

UM ESTUDO SOBRE O COMPLEXO DO DIOXOMOLIBDÊNIO(VI) COM
A SALICILALDOXIMA

Adelaide M.V. Viveiros e Maria C. R. S.Varela
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,
Campus da Federação, Vale de Ondina, 40.000, Salvador,
Bahia.

ABSTRACT: A new molybdenum compound containing the molybdenyl species MoO_2^{2+} , complexed to salicylaldehyde, is described. The complex formulated as $[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$ was obtained by different routes and its reactivity towards thionyl chloride is studied.

A química de coordenação do molibdênio, nos estados de oxidação mais altos, é dominada pelas oxoespécies do tipo $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n+}$ (1). Este trabalho visa o estudo de um composto contendo a espécie molibdenilo, MoO_2^{2+} , coordenada à salicilaldoxima.

Inicialmente, reagiu-se $6,0 \times 10^{-3}$ moles de salicilaldoxima em meio orgânico (etanol, metanol ou éter etílico) com $2,5 \times 10^{-3}$ moles de molibdato de sódio em meio aquoso, acidificado para $\text{pH}=1,0$ com HCl 2N. Nos três casos, a reação foi feita à temperatura ambiente e obteve-se sempre um sólido amarelo claro, cristalino, cujos resultados analíticos (Tab. I) sugerem a fórmula $[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$. Segundo a literatura (2,3), as espécies formadas na acidificação das soluções contendo o íon molibdato são várias e poliméricas, mas em meio fortemente ácido, existe um equilíbrio dessas espécies com pequena quantidade de MoO_2^{2+} . Portanto, a formação de complexos contendo a espécie molibdenilo deve resultar do deslocamento desse equilíbrio, pela remoção do referido cátion como complexo insolúvel.

Tabela I: Resultados analíticos dos compostos obtidos

T = teórico; E = encontrado; L = ânion salicilaldoximato.

Composto	% Carbono		% Hidrogênio		% Nitrogênio	
	T	E	T	E	T	E
MoO_2L_2 (a)	42,01	42,23	3,03	2,91	7,00	6,70
MoO_2L_2 (b)	42,01	40,81	3,03	2,93	7,00	7,04
MoCl_4L_2	32,94	31,81	2,35	2,64	5,49	5,51

(a) obtido a partir do molibdato de sódio

(b) obtido a partir do $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$

A seguir, reagiu-se o dioxobis(acetilacetato)

molibdênio(VI) com a salicilaldoxima, em meio benzênico, numa proporção molar de 1:2. Após seis dias de repouso à temperatura ambiente, formou-se um sólido amarelo para o qual os resultados analíticos (Tab. I) sugerem a mesma fórmula do composto anterior. $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ vem sendo amplamente usado na síntese de complexos de molibdênio, em reações que envolvem a substituição do(s) ligante(s) da esfera de coordenação do metal (4).

A maioria dos complexos contendo a espécie molibdenilo é frequentemente estável em virtude do alto valor da ordem da ligação metal-oxigênio (5). Assim, na maior parte das reações sofridas por esses complexos, a unidade MoO_2^{2+} permanece inalterada. Entretanto, existem reagentes capazes de provocar a ruptura da(s) ligação(ões) $\text{Mo}=\text{O}$ (6,7). Embora a literatura não registre nenhum estudo a respeito da reação de complexos contendo a espécie MoO_2^{2+} com o cloreto de tionilo, sabe-se, a partir da experiência com complexos de oxovanádio(IV), que esse reagente é capaz de romper a ligação $\text{V}=\text{O}$, provocando a substituição do átomo de oxigênio por átomos de cloro (8). Reagiu-se, então, $2,0 \times 10^{-3}$ moles de $[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$, em benzeno anidro, com $5,0 \times 10^{-3}$ moles de cloreto de tionilo, à temperatura ambiente, obtendo-se um sólido marrom claro cujos resultados analíticos (Tabela I) sugerem a fórmula $[\text{MoCl}_4(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$.

Para todos os compostos isolados, registrou-se os espectros na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, e mediu-se a condutividade.

Na análise dos espectros dos complexos do íon MoO_2^{2+} , na região do infravermelho, o principal interesse está na faixa de $900-1000 \text{ cm}^{-1}$, onde aparecem as bandas correspondentes ao estiramento da ligação $\text{Mo}-\text{O}$, que caracterizam a presença dessa espécie (9). Quanto ao espectro da salicilaldoxima, são importantes as regiões onde ocorrem as absorções correspondentes aos grupos $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}=\text{N}$ e $\text{N}-\text{O}$ (10).

Examinando os dados apresentados na Tabela II, observa-se que a banda correspondente ao estiramento da ligação $\text{N}-\text{O}$ ocorre perto daquela referente ao estiramento da ligação $\text{Mo}-\text{O}$ podendo dificultar as atribuições nessa região. Entretanto, no espectro do complexo, observa-se uma banda mais intensa que aquela apresentada pelo ligante livre, de modo que no primeiro ca-

so ela pode ser atribuída a ligação Mo=O cujas absorções normalmente se sobressaem às da ligação N-O (9). No espectro do cloro complexo, a banda nessa região aparece com menor intensidade quando comparada com a forte absorção exibida pelo composto contendo a oxoespécie.

Tabela II: Algumas frequências de estiramento observadas para os complexos obtidos e para o ligante HL = salicilaldoxima.

Frequência de estiramento (cm^{-1})	HL	MoO ₂ L ₂	MoCl ₄ L ₂
$\nu_{\text{O-H}}$	3300-3500	3300-3400	3300-3500
$\nu_{\text{C-N}}$	1620	1595	1600
$\nu_{\text{N-O}}$ e/ou $\nu_{\text{Mo-O}}$	890	900-940	900

A banda correspondente ao estiramento C-N ocorre a 1620 cm^{-1} no espectro da salicilaldoxima livre e é deslocada para frequências mais baixas nos espectros dos dois complexos o que sugere o enfraquecimento desta ligação devido à coordenação.

A banda larga que aparece na região de $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ se deve ao estiramento da ligação O-H. Devido à natureza larga dessa banda, não se pôde concluir se houve ou não algum deslocamento. Além disso, como existem dois grupos OH na salicilaldoxima livre, não foi possível confirmar a coordenação do ligante na forma aniônica.

Os complexos de molibdeno(VI), como consequência da configuração eletrônica d^0 do íon metálico, não absorvem na região do visível (5). Entretanto, pôde-se observar bandas na região do ultravioleta devido à transferência de carga dos átomos de oxigênio da espécie molibdenilo para os orbitais d vazios do molibdeno (11). No caso dos compostos em questão, os espectros eletrônicos obtidos para os mesmos apresentam-se praticamente idênticos àquele obtido para o ligante puro. O ligante absorve fortemente na região do ultravioleta o que impede a observação de outras bandas esperadas para os complexos.

As medidas de condutividade e as respectivas condutividades equivalentes, são apresentadas na Tabela III. O metanol puro e anidro mostrou um valor coe-

rente com aquele encontrado na literatura (12). Os valores das condutividades equivalentes, apresentados pelas soluções diluídas dos complexos, mostraram a natureza não-eletrolítica dos mesmos (12).

Tabela III: Condutividade apresentadas pelos complexos obtidos, em metanol.

Composto	Concentração molar ($\times 10^4$ moles/l)	Condutividade ($\times 10^8 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Condutividade Equivalente ($\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
Metanol puro	—	1,5	—
(a) MoO ₂ L ₂	9,901	2,3	0,0232
(b) MoO ₂ L ₂	9,852	2,4	0,0244
MoCl ₄ L ₂	9,897	129	1,30

Fundamentado em uma série de generalizações existentes na literatura (9) sobre o comportamento da espécie molibdenilo na complexação, pode-se propor um arranjo aproximado dos átomos nos complexos contendo essa oxoespécie. Em geral, estes compostos apresentam geometria octaédrica distorcida, com os grupos oxo na posição *cis*. Esta configuração dobrada pode ser evidenciada a partir de dados espectroscópicos (13). Dentre os compostos aqui estudados, aquele que possui a espécie MoO₂²⁺ apresentou duas bandas na faixa de $900-950 \text{ cm}^{-1}$ no espectro na região do infravermelho, o que sugere a geometria *cis*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- P.C.H. MITCHELL, *Quart. Rev.* **20**, 103 (1966)
- C. HEITNER-WIRGUIN e R.J. COHEN, *Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1989 (1965).
- E.A. MAATTA e R.A.D. WENTWORTH, *Inorg. Chem.* **17**, 922 (1978).
- W.E. HILL, N. ATABAY, C.A. McAULIFFE, F.P. McCULLOCH e S.M. RAZZOKI, *Inorg. Chim. Acta.* **35**, 35 (1979)
- K. YAMANOUCHI e S. YAMADA, *Inorg. Chim. Acta.* **9**, 83 (1974)
- J. ANWAR, M. UMAR, M. YUNAS e M. MUKTAR KHAN, *Arabian J. Sci. Eng.* **5**, 97 (1980). In *Chem. Abstr.* **93**, 87635c (1980).
- F.W. MOORE e M.L. LARSON, *Inorg. Chem.* **6**, 998 (1967)
- M. PASQUALI, F. MARCETTI e C. FLORIANI, *Inorg. Chem.* **18**, 2401 (1979).
- R.J. BUTCHER, H. KIPTON, J. POWELL, C.J. WILKINS e S.H. YONG, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **356** (1976).
- N.B. COLTHUP, L.H. DALY e S.E. WIBERLEY, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", New York, Academic Press, 1964, cap. 11.
- A. BARTECKI, *Chemische Zvesti* **19**, 161 (1965). *Chem. Abstr.* **63**, 7883c (1965)
- C.E. EVERS e A.G. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1739 (1951).
- R.J. BUTCHER, B.R., PENFOLD e E. SINN, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **668** (1979).