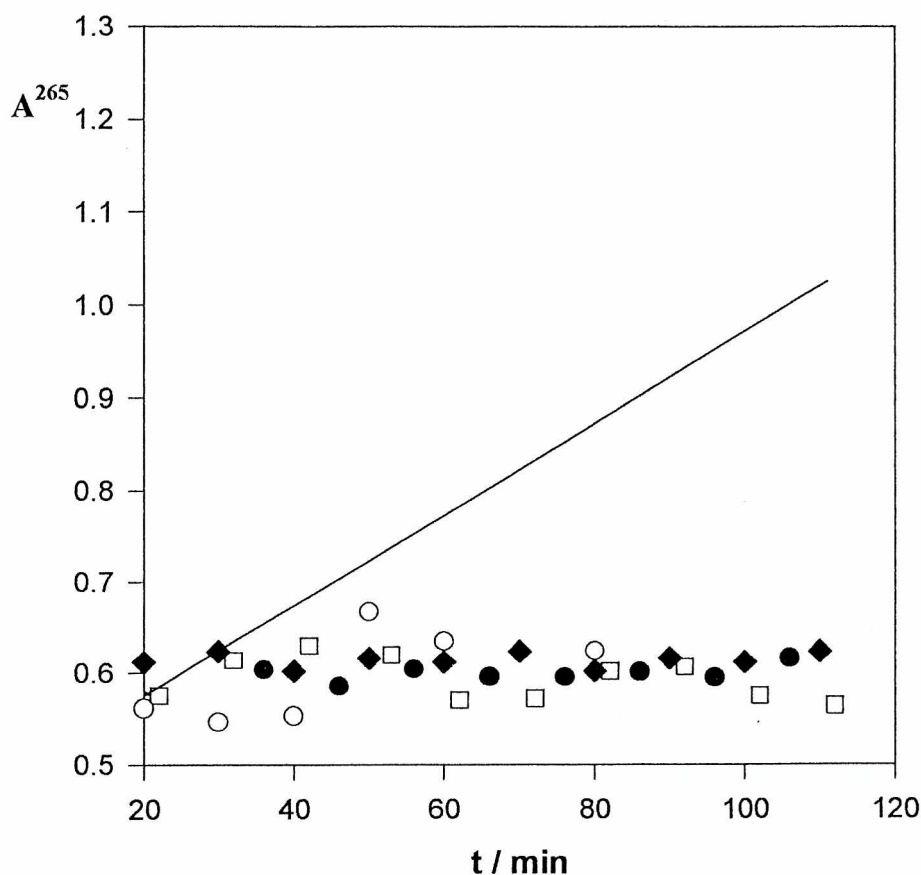


**Figura 2.3:** Espectro de una mezcla final de reacción en el intervalo de longitudes de onda 240 - 800 nm.

### **Efecto del burbujeo de diferentes gases sobre la reacción en estudio.**

En el estudio detallado del efecto de diferentes gases sobre la reacción (con burbujeo de  $\text{O}_2$ , He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , aire sintético, y mezclas de  $\text{O}_2$  y He en distintas proporciones) no se registró el crecimiento temporal de la banda con máximo a 265 nm. El espectro obtenido después del burbujeo con diferentes gases coincide con el correspondiente a la solución inicial.

En la **Figura 2.4** se muestran los cambios de absorbancia con el tiempo registrados a 265 nm para una mezcla de reacción que evoluciona al aire. En la misma figura puede observarse que cuando las mezclas de reacción son burbujeadas con diferentes gases el valor de la absorbancia a 265 nm corresponde a la absorbancia inicial del  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  a esa longitud de onda.



**Figura 2.4:** Cambios de absorbancia en el tiempo para una mezcla de reacción que evoluciona al aire (—) y en sistemas burbujeados con diferentes gases: O<sub>2</sub> (□), He (●), N<sub>2</sub> (◆), aire sintético (○) a temperatura ambiente.

Sobre las soluciones finales obtenidas en experimentos realizados al aire (sin burbujeo) se realizaron los siguientes ensayos:

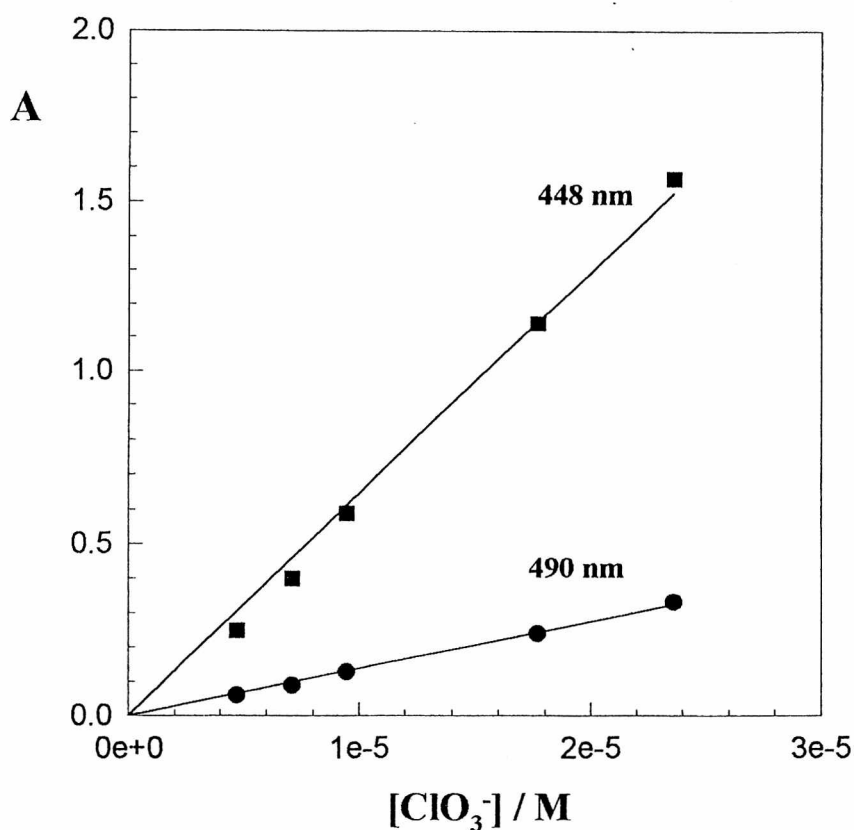
- Al burbujear con He, por ejemplo, se observa que la absorbancia de la solución disminuye y el espectro final coincide con el inicial.
- Al tratar con solventes orgánicos (por ejemplo diclorometano), el espectro de la solución acuosa resultante también coincide con el inicial.

El efecto del burbujeo de gases, cualquiera sea su naturaleza, así como el efecto del tratamiento con solventes orgánicos indica que estos procedimientos conducen a la separación del producto de la mezcla de reacción.

### **Caracterización de la mezcla de reacción**

La identificación del  $\text{NaClO}_3$  y la determinación cuantitativa del mismo en las soluciones de perclorato de sodio utilizadas para ajustar la fuerza iónica fue realizada espectrofotométricamente. El método utilizado se basa en la reacción del ion clorato con o-tolidina en soluciones de ácido clorhídrico. Es un método simple, rápido y sensible y permite la determinación cuantitativa de 0.05 a 10 ppm de ion clorato con una desviación promedio de 0.02 ppm<sup>(33)</sup>.

Para la determinación cuantitativa de clorato en las soluciones de  $\text{NaClO}_4$  se procedió de la siguiente forma: a una alícuota a analizar se le agregó solución de o-tolidina en medio clorhídrico (0,042 g de o-tolidina en 100 ml de solución), y por último y agitando ácido clorhídrico concentrado. Si la muestra analizada contiene ion clorato se observa la aparición de color amarillo. La determinación cuantitativa se realiza midiendo la absorbancia de las soluciones a 448 y a 490 nm en el espectrofotómetro Varian Cary 3, con celdas de 10 mm de camino óptico. Sobre la base de soluciones patrones de  $\text{NaClO}_3$  se construyó la curva de calibración correspondiente (**Figura 2.5**).



**Figura 2.5:** Rectas de calibración para la determinación de clorato con o-tolidina en medio clorhídrico, obtenidas a 448 y a 490 nm..

En una solución 0,25 M de perclorato de sodio (Riedell-Haen, p.a.) se encontró por este método una concentración  $2,2 \times 10^{-4}$  M de  $\text{ClO}_3^-$ . Por lo tanto es posible establecer la siguiente relación entre las concentraciones de clorato y perclorato para este reactivo:

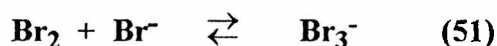
$$([\text{ClO}_3^-] / [\text{ClO}_4^-]) = 8,8 \times 10^{-4} \quad (50)$$

## Caracterización de los productos de reacción

A partir de todos los resultados previos y considerando que el ion bromuro es oxidado por clorato en medio ácido para dar bromo y ion cloruro<sup>(32)(48)(49)</sup> se consideró que en nuestras condiciones experimentales se forma  $\text{Br}_2$  como producto de la reacción observada.



Las mezclas de  $\text{Br}_2$  y  $\text{Cl}^-$  en medio ácido, aún a concentraciones mayores que las que podrían formarse en nuestras condiciones experimentales, no presentan una banda de absorción con máximo a 265 nm. Sin embargo al agregar  $\text{Br}^-$  a estas soluciones aparece una banda con máximo a 265 nm que se atribuye a la formación de  $\text{Br}_3^-$  <sup>(74)</sup> en equilibrio en las soluciones de  $\text{Br}_2$  que contienen  $\text{Br}^-$  de acuerdo a la siguiente reacción:

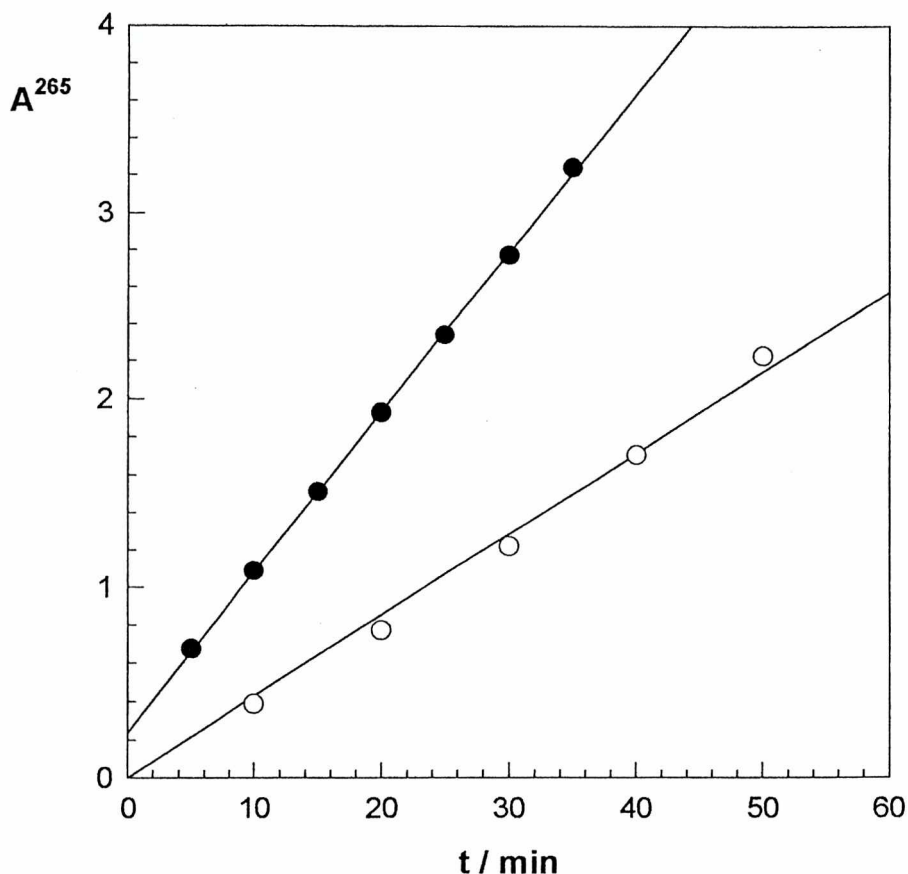


cuya constante de equilibrio  $K$  es  $17 \text{ M}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  <sup>(75)</sup>. En consecuencia la banda de absorción con máximo a 265 nm obtenida en nuestro sistema puede atribuirse a la especie  $\text{Br}_3^-$ . La disminución de intensidad de esta banda por burbujeo de gases y por extracción con solventes orgánicos se debe a la eliminación de  $\text{Br}_2$  de la solución, provocando el desplazamiento del equilibrio (1) hacia la izquierda.

## Estudio del efecto del ion $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ sobre la oxidación de bromuro por clorato en medio ácido

En la **Figura 2.4**, puede observarse que la absorbancia a 265 nm, y por lo tanto la concentración de  $\text{Br}_3^-$ , en soluciones ácidas que contienen clorato y bromuro aumenta en forma lineal con el tiempo durante las primeras horas desde la mezcla de los reactivos.

A partir de los estudios cinéticos realizados con soluciones ácidas que contienen clorato y bromuro en presencia o en ausencia de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  se halló que la reacción de oxidación de bromuro por clorato en medio ácido se acelera en presencia de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ . Esto se pone en evidencia en la **Figura 2.6** donde se muestra que la pendiente de la recta obtenida al graficar la absorbancia a 265 nm en función del tiempo para el ensayo realizado en las mismas condiciones experimentales es mayor en presencia de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  que en ausencia del mismo.

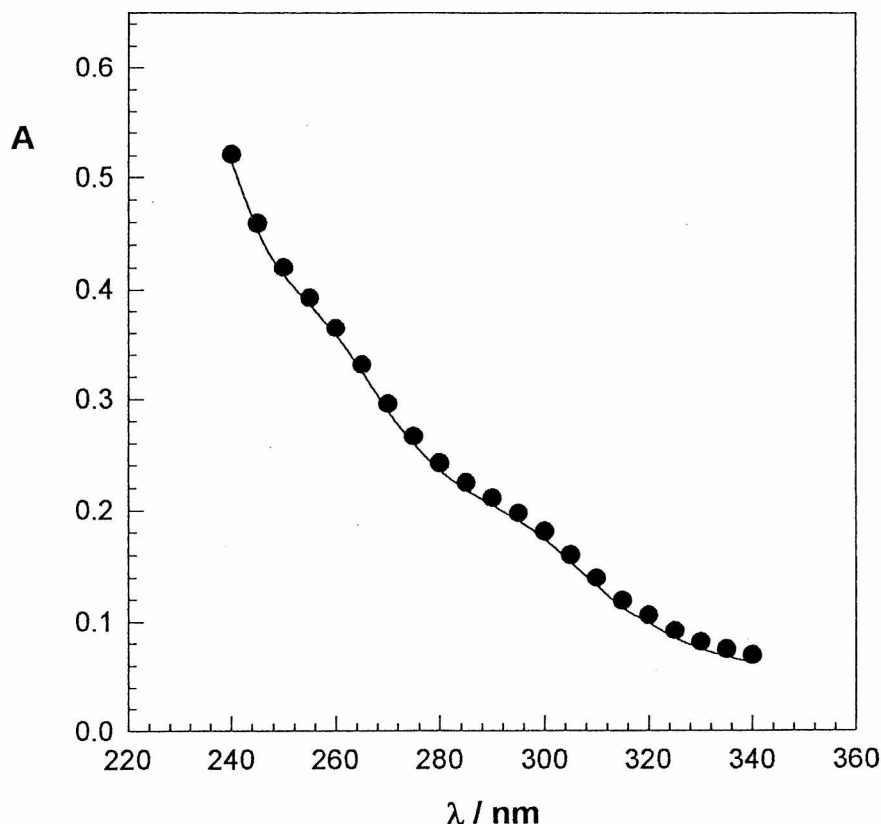


**Figura 2.6:** Comparación de dos ensayos realizados en las mismas condiciones experimentales en presencia (●) y en ausencia (○) de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ . Las soluciones utilizadas presentan las siguientes características:  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 1,5 \text{ M}$ ,  $t = 22,2^\circ\text{C}$ . En la solución que contiene Mo la concentración del complejo es  $10^{-4} \text{ M}$ .

Con el fin de determinar si el ion  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ , cuya presencia no es indispensable para observar la formación de  $\text{Br}_3^-$ , se consume durante la reacción o tiene un efecto catalítico sobre la misma, se realizaron experimentos a partir de una solución que contiene clorato ( $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$ ), bromuro ( $[\text{Br}^-] = 0,5 \text{ M}$ ), ácido perclórico ( $[\text{HClO}_4] = 0,5 \text{ M}$ ) y  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  ( $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ), ajustando la fuerza iónica de la solución al valor 3 M con perclorato de sodio libre de clorato (Merck).

Luego de transcurridas 24 horas desde la mezcla de los reactivos, la solución fue tratada dos veces con diclorometano a fin de extraer el bromo formado. En la **Figura 2.7** se muestran los resultados obtenidos al comparar el espectro inicial de una de las

mezclas de reacción con el correspondiente a la solución luego de las extracciones con solvente orgánico.

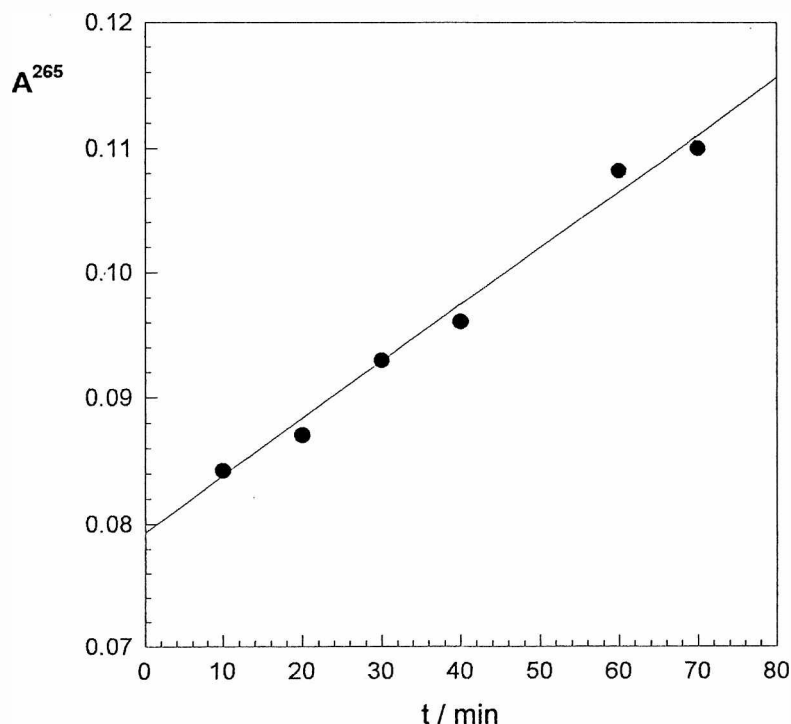


**Figura 2.7:** Espectro inicial de la mezcla de reacción (—) y espectro correspondiente al mismo sistema habiendo transcurrido 24 horas desde la mezcla de los reactivos luego de realizar sobre el mismo dos extracciones con diclorometano (●).

El espectro de absorción de la solución resultante registrado entre 280 y 340 nm es coincidente, dentro del error experimental, con el espectro inicial de la mezcla de reacción. Ya que el ion  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  es la única especie en la mezcla reaccionante que absorbe apreciablemente en ese rango, podemos inferir que este ion no se consume durante la reacción y por lo tanto que su efecto es catalítico.

Como las soluciones de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  se obtienen por disolución en medio ácido de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$ <sup>(26)</sup> podría pensarse en el efecto catalítico del ion  $\text{Cl}^-$  sobre la reacción estudiada. Experimentos realizados en presencia de concentraciones variables de  $\text{NaCl}$ , no muestran ningún efecto detectable en la velocidad del proceso, es decir, los aumentos

de absorbancia ocurren a la misma velocidad en presencia de este ion que en ausencia del mismo. Esto puede observarse en la **Figura 2.8**.



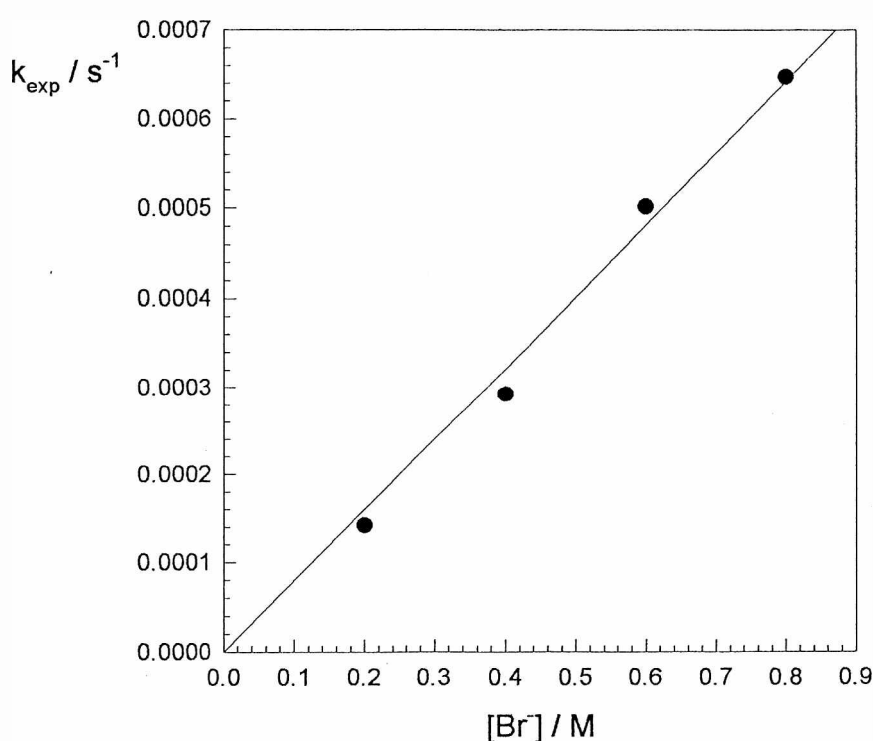
**Figura 2.8:** Representación de la absorbancia medida a 265 nm en función del tiempo a partir de soluciones de las siguientes características:  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,5 \text{ M}$  en presencia (—) y en ausencia (●) de NaCl ( $[\text{NaCl}] = 3,11 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Los estudios se realizaron a temperatura ambiente.

### Análisis cinético de los resultados experimentales

Para obtener la ley de velocidad de la reacción estudiada en presencia del complejo de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , se determinaron las  $k_{\text{exp}}$ , pendientes de las rectas obtenidas al graficar  $A^{265}$  en función del tiempo para la primera hora desde el inicio de la reacción. En diferentes condiciones experimentales fue analizado el efecto de las concentraciones de  $\text{Br}^-$ , de clorato, de protones y del dímero de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ .

## Efecto de la concentración de bromuro

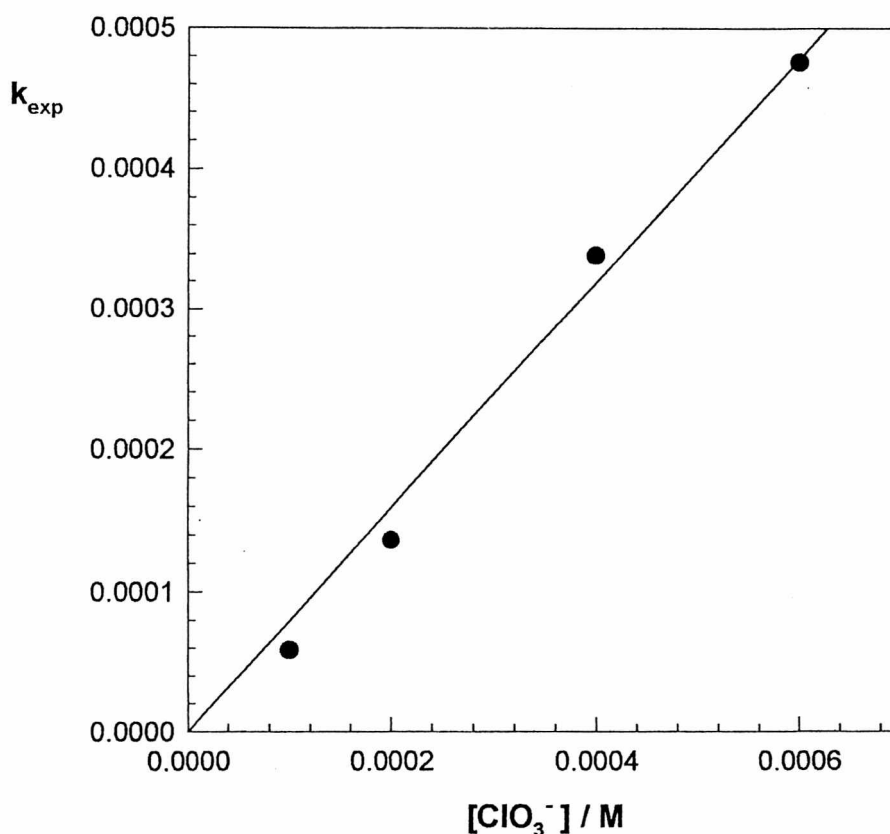
Para estudiar el efecto de la concentración de bromuro sobre  $k_{\text{exp}}$  se realizaron una serie de ensayos a temperatura ambiente. Las soluciones utilizadas tuvieron las siguientes características:  $[\text{H}^+] = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$ . Tal como se observa en la **Figura 2.9** la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de bromuro es lineal.



**Figura 2.9:** Dependencia de la constante  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de bromuro, a temperatura ambiente

## Efecto de la concentración de clorato

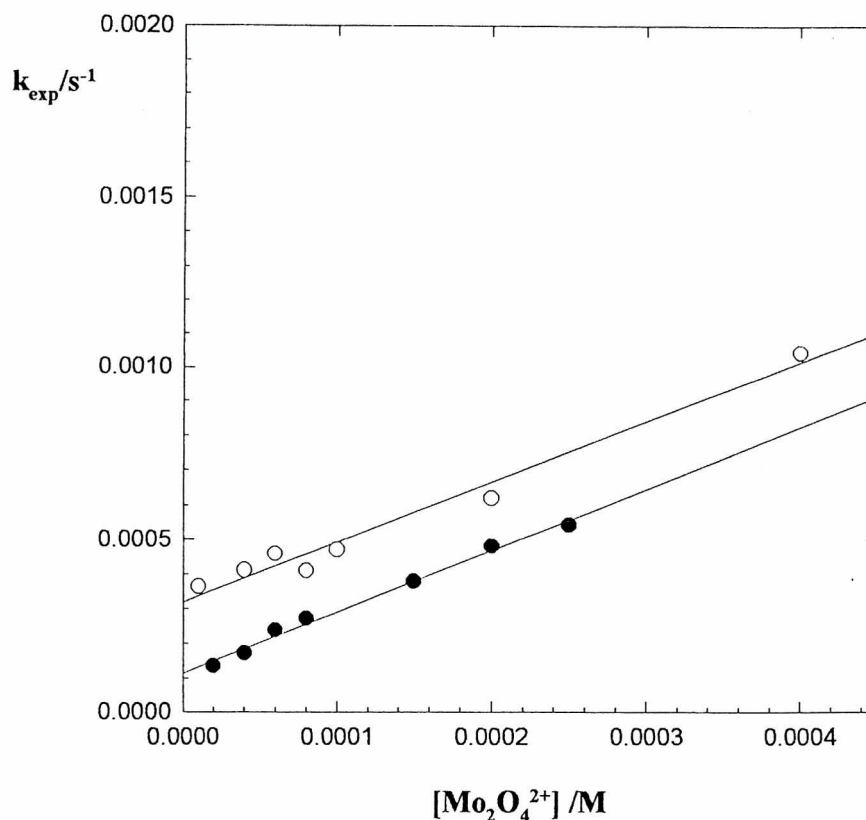
La dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de clorato es lineal. Este resultado puede observarse en la **Figura 2.10** donde se grafican los valores de  $k_{\text{exp}}$  obtenidos a temperatura ambiente para soluciones de las siguientes características:  $[\text{H}^+] = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{Br}^-] = 1,5 \text{ M}$ .



**Figura 2.10:** Dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de clorato a temperatura ambiente

### Efecto de la concentración de protones y del ión $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$

Para estudiar el efecto de la concentración de protones y del dímero de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  sobre la velocidad de reacción se realizaron series de ensayos variando la concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  para distintas concentraciones de protones. En la **Figura 2.11** se muestra la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  para dos concentraciones de protones diferentes. En ambos casos las concentraciones de bromuro y clorato fueron:  $[\text{Br}^-] = 0,5 \text{ M}$  y  $[\text{ClO}_3^-] = 1,76 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Se observa que a pH constante  $k_{\text{exp}}$  varía linealmente con la concentración de complejo y que la ordenada al origen y la pendiente de estas rectas aumenta con la concentración de protones.



**Figura 2.11:** Dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  para dos concentraciones diferentes de protones:  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$  (●) y  $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$  (○). En ambos casos se mantuvieron constantes la concentración de bromuro y de clorato

## Análisis de la información experimental

Del análisis de los resultados experimentales se encuentra que todos los valores de  $k_{\text{exp}}$  obtenidos en el intervalo de  $[\text{H}^+]$  entre 0,25 y 1 M, para concentraciones variables de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  se ajustan a la siguiente ecuación:

$$k_{\text{exp}} = a [\text{H}^+]^2 + b [\text{H}^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \quad (52)$$

donde  $a$  y  $b$  son funciones de la concentración de bromuro y de clorato.

Los valores de las constantes  $a$  y  $b$  en las condiciones experimentales mencionadas ( $[\text{Br}^-] = 0,5 \text{ M}$  y  $[\text{ClO}_3^-] = 1,76 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y a  $25^\circ\text{C}$  son:  $a = (2,7 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-2}$  y  $b = (2,3 \pm 0,2) \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-2}$ . Utilizando estos valores, a partir

de la ecuación (52) se calcularon las constantes de velocidad ( $k_{\text{calc}}$ ) con el objeto de compararlas con las  $k_{\text{exp}}$ . Estos resultados se presentan en la **Tabla 2.1**

**Tabla 2.1:** Valores de  $k_{\text{exp}}$  evaluados experimentalmente y calculados a partir de la relación hallada para diferentes concentraciones del complejo de molibdeno y distinto pH a 25°C

$[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \times 10^4 / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{exp}} \times 10^4 / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}} \times 10^4 / \text{s}^{-1}$
4,0	1,0	14,4	12,0
3,0	1,0	8,32	9,67
2,5	1,0	7,63	8,50
2,0	1,0	7,05	7,35
1,5	1,0	5,53	6,19
1,0	1,0	4,70	5,02
0,6	1,0	4,58	4,09
0,4	1,0	4,10	3,63
0,1	1,0	3,63	2,93
2,5	0,75	4,97	5,80
2,0	0,75	4,73	5,00
1,5	0,75	4,48	4,13
4,0	0,5	5,18	5,32
4,0	0,5	4,63	5,32
3,5	0,5	4,47	4,74
3,0	0,5	4,18	4,16
2,5	0,5	3,18	3,58
2,0	0,5	3,68	3,00
1,5	0,5	2,00	2,41
1,0	0,5	1,98	1,93
0,5	0,5	1,32	1,26
0,2	0,5	1,16	0,92



Conociendo la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de bromuro y de clorato y los valores de estas concentraciones en los ensayos antes citados, la ecuación (52) puede escribirse de la siguiente manera:

$$k_{\text{exp}} = \{ 0,31 [\text{H}^+]^2 + 2,6 \times 10^3 [\text{H}^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \} [\text{Br}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (53)$$

La velocidad de formación de bromo ( $d[\text{Br}_2] / dt$ ) puede hallarse fácilmente a partir del conocimiento de  $k_{\text{exp}}$  dada por la ecuación (53), y tomando

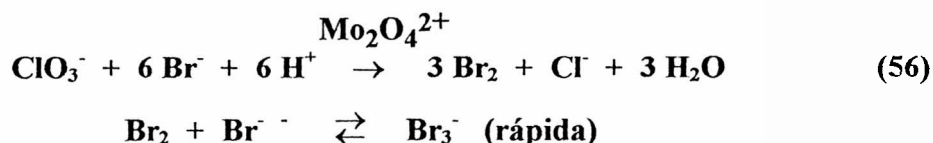
$$d[\text{Br}_2] / dt = k_{\text{exp}} / \epsilon^{265} \quad (54)$$

con  $\epsilon^{265} = 3,61 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (76)(77).

$$\begin{aligned} d[\text{Br}_2] / dt &= \\ &= \{ 8,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ M}^3 [\text{H}^+]^2 + 0,072 \text{ s}^{-1} \text{ M}^3 [\text{H}^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \} [\text{Br}^-] [\text{ClO}_3^-] \end{aligned} \quad (55)$$

Para derivar la ecuación (55) se consideró que  $[\text{Br}^-]$  y  $[\text{ClO}_3^-]$  son constantes.

La ecuación global para el proceso estudiado es:



A partir de las ecuaciones anteriores puede escribirse la ley de velocidad para la oxidación de bromuro por clorato catalizada por  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  como:

$$v = 1/3 d[\text{Br}_2] / dt = k_{\text{Mo}} [\text{H}^+]^2 [\text{Br}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (57)$$

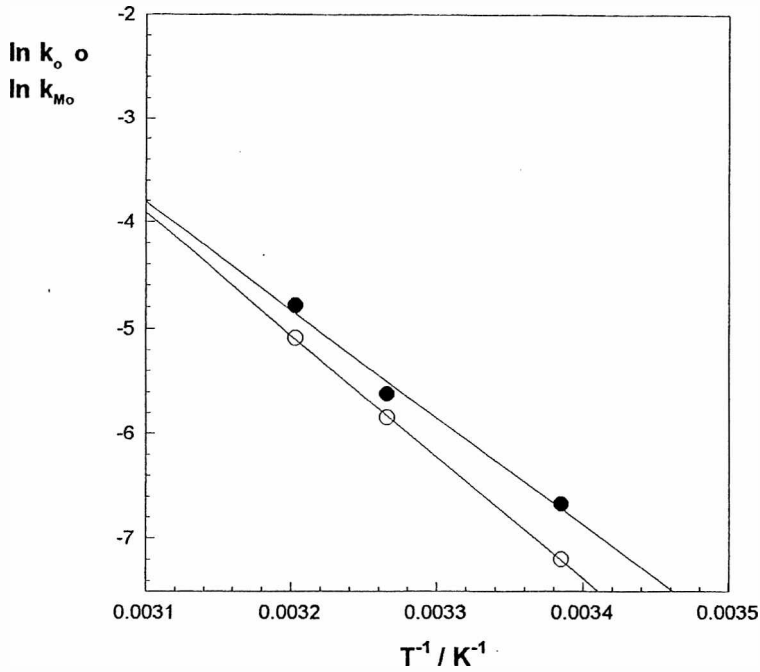
donde  $k_{\text{Mo}}$  es la constante de velocidad para la reacción catalizada y tiene la forma:

$$k_{\text{Mo}} = 2,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3} + 0,024 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3} [\text{H}^+]^{-1} [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \quad (58)$$

## Efecto de la temperatura sobre la cinética estudiada

Con el fin de obtener las energías de activación para la reacción en presencia y en ausencia de catalizador fueron determinadas las constantes de velocidad  $k_{\text{Mo}}$  y  $k_0$  en el siguiente intervalo de temperatura:

Las rectas obtenidas al graficar  $\ln k_o$  y  $\ln k_{Mo}$  en función de  $T^{-1}$  se muestran en la Figura 2.12.



**Figura 2.12:** Rectas de Arrhenius para el sistema sin catalizador (●) y con catalizador(○).

Los valores de las energías de activación aparente que se obtuvieron para la reacción catalizada y la reacción no catalizada son  $(83 \pm 8)$  y  $(96 \pm 2)$   $\text{kJ mol}^{-1}$  respectivamente.

REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE IODURO POR  
CLORATO EN MEDIO ÁCIDO

## Introducción

Con el fin de confirmar el papel del  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  como catalizador sobre la oxidación de haluros por clorato en medio ácido, se analizó la reacción de oxidación de ioduro en condiciones similares a las descritas en la sección anterior. En este caso los productos son  $\text{I}_2$  y  $\text{Cl}^-$  y el proceso ocurre de acuerdo a la siguiente reacción<sup>(32)(49)</sup>:

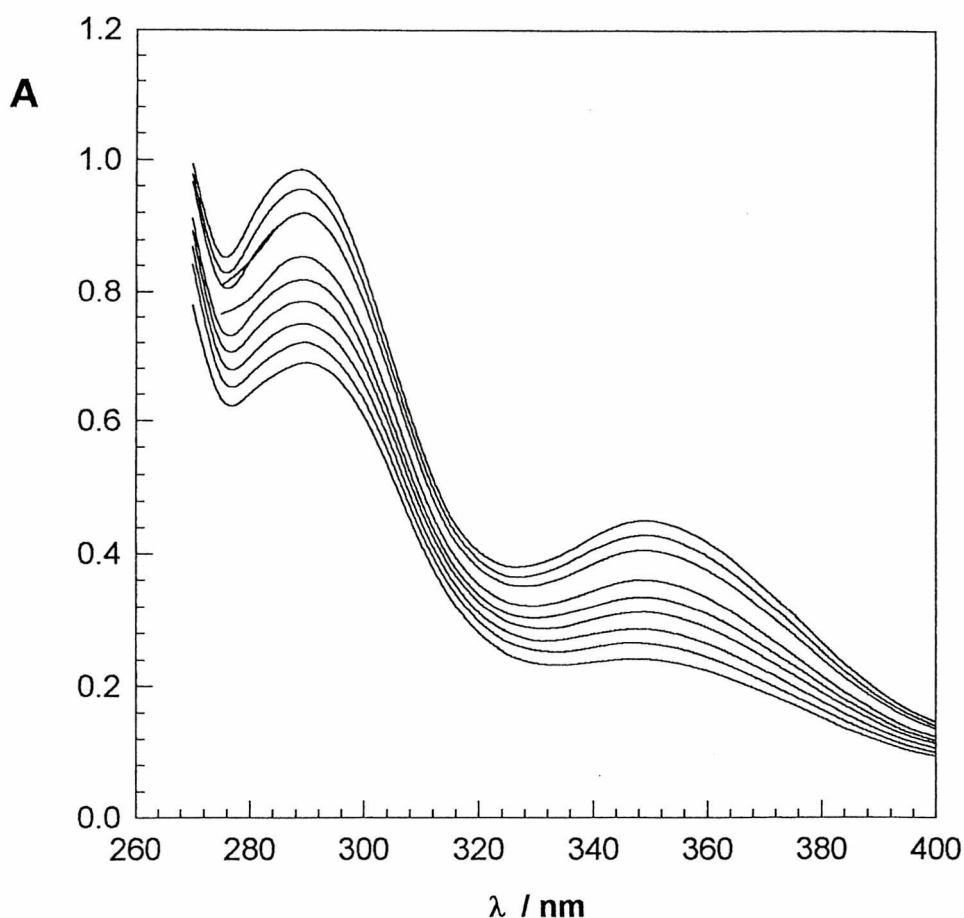


## Resultados experimentales

Los ensayos debieron llevarse a cabo cuidando especialmente evitar la presencia de oxígeno en las soluciones utilizadas para preparar la mezcla de reacción debido a que ocurre la oxidación de ioduro por el oxígeno disuelto. Esto pudo confirmarse trabajando con soluciones de ioduro en medio ácido expuestas al aire y desgasadas. En consecuencia, en los experimentos realizados se burbujearon todas las soluciones empleadas con nitrógeno. Se utilizó en todos los ensayos una celda provista de un robinete que se cerró inmediatamente después de cargar la solución. Para disminuir los errores cada experiencia se realizó al menos tres veces en las mismas condiciones.

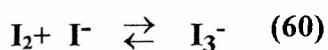
Para ajustar la fuerza iónica ( que en todos los experimentos fue igual a 3 M) se utilizó  $\text{NaClO}_4$  libre de clorato.

Tal como puede verse en la **Figura 2.13**, el espectro de absorción de soluciones ácidas de clorato y ioduro en presencia de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  cambia con el transcurso del tiempo, observándose el crecimiento de una banda con máximo a 352 nm.



**Figura 2.13:** Evolución temporal del espectro de una mezcla de reacción cuya composición es  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,19 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[ClO_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$   $[I^-] = 0,2 \text{ M}$  y  $T = 30^\circ\text{C}$ .

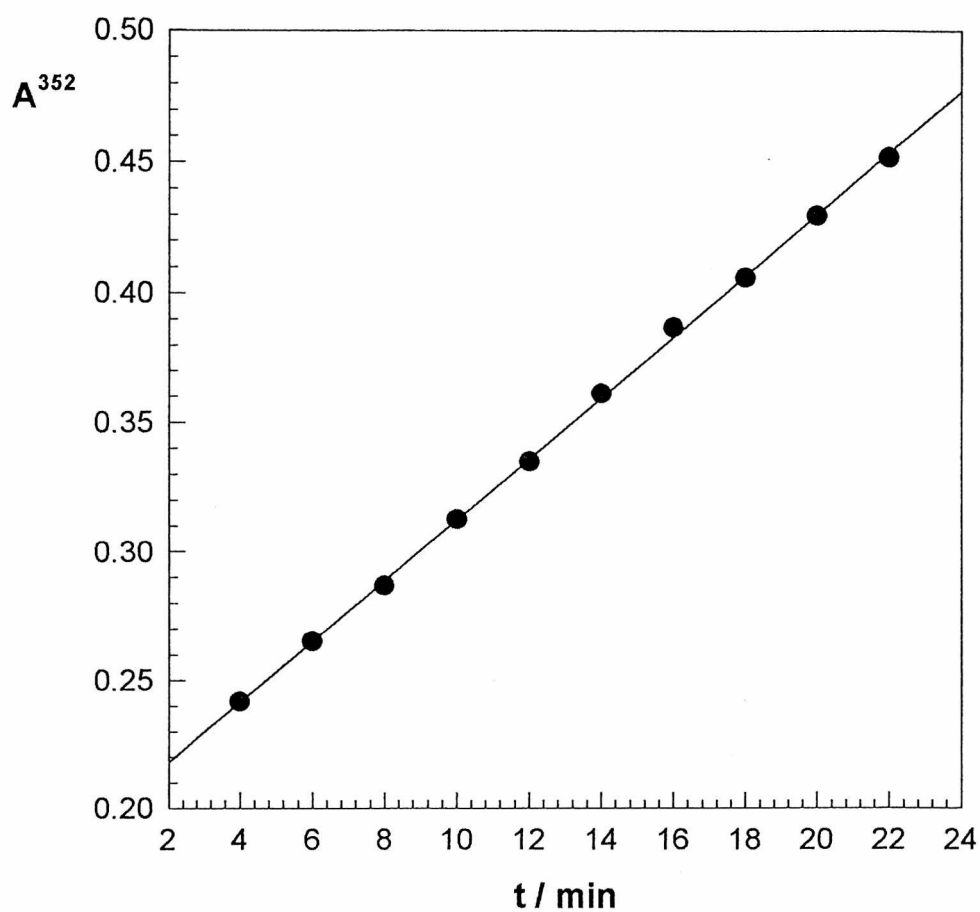
La banda cuyo crecimiento se observa en la figura anterior puede atribuirse al ion  $I_3^-$  que se forma rápidamente a partir de  $I_2$  y  $I^-$  de acuerdo a la siguiente reacción<sup>(32)(79)</sup>:



La constante de equilibrio para la reacción anterior es  $K = 770 \text{ M}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ <sup>(79)</sup>. Esta especie presenta en su espectro de absorción una banda con máximo a  $352 \text{ nm}$  cuyo coeficiente de extinción molar<sup>(78)</sup> es  $\epsilon = 26400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

En los estudios realizados pudo observarse que la absorbancia a  $352 \text{ nm}$  alcanza valores muy elevados en intervalos de tiempo que, dependiendo de las condiciones

experimentales (pH, concentración de yoduro, de clorato y de complejo de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ), se hallan entre los 10 y 15 minutos, tiempos comparativamente mucho más cortos que los observados para la reacción entre bromuro y clorato. También se ha verificado que durante los primeros minutos desde la mezcla de los reactivos el aumento de la absorbancia es lineal con el tiempo, tal como se muestra en la **Figura 2.14**



**Figura 2.14:** Aumento de la absorbancia desde la mezcla de los reactivos para un estudio realizado a  $30^{\circ}\text{C}$  y a partir de una solución de las siguientes características:  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,19 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ M}$ .

Se realizaron estudios cinéticos realizados con soluciones ácidas que contienen yoduro y clorato en presencia o en ausencia de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ . Pudo observarse que la

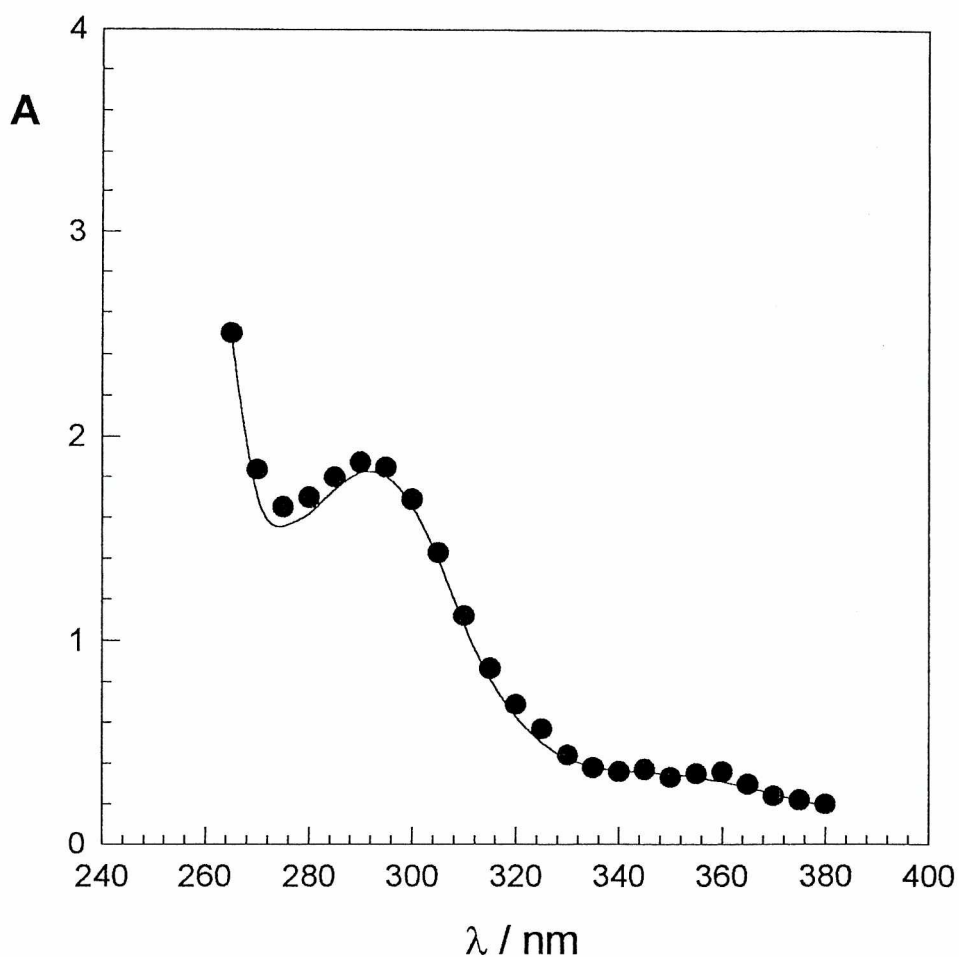
velocidad de la reacción redox se incrementa en presencia de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  tal como se indica en la **Tabla 2.2**.

**Tabla 2.2:** Pendientes de las rectas obtenidas al graficar  $A^{352}$  en función del tiempo a partir de soluciones de la siguiente composición  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{I}^-] = 0,5 \text{ M}$ . en presencia y en ausencia del complejo de molibdeno a  $27,5^\circ\text{C}$ .

$[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] / \text{M}$	pendiente / $\text{min}^{-1}$
0	0,01954
$1,19 \cdot 10^{-4}$	0,08694

Para determinar si el ion  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  tiene un efecto catalítico sobre la reacción, luego de transcurridas 24 horas desde la mezcla de los reactivos, se realizó la extracción del yodo formado tratando la solución con tetracloruro de carbono. El espectro de absorción de la solución acuosa resultante registrado entre 250 y 400 nm resultó coincidente con el espectro inicial de la mezcla de reacción. En la **Figura 2.15** se han superpuesto el espectro inicial de la mezcla de reacción y el correspondiente a la solución acuosa remanente luego de la extracción del  $\text{I}_2$  con  $\text{CCl}_4$ .

Para obtener la ley de velocidad de la reacción estudiada en presencia del complejo, se determinaron las pendientes ( $k_{\text{exp}}$ ) de las rectas correspondientes a los gráficos de  $A^{352}$  en función del tiempo para la primeros 15 minutos. En diferentes condiciones experimentales se analizó el efecto de las concentraciones de yoduro, de clorato, de protones y del dímero de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  sobre  $k_{\text{exp}}$ .



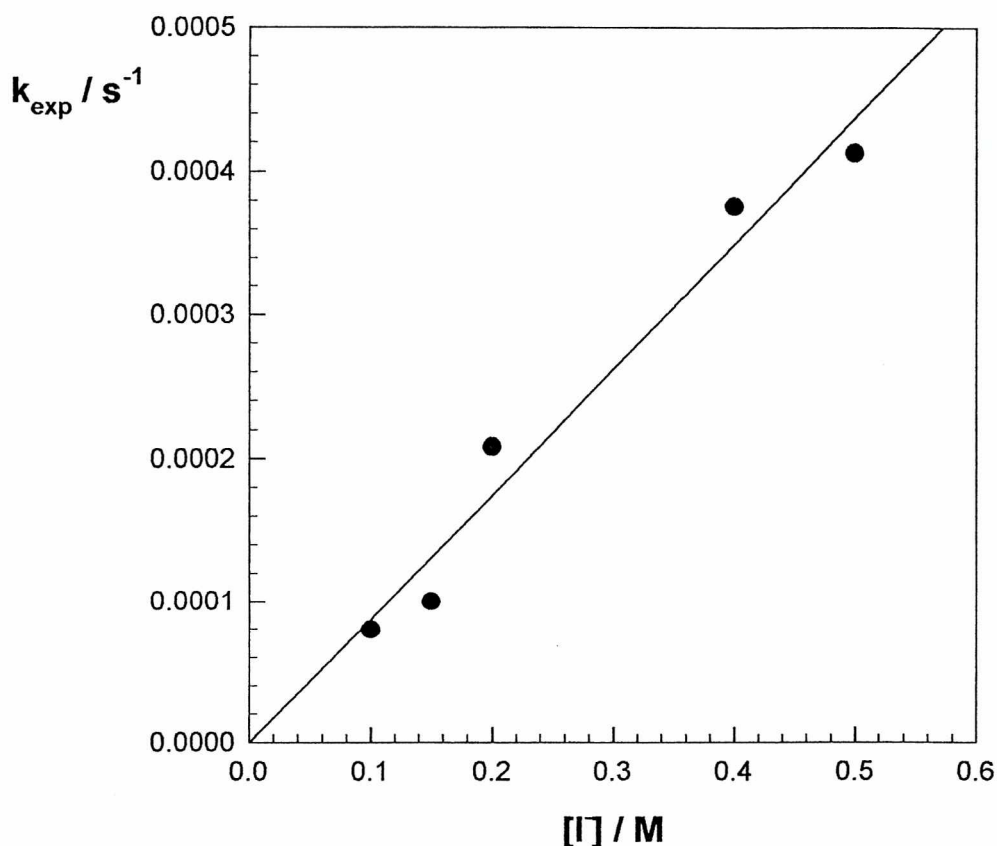
**Figura 2.15:** Espectro inicial de una mezcla de reacción y el correspondiente a la solución acuosa resultante luego de la extracción de  $I_2$  con  $CCl_4$ . La composición de la mezcla reaccionante es la siguiente:  $[H^+] = 0,8$  M,  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,58 \times 10^{-4}$  M,  $[ClO_3^-] = 10^{-4}$  M y  $[I^-] = 0,2$  M. La temperatura de reacción fue  $30^\circ C$ .

### Efecto de la concentración de ioduro

Para este estudio se determinó  $k_{exp}$  a  $(30 \pm 1)^\circ C$  en una celda termostatzada. En todos estos experimentos la composición de las soluciones fue  $[H^+] = 0,5$  M,  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,19 \times 10^{-4}$  M y  $[ClO_3^-] = 10^{-4}$  M. La concentración de ioduro se varió



entre 0,1 y 0,5 M. En la **Figura 2.16** se muestra que la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de ioduro en el intervalo de concentración mencionado es lineal.

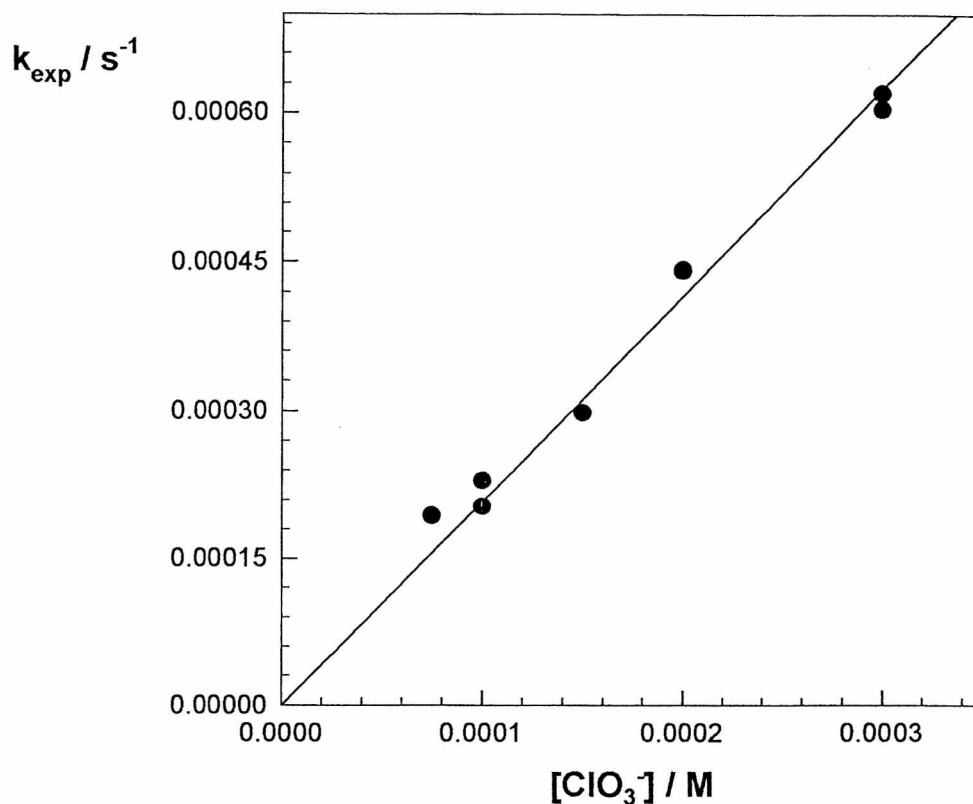


**Figura 2.16:** Efecto de la concentración de ioduro sobre la constante de velocidad experimental para soluciones de las siguientes características  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,19 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$ . La temperatura en todos los ensayos fue  $t = 30^\circ\text{C}$

## Efecto de la concentración de clorato

Pudo observarse que  $k_{\text{exp}}$  es una función lineal de la concentración de clorato en el intervalo comprendido entre  $7 \times 10^{-5}$  y  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Este comportamiento se muestra en la **Figura 2.17** donde se grafican los valores de  $k_{\text{exp}}$  obtenidos a  $29^\circ\text{C}$  en función de la

concentración de clorato para soluciones de las siguientes características:  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,34 \times 10^{-4}$  y  $[I^-] = 0,5 \text{ M}$ .

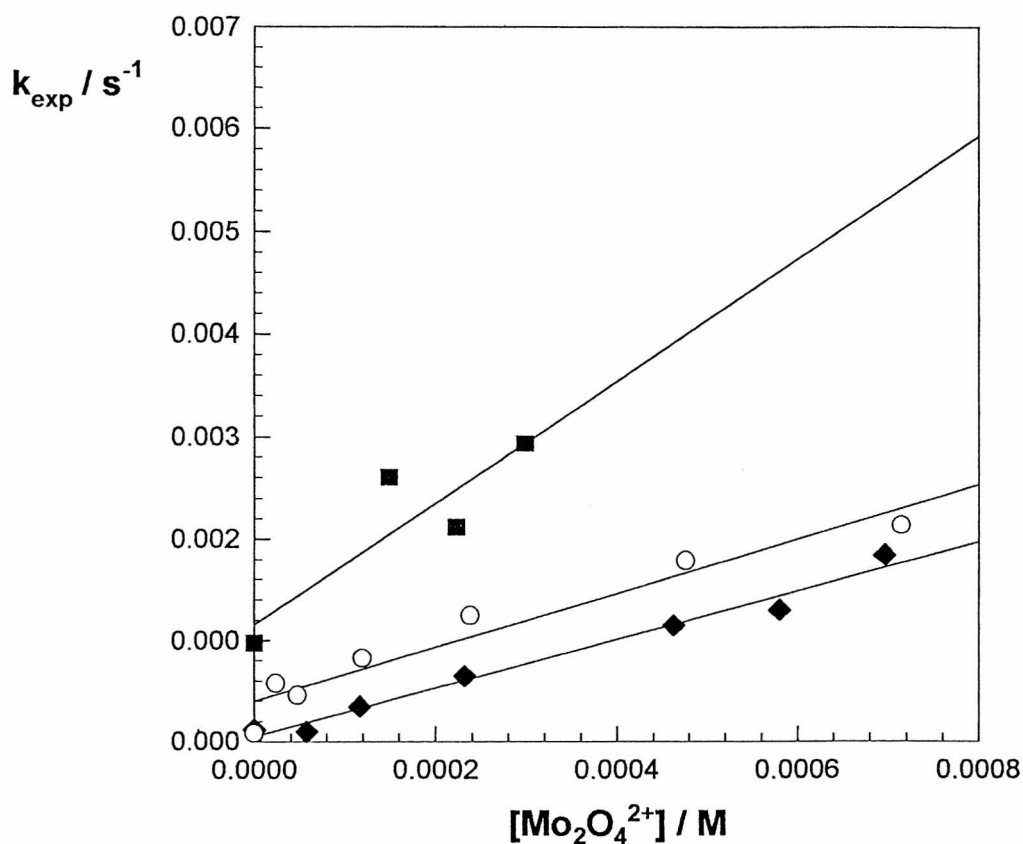


**Figura 2.17:** Dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de clorato a  $T = 29^\circ\text{C}$  para soluciones de la siguiente composición:  $[H^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[Mo_2O_4^{2+}] = 1,34 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $[I^-] = 0,5 \text{ M}$ .

### Efecto de la concentración de protones y del ion $Mo_2O_4^{2+}$

En estos experimentos se realizaron series de estudios donde se fijó el pH y se varió la concentración del complejo de  $Mo^V$ . En la **Figura 2.18** se muestra la dependencia de  $k_{\text{exp}}$  con la concentración de  $Mo_2O_4^{2+}$  para distintas concentraciones de protones. En todos los casos las concentraciones de yoduro y clorato fueron:  $[I^-] = 0,5 \text{ M}$

y  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-4}$  M. Los estudios se realizaron a  $30^\circ\text{C}$ . Los intervalos de concentración de protones y de complejo de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  fueron 0,4 a 1,2 M y  $5 \times 10^{-5}$  a  $5 \times 10^{-4}$  M respectivamente.



**Figura 2.18:** Efecto de la concentración del complejo de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  sobre la constante de velocidad experimental para distintas concentraciones de protones: (◆) 0,4 M; (○) 0,5 M; (■) y 1,2 M.

### Análisis de la información experimental

Tanto las ordenadas al origen como las pendientes de las rectas anteriores pueden expresarse como una función de la concentración de protones, de manera que todos los valores de  $k_{\text{exp}}$  obtenidos en nuestras condiciones experimentales se ajustan a la siguiente ecuación:

$$k_{\text{exp}} = a [\text{H}^+]^2 + b [\text{H}^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \quad (61)$$

donde  $a$  y  $b$  son funciones de la concentración de yoduro y de clorato.

A 30°C los valores de las constantes son:  $\mathbf{a} = (3,6 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-2}$ ;  $\mathbf{b} = (2,9 \pm 0,2) \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-2}$ .

En la **Tabla 2.3** se presentan los valores de  $k_{\text{exp}}$  experimentales y los que fueron calculados:

**Tabla 2.3:** constantes de velocidad experimental ( $k_{\text{exp}}$ ) y los correspondientes valores calculados ( $k_{\text{calc}}$ ) a partir de la ecuación (61) para diferentes concentraciones de molibdeno y distintos pH a 30°C.

$[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \times 10^5 / \text{M}$	$[\text{H}^+] / \text{M}$	$k_{\text{exp}} \times 10^5 / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}} \times 10^5 / \text{s}^{-1}$
0,00	0,4	5,90	5,83
5,79	0,4	10,8	12,5
11,6	0,4	17,2	19,1
23,2	0,4	32,4	32,4
46,3	0,4	57,4	58,8
58,0	0,4	65,2	72,2
69,6	0,4	92,1	85,5
0,00	0,5	3,96	9,11
2,38	0,5	18,8	12,5
4,76	0,5	22,9	15,9
11,9	0,5	41,3	26,1
23,8	0,5	62,3	43,2
47,6	0,5	89,3	77,2
71,4	0,5	106,8	111,3
0,00	1,2	48,5	52,5
14,9	1,2	130,2	103,6
22,3	1,2	105,7	129,1
29,8	1,2	146,5	154,8

Como se detalla anteriormente,  $k_{\text{exp}}$  depende linealmente de las concentraciones de bromuro y de clorato, consecuentemente la ecuación anterior puede escribirse de la siguiente manera:

$$k_{\text{exp}} = \{ 7,2 [\text{H}^+]^2 + 5,8 \times 10^4 [\text{H}^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \} [\text{I}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (62)$$

A partir de la relación  $k_{\text{exp}} / \epsilon^{352}$  (tomando  $\epsilon^{352} = 26400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (78)(80) ) la velocidad inicial de formación de  $\text{I}_2$  (cuando las concentraciones de bromuro y clorato pueden considerarse constantes), resulta:

$$d[\text{I}_2] / dt = \{ 2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3} [\text{H}^+]^2 + 2,2 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3} [\text{H}^+] [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \} [\text{I}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (63)$$

La ley de velocidad para la reacción de oxidación de ioduro por clorato catalizada por el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  puede escribirse entonces como:

$$v = 1/3 d[\text{I}_2] / dt = k_{\text{M}_0} [\text{H}^+]^2 [\text{I}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (64)$$

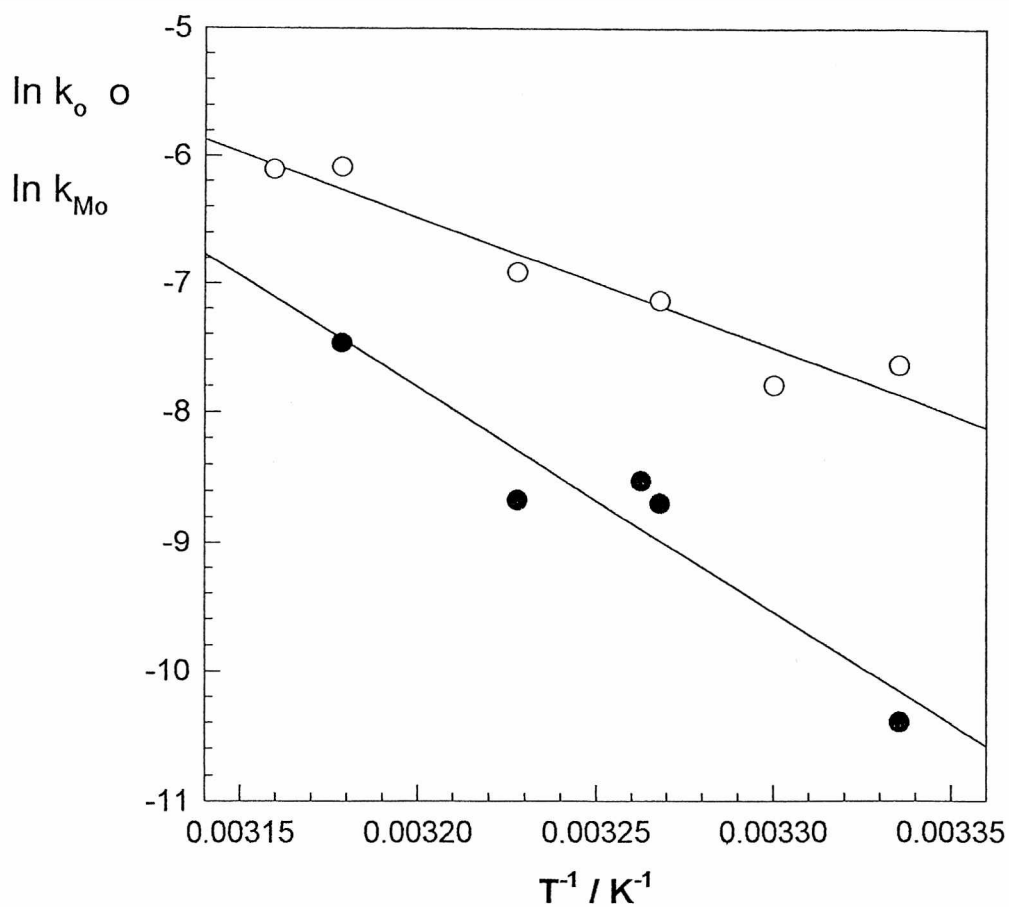
donde  $k_{\text{M}_0}$  es la constante de velocidad para la reacción catalizada y tiene la forma:

$$k_{\text{M}_0} = 9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3} + 0,73 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3} [\text{H}^+]^{-1} [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \quad (65)$$

## Efecto de la temperatura

Con el fin de obtener las energías de activación para la reacción en presencia y en ausencia de catalizador, fueron determinadas las constantes de velocidad para la reacción catalizada ( $k_{\text{M}_0}$ ) y para la reacción en ausencia de catalizador ( $k_0$ ) a distintas temperaturas.

Las rectas obtenidas al graficar  $\ln k_0$  y  $\ln k_{\text{M}_0}$  en función de  $T^{-1}$  se muestran en la **Figura 2.19** para ensayos que corresponden a las siguientes condiciones experimentales:  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] = 1,15 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_3^-] = 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{I}^-] = 0,5 \text{ M}$



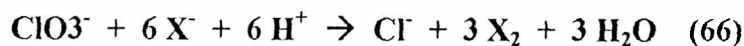
**Figura 2.19:** Rectas de Arrhenius para el sistema estudiado en ausencia de catalizador (●) y en presencia del mismo (O)

Los valores de las energías de activación aparente obtenidos para la reacción catalizada y la reacción no catalizada son  $(84 \pm 8)$  y  $(140 \pm 20)$   $\text{kJ mol}^{-1}$  respectivamente.

OXIDACIÓN DE HALUROS POR CLORATO EN  
MEDIO ÁCIDO CATALIZADA POR  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ .  
DISCUSIÓN.

## Introducción

La reacción de oxidación de algunos haluros por clorato en medio ácido ocurre de acuerdo a la siguiente reacción<sup>(32)(49)</sup>:



con  $\text{X}^- = \text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ .

La ley de velocidad que ha sido propuesta en la literatura para este proceso<sup>(32)(49)</sup> está dada por:

$$v = 1/3 \, d[\text{X}_2] / dt = k_0 [\text{H}^+]^2 [\text{X}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (67)$$

Las leyes de velocidad obtenidas para las reacciones redox catalizadas por  $\text{Mo}^{\text{V}}$  y analizadas en las secciones anteriores de este trabajo de tesis son de la forma:

$$v = 1/3 \, d[\text{X}_2] / dt = k_{\text{Mo}} [\text{H}^+]^2 [\text{X}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (68)$$

$$\text{con } k_{\text{Mo}} = 2,8 \times 10^{-6} + 0,024 [\text{H}^+]^{-1} [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \quad \text{para } \text{X}^- = \text{Br}^- \quad (69)$$

$$\text{y } k_{\text{Mo}} = 9,0 \times 10^{-5} + 0,73 [\text{H}^+]^{-1} [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \quad \text{para } \text{X}^- = \text{I}^- \quad (70)$$

las unidades de  $k_{\text{Mo}}$  son  $\text{M}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

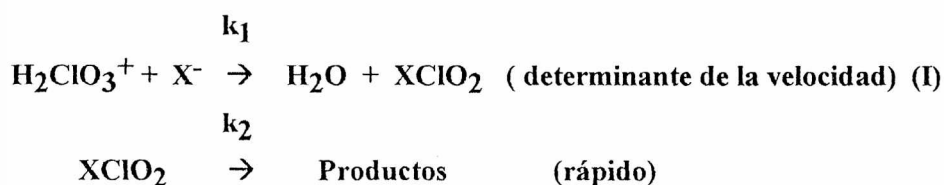
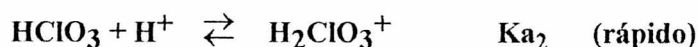
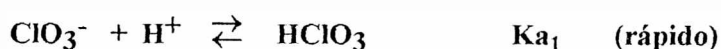
Como puede observarse las leyes de velocidad dadas en las ecuaciones (67) y (68) tienen forma similar, diferenciando en las constantes de velocidad.

El estudio cinético de la oxidación de bromuro con clorato fue realizado por Hirade<sup>(48)</sup> quién evaluó por titulación el  $\text{Br}_2$  formado en la reacción. En este estudio, el  $\text{Br}_2$  es arrastrado con una corriente de aire hacia un recipiente que contiene  $\text{IK}$ . El ion  $\text{I}_3^-$  formado se titula luego con una solución de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Las investigaciones de Hirade fueron realizadas a temperatura constante ( $40^\circ\text{C}$ ) y fuerza iónica 1,7 M. Las condiciones experimentales empleadas por Hirade son diferentes a las empleadas en este trabajo. El valor reportado por Hirade para  $k_0$  es  $6,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-3} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3}$ .



En nuestros experimentos, esta reacción se estudió espectrofotométricamente. Se determinó  $k_0$  a diferentes temperaturas y fuerza iónica 3 M, siendo el valor a 39°C  $1,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-3}$  que es comparable con el único dato que fue reportado por Hirade. Considerando los diferentes métodos experimentales empleados, esta es una buena concordancia.

El mecanismo aceptado para las reacciones no catalizadas<sup>(32)(49)(78)(80)(81)(82)</sup> es:



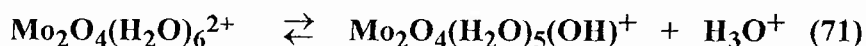
### Esquema 6

Este mecanismo involucra un intermediario  $\text{XClO}_2$  que se descompone rápidamente luego de su formación.

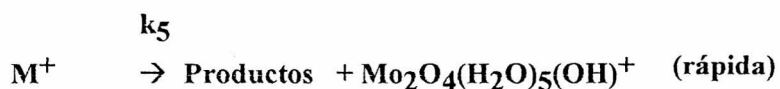
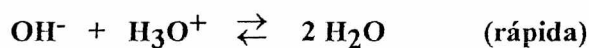
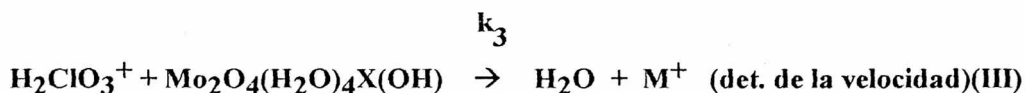
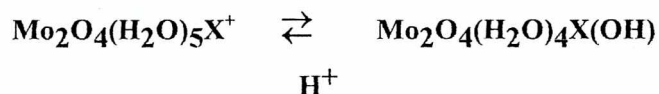
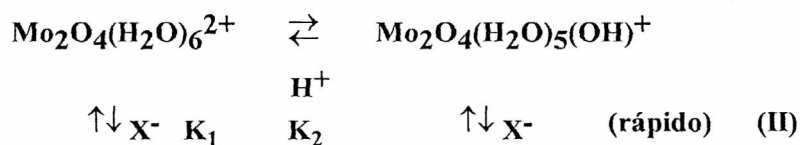
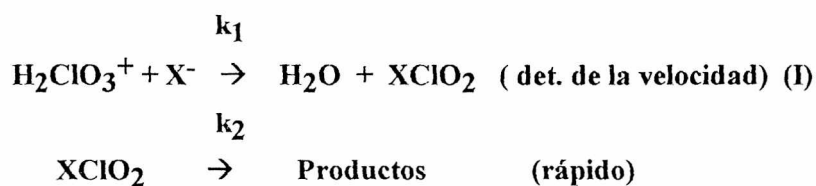
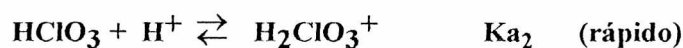
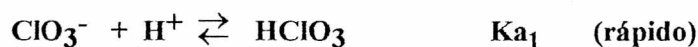
Se propone, al igual que en otras reacciones en las que intervienen oxianiones similares, la formación del “superácido”  $\text{H}_2\text{ClO}_3^+$  que es la forma hidratada del ion  $\text{ClO}_2^+$ <sup>(49)(80)(81)</sup>. La especie  $\text{H}_2\text{ClO}_3^+$  puede sufrir un ataque nucleofílico por un agente  $\text{X}^-$  con formación de  $\text{XClO}_2$ <sup>(80)(81)</sup>. La introducción de ion  $\text{H}_2\text{ClO}_3^+$  en este tipo de mecanismo permite obtener expresiones para las ecuaciones de velocidad que reproducen las leyes experimentales.

## Reacción catalizada

Teniendo en cuenta las dependencias obtenidas experimentalmente para  $k_{\text{exp}}$  con el pH, concentración de complejo, concentración de clorato, concentración de bromuro o yoduro y considerando que el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en soluciones ácidas presenta un equilibrio ácido-base dado por la siguiente reacción<sup>(83)(84)</sup>



se propone el siguiente mecanismo para la oxidación de bromuro por clorato en catalizada por  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ :



El mecanismo anterior incluye las etapas conocidas del que fuera propuesto para la reacción no catalizada, (esquema 6) ya que la ley experimental es compatible con el comportamiento general observado en ausencia de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Se incluye una etapa lenta adicional ((III). El intermediario  $\text{M}^+$  es un complejo que se descompone rápidamente dando los productos de reacción y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ . El equilibrio entre este complejo y las otras especies diméricas de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  se establece rápidamente (equilibrio (II))

Se propone en el mecanismo como especie reactiva al complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}(\text{OH})$ . En muchos mecanismos propuestos para la oxidación de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  por diferentes oxidantes se postula la forma básica de complejos diméricos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  como especie reactiva(82)(83)(84). Además a partir de los cálculos teóricos presentados en una sección de la primera parte de este trabajo, el primer estado excitado de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  fue postulado como el precursor del intermediario monopunteado de la fotólisis de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_m\text{L}_{6-m}^{n+}$ (13)(14)(15) para  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-, \text{NSC}^-$

Al resolver el mecanismo anterior (ver Apéndice) se obtiene la siguiente ley de velocidad:

$$v = 1/3 \, d[\text{Br}_2] / dt =$$

$$= \{ k_1 K + k_3 K K_1 K_2 [\text{H}^+]^{-1} [\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}] \} [\text{H}^+]^2 [\text{Br}^-] [\text{ClO}_3^-] \quad (72)$$

con  $K = K_{a1} K_{a2}$

Comparando la expresión anterior con las experimentales se obtiene que

para  $\text{X} = \text{Br}^-$        $k_1 K = 2,8 \times 10^{-6} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 $k_3 K K_1 K_2 = 0,024 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$

para  $\text{X} = \text{I}^-$        $k_1 K = 9,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 $k_3 K K_1 K_2 = 0,73 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Comparando los resultados experimentales se observa que para ioduro las constantes  $a = k_1K$  y  $b = k_3KK_1K_2$  son mayores que para los estudios con bromuro.

Linn y colaboradores<sup>(85)</sup> estudiaron la cinética de la oxidación de  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  por clorato en medio ácido. Si se observara este proceso en nuestras condiciones experimentales, debería detectarse un consumo de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  mayor del 5 % por hora de reacción. En nuestro caso no fue detectado consumo del dímero de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  aún en un período de tiempo mucho más largo.

El diferente comportamiento observado bajo nuestras condiciones experimentales debe estar indudablemente relacionado a la presencia del haluro.

Linn y colaboradores propusieron la formación de un intermediario en el cual el ion clorato está coordinado al Mo, como etapa determinante de la velocidad de la oxidación de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  por clorato. Este intermediario da lugar a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  y  $\text{Cl}^-$ . En el mecanismo para la reacción catalizada por  $\text{Mo}^{\text{V}}$  se propone un intermediario similar  $\text{M}^+$ . Este intermediario, una vez formado, se descompone rápidamente en productos y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ ; en este caso un haluro ligado es oxidado en lugar del metal, a diferencia del proceso observado por Linn<sup>(85)</sup>.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han realizado estudios cinéticos a partir de compuestos de coordinación de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  ( $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ ) en soluciones ácidas acuosas y en presencia de diferentes haluros.

Las conclusiones generales a las que se han arribado en estos estudios pueden resumirse de la siguiente manera:

- **Estudios fotoquímicos**

El comportamiento fotoquímico de soluciones ácidas de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  en presencia de cloruro y bromuro muestra la existencia de procesos de fotolabilización. Los estudios fotoquímicos indican la formación de intermediarios de puente abierto, caracterizándose su espectro y el efecto de los distintos sustituyentes sobre las propiedades espectroscópicas. El decaimiento del intermediario, en los dos sistemas estudiados corresponde a un proceso de primer orden.

En todos los estudios realizados, los resultados experimentales fueron interpretados a través de un mecanismo que involucra el equilibrio entre intermediarios diméricos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  de puente abierto. Para el sistema estudiado en presencia de  $\text{Cl}^-$  como ligando, la especie  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7\text{OH}^{3+}$  es la responsable del decaimiento observado, mientras que para ligando  $\text{Br}^-$  el decaimiento se atribuye a  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})\text{Br}^{2+}$ . Cálculos de orbitales moleculares utilizando el método de Hückel extendido (HMO) para los complejos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  di- $\mu$  oxopunteados, involucrados en los mecanismos propuestos y todos los ligandos, sustentan los mecanismos propuestos para los dos sistemas estudiados.

- **Efecto catalítico del  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$**

El estudio de las reacciones de oxidación de bromuro y de yoduro por clorato en medio ácido, en presencia del complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  permitieron concluir que el complejo de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  tiene efecto catalítico sobre estos procesos.

La ley experimental es compatible con el comportamiento general observado en ausencia de Mo.

Para los dos sistemas se ha propuesto un mecanismo que incluye las etapas conocidas para la reacción no catalizada. Se incluye una etapa lenta en la que se forma un intermediario complejo que se descompone rápidamente dando los productos de reacción y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^+$ . En dicho mecanismo se propone como especie reactiva el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}(\text{OH})$  con  $\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-$ .

En nuestras condiciones experimentales no se observa la oxidación de  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$  por clorato en medio ácido ya que no fue detectado consumo del complejo de molibdeno.

APÉNDICE



### Resolución del mecanismo correspondiente al Esquema 7

A partir del mecanismo correspondiente al esquema 7, la velocidad de reacción expresada como el aumento de la concentración de productos con el transcurso del tiempo resulta:

$$v = k_2 [\text{XCIO}_2] + k_5 [\text{M}^+] \quad (\text{I})$$

Las expresiones correspondientes a las concentraciones de los intermediarios  $\text{XCIO}_2$  y  $\text{M}^+$  se obtienen considerando válida para estas especies la hipótesis del estado estacionario:

$$\frac{d[\text{XCIO}_2]}{dt} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d[\text{M}^+]}{dt} = 0$$

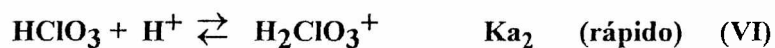
A partir del mecanismo se obtiene para el intermediario  $\text{XCIO}_2$  la siguiente expresión:

$$\frac{d[\text{XCIO}_2]}{dt} = 0 = k_1 [\text{H}_2\text{ClO}_3^+] [\text{X}^-] - k_2 [\text{XCIO}_2] \quad (\text{II})$$

la concentración de  $\text{XCIO}_2$  resulta:

$$[\text{XCIO}_2] = k_1/k_2 [\text{H}_2\text{ClO}_3^+] [\text{X}^-] \quad (\text{IV})$$

La concentración de  $\text{H}_2\text{ClO}_3^+$  puede expresarse en función de la concentración de clorato y de protones, teniendo en cuenta los siguientes equilibrios:



$$[\text{H}_2\text{ClO}_3^+] = K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+]^2 [\text{ClO}_3^-] \quad (\text{VII})$$

Reemplazando la ecuación (VII) en (IV):

$$[\text{XCIO}_2] = k_1/k_2 K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+]^2 [\text{ClO}_3^-] [\text{X}^-] \quad (\text{VIII})$$

Aplicando la hipótesis del estado estacionario a  $M^+$ :

$$\frac{d[M^+]}{dt} = 0 = k_3 [H_2ClO_3^+] [Mo_2O_4(H_2O)_4X(OH)] - k_5 [M^+] \quad (IX)$$

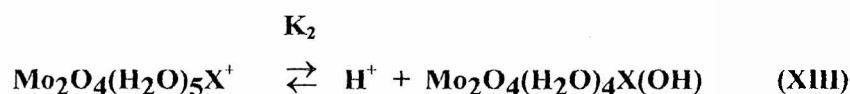
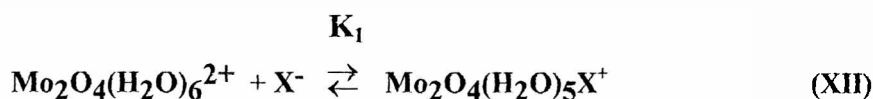
La concentración de  $M^+$  resulta entonces :

$$[M^+] = k_3/k_5 [H_2ClO_3^+] [Mo_2O_4(H_2O)_4X(OH)] \quad (X)$$

reemplazando  $[H_2ClO_3^+]$  por la expresión correspondiente (ecuación (VII)) se obtiene:

$$[M^+] = (k_3/k_5) K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 [ClO_3^-] [Mo_2O_4(H_2O)_4X(OH)] \quad (XI)$$

La concentración de del complejo  $Mo_2O_4(H_2O)_4X(OH)$  puede expresarse en función de  $[H^+]$  y  $[Mo_2O_4(H_2O)_6^{2+}]$  considerando los siguientes equilibrios:



$$[Mo_2O_4(H_2O)_4X(OH)] = K_2 K_1 [H^+]^{-1} [X^-] [Mo_2O_4(H_2O)_6^{2+}] \quad (XIV)$$

reemplazando esta última expresión en la ecuación (XI) resulta:

$$[M^+] = (k_3/k_5) K_{a1} K_{a2} K_2 K_1 [H^+] [ClO_3^-] [X^-] [Mo_2O_4(H_2O)_6^{2+}] \quad (XV)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (VIII) y (XV) la velocidad de reacción resulta:

$$v = k_1 K [H^+]^2 [ClO_3^-] [X^-] + k_3 K K_2 K_1 [H^+] [ClO_3^-] [X^-] [Mo_2O_4(H_2O)_6^{2+}] \quad (XVI)$$

con  $K = K_{a1} K_{a2}$

reordenando:

$$v = \{k_1 K + k_3 K K_1 K_2 [H^+]^{-1} [Mo_2O_4^{2+}]\} [H^+]^2 [Br^-] [ClO_3^-] \quad (XVII)$$

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) F. A. Cotton and G. Wilkinson en "*Advanced Inorganic Chemistry*". John Wiley and Sons Inc., New York (1988). Ch. 19.
- (2) E. I. Stiefel, en "*Progress in Inorganic Chemistry*", Vol. 22 Lippard Ed., John Wiley, New York (1977).
- (3) D. M. Nixon, *Coord. Chem. Reviews*, Vol. 134 ABP Lever Ed. Elsevier Science (1994)
- (4) Y. Sasaki and T. S. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50** (1977) 1637
- (5) Y. Sasaki, R. S. Taylor and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975), 396
- (6) E. Baran, en "*Química Bioinorgánica*". Mc.Graw-Hill, Madrid (1995).
- (7) M. Pope, E. Still and R. Williams en "*Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes*" M. P. Coughlan Ed. Pergamon Press, London (1980) Cap.1.
- (8) J. Spence en "*Metal ions in biological systems*", Vol 5, Helmut Sigel Ed., Marcel Dekker Inc. New York (1976), Cap. 6.
- (9) E. I. Ochiai en "*Química Bioinorgánica. Una Introducción*". Ed. Reverté, Barcelona (1985)
- (10) E. Stiefel en "*Molybdenum Enzymes, Cofactors, and Model Systems*", E. Stiefel, D. Coucouvanis and W. Newton Editors. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC (1993).
- (11) R. Williams en "*Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*". *Studies in Inorganic Chemistry* 19. E. R. Braithwaite and J. Haber Editors. Elsevier, Amsterdam (1994) Cap. 8.
- (12) G. Ferraudi, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **32** (1987) 23.

- (13) M. C. Gonzalez, M. R. Féliz, E. A. San Román and A. L. Capparelli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **48** (1989) 69.
- (14) M. R. Féliz and G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4422
- (15) D. O. Mártire, M. C. Gonzalez, M. R. Féliz, L. Cafferata and A. L. Capparelli, *Int. J. Chem. Kin.* **23** (1991) 457
- (16) M. C. Gonzalez, M. R. Feliz and A. L. Capparelli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **67** (1992) 267.
- (17) O. Horváth and K. Stevenson en "*Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*". VCH Publishers, Inc. New York (1993) Cap. 9.
- (18) L. Cheng and G. D. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4901.
- (19) T. J. Meyer and J. V. Caspar, *Chem Rev.*, **85** (1987) 187.
- (20) Toshihiro Yamase, *Polyhedron*, **6** (1986) 79.
- (21) E. San Román, P. Aramendía y H. Schumacher. *An. As. Quim. Arg.* **70** (5) 887 (1982).
- (22) J. G. Calvert and J. N. Pitts en "*Photochemistry*", Wiley, New York, 1966.
- (23) Michael A. West en "*Creation and detection of the excited state*", W. R. Ware Ed., Marcel Dekker, New York. Vol 4 (1976) Capítulo 5.
- (24) G. Porter and M. A. West en "*Techniques of Chemistry*", G. Hames Ed., Wiley Interscience, New York. Vol. VI, Part II (1974), Capítulo X.
- (25) J. F. Rabek en "*Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*" Wiley Interscience, New York. Part 2, (1982), Capítulo 23.
- (26) Y. Sasaki and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1468
- (27) I. M. Kolthoff and H. A. Laitinen en "*pH and Electro Titrations*", 2° ed. John Wiley and Sons Inc. New York.

- (28) P. R. Bevington, en *"Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences"*, Mc.Graw-Hill Book Co. New York, 1969.
- (29) E. A. Moelwyn-Hughes en *"Physical Chemistry"*, 2° Revised ed. Pergamon Press.
- (30) H. M. Newman and N. C. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**,(1957), 3026.
- (31) J. J. Cruywgen and J. B. B. Heyns, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, (1987), 2569
- (32) A. J. Downs and C. J. Adams en *"Comprehensive Inorganic Chemistry"*. A. F. Trotman-Dickenson (executive editor). Pergamon Press, Oxford, (1975), Vol. 2, p. 1433.
- (33) P. Urone and E. Bonde, *Anal. Chem.*, **32**, 1666 (1960).
- (34) P. Mouron, *J. Chem. Res. (S)* (1981) 109; *J. Chem Res (M)* (1981) 1272
- (35) Y. Sasaki and A. G. Sykes, *"Proc. First Int. Conf. On Chemical Uses of Molibdenum"*. P. C. Mitchel Ed. Univ. Of Reeding, U. K. 1973 p. 64.
- (36) R. M. Wing and K. P. Callahan, *Inorg. Chem.* **8** (4) (1969), 871
- (37) R. Colton and G. G. Rose, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 883
- (38) C. R. Landis, P. P. Robinson, K. K. Murman and G. P. Haight en *"Proc. Int. Conf. On Chemical Uses of Molibdenum"*, H. F. Barry and P. Mitchel Ed., Ann Arbor, MI, 1979, p. 249.
- (39) J. D. Rush and B. H. J. Bielsky, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3895
- (40) R. K. Wharton, J. F. Ojo and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1526.
- (41) (a) D. H. Brown, P. G. Perkins and J. J. Stewart, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1105. (b) L. Natkniec, M. F. Rudolf and B. J. Tzebitowska, *Theor. Chim. Acta*, **28** (1973) 193.

- (42) J. C. Craig, E. W. Harlan, B. S. Snyder, M. A. Whitener and E. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2080.
- (43) S. Lincoln and S. A. Koach, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1594.
- (44) G. P. Haigh and K. Rahmoeller, *Polyhedron*, **5** (1986) 507.
- (45) P. R. Robinson, E. L. Morehead, B. J. Weathers, E. A. Ufkes, T. M. Vickrey and G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3657.
- (46) Y. Sasaki, R. S. Taylor and G. Sykes, *J. Chem. Soc.* (1975) 396
- (47) G. Hug, "Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solutions". Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Natl. Bur. Stand.) NSRDS-NBS 69.
- (48) J. Hirade, *J. Chem. Soc. Japan*, **10**, 97 (1935).
- (49) J. O. Edwards, *Chem. Rev.*, **50**, 455-482 (1952).
- (50) Y. Marcus en "Introduction to liquid State Chemistry", J. Wiley & Sons, London, 1977.
- (51) E. Glueckauf, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **310**, 449 (1969)
- (52) *International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology*, Vol. III. E. W. Washburn Ed. 1st edition, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York (1928) p. 80.
- (53) F. L. Pilar en "Elementary Quantum Chemistry", Mc. Graw Hill, New York, 1968
- (54) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* (1963), **39**, 1397; R. Hoffman and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* (1962) **36**, 2179; R. Hoffman and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* (1962) **36**, 3489; R. Hoffman and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* (1962) **37**, 2873;

- (55) J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki and R. Hoffman, FORTICON 8 QCPE Program N° 344, Cornell University, Ithaca, NY.
- (56) H. Bradford Thompson, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 3407
- (57) T. Glowiak, M. Sabat, H. Sabat and M. F. Rudolf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1975) 712.
- (58) J. A. Craig, E. W. Harlan, B. S. Snyder M. A. Whitener and R. H. Holm, *Inorg. Chem.* (1989), **28**, 2082.
- (59) D. M. Baird, A. L. Rheingold, S. D. Croll and A. T. DiCenso, *Inorg. Chem.* (1986), **25**, 3458.
- (60) J. R. Knox and K. Eriks, *Inorg. Chem.* (1968) **7**, 84
- (61) K. J. Moynihan, P. M. Boorman, J. M. Ball, V. D. Patel and K. A. Kerr, *Acta Cryst.* 1982, **B38**, 2258.
- (62) A. Bino and F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 1979, **18**, 2710.
- (63) G. Burns, *J. Chem. Phys.* 1964, **41**, 1521.
- (64) D. H. Brown, P. G. Perkins and J. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1105.
- (65) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 211.
- (66) B. Jezowska-Trzebiatowska, M. Rudolf, L. Natkaniec and H. Sabat, *Inorg. Chem.* 1974, **13**, 617.
- (67) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3686.
- (68) Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 1977, **50**, 1939.
- (69) G. R. Cayley, R. S. Raylor, R. K. Wharton and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 1977, **16**, 1377.



- (70) (a) J. Haber en "*Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*". *Studies in Inorganic Chemistry* 19. E. R. Braithwaite and J. Haber Editors. Elsevier, Amsterdam (1994) Cap. 10. (b) A. Keller, J. M. Sobczak and J. J. Ziolkowski en "*Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*". *Studies in Inorganic Chemistry* 19. E. R. Braithwaite and J. Haber Editors. Elsevier, Amsterdam (1994) Cap. 11
- (71) G. P. Haight and D. R. Boston en "*Proc. First Int. Conf. On Chemical Uses of Molibdenum*". P. C. Mitchel Ed. Univ. Of Reeding, U. K. 1973 p. 48.
- (72) J. Haber en "*Proc. Int. Conf. On Chemical Uses of Molibdenum*", H. F. Barry and P. Mitchel Ed., Ann Arbor, MI, 1979, p.114
- (73) A. Barton and G. Wright, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 1747.
- (74) (a) M. S. Matheson, L. I. Grossweiner, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1089 (1957). (b) M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. L. Weeks, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **70** 2092 (1966). (c) D. Zehavi, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **76**, 312 (1972).
- (75) (a) M. Eigen and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** 1355 (1962). (b) R. O. Griffith, A. Mc Keown, A. G. Winn, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 101 (1932).
- (76) P. R. Carter, N. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 877 (1952).
- (77) G. E. Meister and A. Butler, *Inorg. Chem.*, **33**, 3269 (1994)
- (78) R. Thompson "*Reaction Mechanisms of the Halogens and Oxohalogen Species in Acidic, Aqueous Solution*", *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*. Vol. 4. A. Sykes, Ed. Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, London 1986.
- (79) S. Martin, A. Lee and M. Hoffmann *Environ. Sci. Technol.* 1995, **29**, 2567

- (80) F. Basolo and R. G. Pearson en “ *Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution*”, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967)
- (81) Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1939 (1974).
- (82) G. R. Cayley, R. S. Raylor, R. K. Wharton and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **16**, 1377 (1977)
- (83) D. O. Mártire, M. R. Féliz and A. L. Capparelli, *Polyhedron*, **10**, 359 (1991).
- (84) H. Diebler and C. Millan, *Polyhedron*, **5**, 5539 (1986).
- (85) D. E. Linn, Jr., S. K. Ghosh and E. S. Gould, *Inorg. Chem.*, **28**, 3225 (1989).