

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA



* 5 3 0 9 6 1 6 4 1 8 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

OXOCOMPLEJOS DE VANADIO (IV)

Y (V) CON OXIMAS

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Farmacia

presenta

ANA MARIA MOLINERO CRESPO

Madrid - 1.988

D. JOSE LUIS MARTINEZ FERNANDEZ-BALLESTEROS,
Director del Departamento de Química Inorgánica
y Bioinorgánica a de la Facultad de Farmacia de
la Universidad Complutense de Madrid.

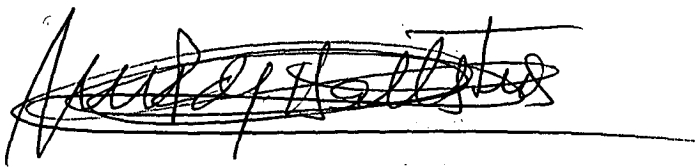
CERTIFICA:

Que Dña. Ana María MOLINERO CRESPO, ha realiza-
do en el Departamento de Química Inorgánica y
Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia, bajo
la dirección del Prof. Dr. Dña. M^a Isabel de
Frutos Martínez y con la dirección general del
Prof. Dr. D. Antonio Doadrio López, el trabajo
que para optar al grado de Doctor en Farmacia
presenta con el título:

"OXICOMPLEJOS DE VANADIO (IV) Y (V) CON OXI-
MAS".

Y para que así conste, firmo el presente certi-
ficado

Madrid, abril de 1.988



REGISTRO DE LA FACULTAD DE FARMACIA
SECRETARIA MADRID
FACULTAD DE FARMACIA
SECRETARIA MADRID

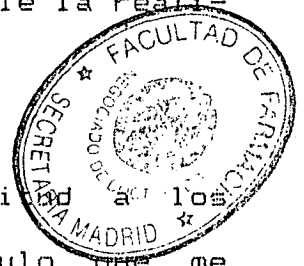
A mis padres

A Luis

Deseo agradecer al Prof. D. Antonio Doadrio López la ayuda prestada en la realización de esta Memoria.

Expreso también mi agradecimiento a la Prof. Dra. Doña M^a Isabel de Frutos Martínez, directora de esta Tesis Doctoral, por el apoyo que me ha prestado en todo momento, así como por su continuo interés y consejos, que han hecho posible la realización de este trabajo.

Por último, quiero hacer constar mi gratitud a los compañeros del Departamento por la amistad y estímulo que me han proporcionado en estos años.



INDICE

INDICE

I	.- INTRODUCCION	1
	I.1.- Objeto del trabajo	2
II	.- PARTE GENERAL	5
	II.1.- OXIMAS COMO LIGANDOS	6
	II.1.a.- Introducción	6
	II.1.b.- Comportamiento dador del grupo oxima	9
	II.1.c.- Complejos de metales con oximas ...	27
	II.2.- COMPUESTOS DE COORDINACION DE OXOVANADIO (V)	
	(IV)	39
	II.2.a.- Introducción	39
	II.2.b.- Oxovanadio (V)	40
	II.2.c.- Oxovanadio (IV)	47
III.	.- PARTE EXPERIMENTAL	62
	III.1.- REACTIVOS EMPLEADOS	63
	III.2.- SINTESIS DE COMPLEJOS	66
	III.2.a.- Complejos con α -hidroxioximas	67
	III.2.b.- Complejos con β -hidroxioximas	72
	III.2.c.- Complejos con piridinoximas	83
	III.3.- MÉTODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS	85
	III.3.a.- Métodos de análisis	85
	III.3.b.- Espectros infrarrojos	86
	III.3.c.- Espectros electrónicos	87
	III.3.d.- Medidas de susceptibilidades	
	magnéticas	87

III.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	88
III.4.a.- Datos analíticos	88
III.4.b.- Solubilidad	88
III.4.c.- Espectros infrarrojos	89
III.4.d.- Espectros electrónicos	89
III.4.e.- Susceptibilidades magnéticas	89
IV .- DISCUSION DE RESULTADOS	186
IV.1 .- COMPLEJOS CON α -HIDROXIOXIMAS	188
IV.1.a .- Momentos magnéticos	192
IV.1.b .- Espectros infrarrojos	193
IV.1.c .- Espectros electrónicos	203
IV.2 .- COMPLEJOS CON β -HIDROXIOXIMAS	212
IV.2.a .- Momentos magnéticos	215
IV.2.b .- Espectros infrarrojos	216
IV.2.c .- Espectros electrónicos	232
IV.3 .- COMPLEJOS CON PIRIDIN OXIMAS	242
IV.3.a .- Momentos magnéticos	243
IV.3.b .- Espectros infrarrojos	244
IV.3.c .- Espectros electrónicos	247
IV.4 .- MODOS DE COORDINACION DE LOS LIGANDOS	250
V .- CONCLUSIONES	252
VI .- BIBLIOGRAFIA	261

I.- INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

I.1.- OBJETO DEL TRABAJO

En este trabajo se sintetizan y estudian por distintas técnicas experimentales los complejos que resultan de la reacción de diferentes oximas con compuestos de oxovanadio (IV), (V).

Los ligandos empleados presentan el grupo oxima, $\text{C}=\text{NOH}$, acompañado de otro agrupamiento potencialmente donador, hidroxi-oximas y piridin-oximas, con la finalidad de obtener compuestos que posean en su estructura anillos heterocíclicos de los cuales forme parte el átomo de vanadio. También se pretende estudiar la influencia que ejerce la composición del ligando, en lo que respecta a la posición relativa de los grupos donadores y la presencia de distintos radicales en su estructura, en:

- La formación de heterociclos de distinto número de elementos que dependerá de los átomos específicos que actúen como dadores.
- Tipos de enlaces que se establecen en el entorno más próximo del átomo de vanadio.

- Naturaleza monómera o dímera de los complejos.
- Influencia de los radicales en la disposición espacial de los enlaces como consecuencia de factores estéricos.

Algunas de las oximas utilizadas se han sintetizado por reacción de la cetona correspondiente con hidroxilamina. Su caracterización se efectúa por técnicas analíticas y espectroscópicas.

La elección del vanadio como átomo central de los complejos motivo de estudio en esta Memoria, se debe principalmente a dos motivos, la experiencia de este Departamento en la preparación de complejos de vanadio (IV) (V) y el tratarse de un elemento con un comportamiento peculiar en sus estados de oxidación más altos, semejante al Mo en algunos aspectos, lo cual dificulta la obtención de complejos, siendo uno de los elementos de la primera serie de transición que presenta referencias bibliográficas más escasas.

Los complejos se aíslan por interacción entre la oxima y NaVO_3 o VOCl_3 para oxovanadio (V) y $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para oxovanadio (IV).

La caracterización de los compuestos se basa en los resultados obtenidos por técnicas analíticas, espectroscópicas (ultravioleta-visible e infrarrojo) y datos magnéticos. Con respecto a la espectroscopía i.r., se ha centrado el mayor interés en las bandas asignadas a los enlaces C=N, N-O, V=O y



V-átomo dador, ya que a nuestro juicio son los que más información pueden proporcionar acerca de las uniones que se establecen en los complejos. Los datos magnéticos suponen una información de interés en oxocompuestos de V(IV) para proponer una naturaleza monómera o dímera de los complejos.



II.- PARTE GENERAL

II. PARTE GENERAL

II.1.- OXIMAS COMO LIGANDOS

II.1.a.- INTRODUCCION

Las oximas son compuestos que contienen el agrupamiento $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagup \end{array}$, con un átomo de nitrógeno ligeramente básico y un grupo hidroxilo de carácter ácido débil. Como ligando es potencialmente ambidentado, con posibilidades de coordinación a través de los átomos de oxígeno y/o nitrógeno. Simultáneamente, la molécula puede presentar otros átomos dadores, como consecuencia son ligandos muy versátiles y con posibilidad de formar anillos quelatos de distinto número de eslabones.

Desde los primeros trabajos de Tschugaeff (1), sobre la reacción del Ni (II) con dimetilglioxima, hasta la actualidad, los estudios sobre oximas y metales que pueden participar en la formación de complejos han aumentado rápidamente, no sólo debido a sus características estructurales, sino también como consecuencia de las posibles aplicaciones de las oximas y sus complejos metálicos, siendo las más importantes en el campo analítico y bioquímico.

Desde el punto de vista analítico, un gran número de oximas se han utilizado como reactivos espectrofotométricos aplicados a la determinación de vestigios de iones metálicos en diversos materiales (2). Distintas hidroxí-oximas se han estudiado para lograr la separación cuantitativa, por cromatografía, de Cu (II) de otros iones metálicos (3) y en general como agentes complejantes en procesos de extracción (4-6). Estos estudios se han enfocado también hacia otras oximas útiles en procesos de extracción, entre los que se podrían citar, recuperación del uranio del agua del mar (7) y la extracción de Cu (II) y Ni (II) con dioximas (8).

Aunque la mayoría de los trabajos están orientados al estudio de los equilibrios de extracción o de factores que influyen en ellos (9), también otros autores han sintetizado y caracterizado las especies metálicas extraídas (10) o modelos semejantes que puedan explicar la influencia de distintos factores en el proceso de extracción (11-12).

Dentro de las aplicaciones analíticas de las oximas, también se pueden señalar diversos métodos de análisis gravimétrico de metales, previa precipitación con dichos reactivos. Así, Foddar (13) propone la determinación de vanadio por pesada directa del precipitado obtenido con 2-hidroxí-acetofenona oxima. En general oximas y dioximas son reactivos utilizados para determinación gravimétrica de metales (14), en especial Ni y Pd aunque también se han propuesto métodos para otros iones metálicos, Cu (II), U (VI), (15)... Estos trabajos se han hecho, utilizando métodos convencionales de precipitación, o

bien, por precipitación en solución homogénea, reaccionando un aldehído o cetona con hidroxilamina, para formar la correspondiente oxima, en el seno de la solución donde precipita el complejo metálico insoluble.

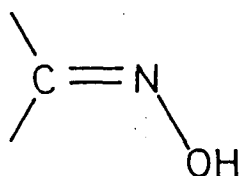
Las oximas presentan actividad insecticida y acaricida, también se han empleado como antídotos contra venenos organofosforados y por otra parte, distintos metales ejercen papeles de interés en sistemas biológicos, estos dos aspectos han llevado a diferentes autores al estudio de los enlaces que se establecen en los oximatos de Cu (II) (12,16,17), teniendo también en cuenta la influencia que puede tener en la actividad de la oxima, la complejación con iones metálicos. Dentro de este marco se puede considerar el trabajo de P. Lumme y col. (18) sobre la potencial actividad antitumoral de oximatos de Cu, Ni y Co, y la relación entre dicha actividad y la estructura y estabilidad del oximato, así como la dependencia de los radicales presentes en la oxima.

Por último, dentro del interés que representan las oximas y sus complejos metálicos, se puede indicar su utilización como modelos bioquímicos. Así, por ejemplo el significado biológico de las cobaloximas es ampliamente conocido porque permiten reproducir reacciones de interés en el estudio de los mecanismos de procesos bioquímicos catalizados por la vitamina B₁₂. En base a estos hechos, se han estudiado desde el punto de vista estructural, distintos oximatos de Co (III) (19-21).

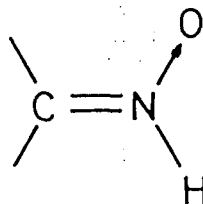
II.1.b.- COMPORTAMIENTO DADOR DEL GRUPO OXIMA

Las oximas son derivados de aldehídos o cetonas, cuando tiene lugar la sustitución del átomo de oxígeno del grupo aldehído (aldoximas) o del grupo ceto (cetoximas) por =NOH. Su naturaleza anfiprótica es consecuencia del carácter ligeramente básico del átomo de nitrógeno y medianamente ácido del grupo hidroxílico.

Para el agrupamiento $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ se propusieron dos estructuras:



< a >



< b >

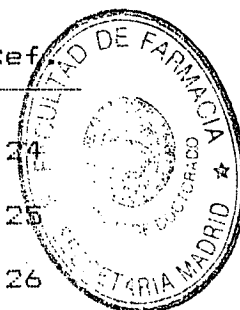
Los estudios por difracción de neutrones en dimetilgloxima (22) establecieron de forma definitiva la presencia de enlaces O-H en dicho compuesto, como consecuencia se acepta que el grupo oxima presenta una estructura del tipo <a>. En estado sólido, se presentan generalmente asociadas por enlaces de hidrógeno de tipo O-H...N.

Los cálculos de longitud de enlace, basados en los radios covalentes y electronegatividades, para las uniones C=N y N-O, son respectivamente 1,27 Å y 1,44 Å (23). Como puede observarse en los datos expuestos en la Tabla I, las distancias

observadas para la unión C=N están en unos límites de $\pm 0,02$ Å con respecto a la cifra calculada, sin embargo con respecto al enlace N-O los valores observados son sistemáticamente menores de 1,44 Å y generalmente se encuentran en el rango de $1,40 \pm 0,02$ Å. Con fines comparativos, hay que señalar que la distancia N-O en trimetilamina N-óxido es de 1,39 Å y de 1,35 Å en piridina-N-óxido.

TABLA I

LONGITUD DE ENLACE (Å) Y ANGULO DE ENLACE (°)				
PARA ALGUNAS OXIMAS				
COMPUESTO	C=N	N-O	α (C-N-O)	Ref.
Formamida-oxima	1,288	1,415	110	24
Acetoxima	1,29	1,36	111	25
Glioxima	1,284	1,397	111	26
Dimetilglioxima	1,27	1,38	114	27
p-Clorobenzaldoxima	1,26	1,408	111	28,29
p-Dimetilamino-benzaldoxima	1,264	1,420	121	30



Dependiendo de la forma de unión del grupo oxima, pueden resultar afectadas las distancias C=N y N-O, ya que, como se ha indicado con anterioridad, el agrupamiento C=NOH es potencialmente ambientado con posibilidad de unirse al átomo metálico a través de los átomos de oxígeno y/o nitrógeno.

Las formas I y III son las más comunes, y la oxima puede reaccionar como tal o en forma de base conjugada, motivo por el cual en I se indica entre paréntesis el átomo de hidrógeno. En la forma III, sólo uno de los grupos se encuentra como base conjugada y se establece un puente O...H...O por medio de un enlace de hidrógeno. La forma de unión representada en II se suele presentar en algunas especies polinucleares, mientras que es muy limitado el número de complejos en los cuales la unión se produce a través del átomo de oxígeno (IV).

El modo de unión del grupo oxima, y el tipo de complejo resultante también dependen de la existencia de otros grupos coordinantes en el ligando. En función de los distintos grupos donadores presentes, las oximas se pueden clasificar de forma general:

- Oximas simples (cuando el ligando sólo presenta un agrupamiento $C=N-OH$ como único punto de coordinación)
- α -dioximas
- Carboniloximas
- Nitrosofenoles
- Imino-oximas
- Piridina-oximas y ligandos relacionados
- Azo-oximas
- Hidroxi-oximas
- Amino-oximas
- Amido-oximas



Excepto las oximas simples, los restantes ligandos forman con el átomo metálico estructuras de anillo heterocíclico, quelatos, generalmente de cinco o seis miembros. En ocasiones se establecen anillos adicionales como consecuencia de la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares; así para el complejo $\text{Ni}(\text{pxo})_2(\text{NCS})_2$ (31) se propone la disposición <a> (Fig.2) para el agrupamiento $\text{Ni}(\text{pxo})_2$, semejante a la establecida para β -hidroxi-aldoximato de dioxouranio (II) (Fig. 2) en las cuales se establecen cuatro heterociclos en el entorno del átomo metálico.

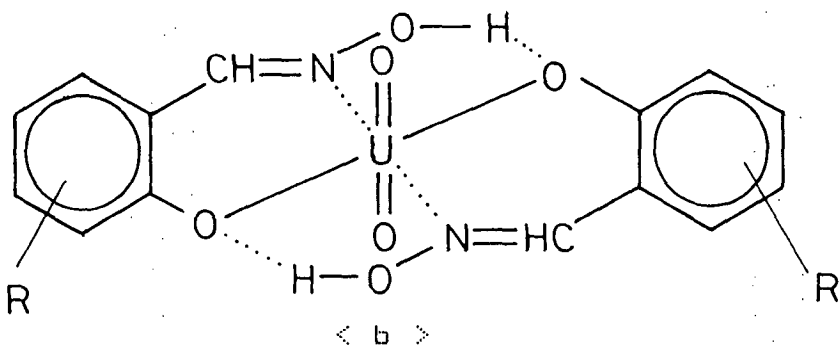
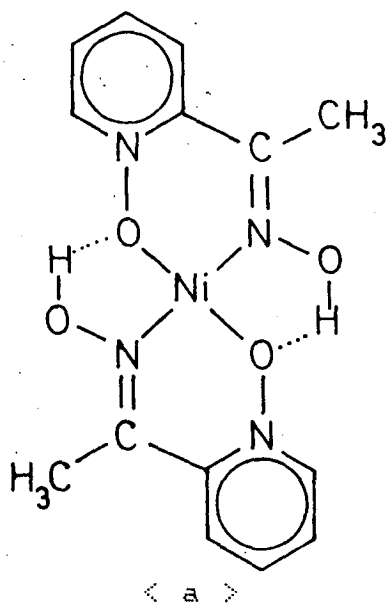


FIG. 2.- <a>: $\text{Ni}(\text{pxo})_2$, pxo: 2-acetil-piridina-N-óxido oxima

: β -hidroxi-aldoximato de UO₂

Los datos obtenidos por espectroscopía i.r. de los ligandos y sus complejos metálicos han servido de gran ayuda para establecer la forma de unión del grupo oxima al metal. Otras técnicas, analíticas, espectroscopía electrónica, datos magnéticos, ESR, NMR, ..., han permitido la caracterización de distintos complejos, algunos de los cuales han sido examinados por técnicas de difracción de rayos X con el fin de determinar su estructura.

En la revisión bibliográfica que hemos efectuado, son muchos los autores que ofrecen información acerca de la posición de las bandas atribuidas a los enlaces C=N, N-O y O-H del grupo oxima, así como la influencia que en dicha posición ejerce la forma de coordinación del grupo C=N-OH al metal, por ello vamos a tratar este aspecto motivados por dos causas, su íntima relación con el apartado que estamos tratando, comportamiento dador del grupo oxima, y por ser uno de los puntos estudiados en la parte experimental de este trabajo.

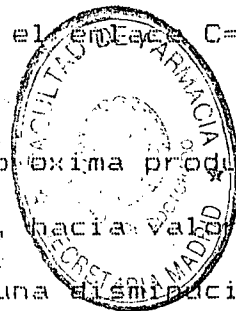
La frecuencia de la banda asignada al enlace C=N depende de distintos factores, tales como resonancia, acoplamiento con uniones de tipo C=C y C=O, ya que presentan constantes de fuerza similares, o bien la existencia de enlaces de hidrógeno. Así, los enlaces C=N no conjugados suelen aparecer en la región de 1690-1650 cm^{-1} , como se pone de manifiesto en trabajos con distintas α -hidroxi-oximas alifáticas (5,10), en las que se asigna al enlace C=N una banda localizada en un margen de

-1

número de ondas de 1657-1648 cm⁻¹.

El acoplamiento entre los diferentes modos de vibración de los enlaces C=C, C=N y C=O dificulta en ocasiones la asignación de las bandas; en monoximas de algunas ciclohexano-1-2-dionas sustituidas (33) se considera que las bandas a 1715, 1620 y 1590 cm⁻¹ se pueden asignar respectivamente a ν (C=O), ν (C=C) y ν (C=N). En aldoximas, Biradar y col. (32, 34, 35), sitúan la banda atribuida al enlace C=N en un rango de 1600-1570 cm⁻¹, semejante al encontrado para cetoximas (36) o piridin-aldoximas (37). Puede observarse la influencia de los factores citados anteriormente en el desplazamiento de esta banda hacia valores de número de ondas más bajos de lo habitual para el enlace C=N.

La unión del metal al nitrógeno del grupo oxima produce un desplazamiento de la banda atribuida a ν (C=N), hacia valores de número de ondas más bajos, lo cual indicaría una disminución en el orden de enlace carbono-nitrógeno (32) como consecuencia de la coordinación. En base a los datos de Burger y col. (38) sobre dimetilglioximatos de distintos metales de transición, se puede señalar que el desplazamiento es más marcado cuando es posible una donación electrónica π , $M \rightarrow N=C$, por solapamiento entre orbitales "d" ocupados del metal con orbitales π vacíos del ligando, lo que produciría un mayor efecto de conjugación en el anillo quelato y por tanto un mayor desplazamiento a menores valores de número de ondas para la banda ν (C=N). Comparando metales (II) de la primera serie de transición, y el mismo ligando, se ha podido establecer una relación entre número de ondas asignado a ν (C=N) y capacidad donadora π del



metal (relacionada con el I de dichos metales (II)), observándose que los valores más bajos de $\nu(\text{C}=\text{N})$ se presentan en dimetilgloximatos de M(II) de menor potencial de ionización tercero.

En α -difenilgloximatos de Co (III) (39) se observan desplazamientos semejantes, $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, para la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{N})$ como consecuencia de la coordinación, y también se atribuye a donación, $\text{M} \rightarrow \text{N}=\text{C}$.

Complejos de Cu (II) y Ni (II) con α -hidroxi-oxima alifática (10) presentan un desplazamiento muy marcado de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a menores valores de número de ondas, $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$, sólo cuando el ligando, en la coordinación al metal, ha perdido uno o los dos hidrógenos unidos a los oxígenos, hidroxílico y del grupo oxima, no observándose desplazamiento significativo cuando la hidroxi-oxima funciona como ligando neutro, es decir, protonado (H L), lo cual indicaría que en este caso la donación $\text{d} \rightarrow \pi$ no tiene lugar, aunque el metal también se presente coordinado al nitrógeno del grupo oxima.

Se conocen las estructuras, por técnicas de rayos X, de un gran número de α -dioximatos metálicos, y en su mayoría presentan una disposición más o menos planar del tipo representado en la fig. 3. Los datos que se conocen con respecto a la distancia C=N en dioximatos que presentan la citada estructura (23); indican que los valores oscilan alrededor de 1,30 Å. Comparando estas distancias con las correspondientes a las oximas libres ($1,27 \pm 0,002 \text{ Å}$) se observa que dicho enlace no

resulta muy afectado por la coordinación y los desplazamientos a menores frecuencias de la banda atribuida a $\nu(\text{C}=\text{N})$ no son, en general, excesivamente marcados.

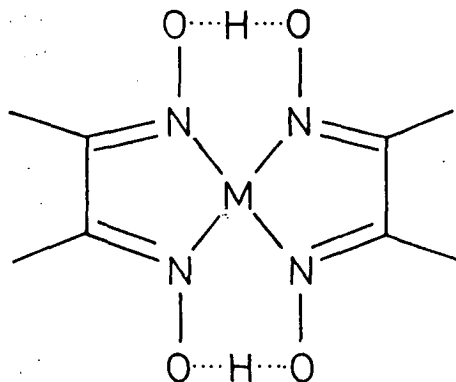


FIG. 3.- trans-(dioximato) M
2

Sin embargo, con respecto a la distancia N-O, en los compuestos citados anteriormente, se presentan valores considerablemente menores en los complejos, alrededor de 1,34 Å, en comparación con los ligandos libres ($1,40 \pm 0,02$ Å) y como consecuencia, las frecuencias en el i.r., asignadas $\nu(\text{N}-\text{O})$, se observan desplazadas hacia valores más altos cuando la oxima se coordina al metal.

Con respecto a la cuantía de los desplazamientos que sufren las bandas correspondientes a $\nu(\text{N}-\text{O})$ en oximatos metálicos, hay que tener en cuenta que influye el hecho de que el grupo oxima actúe como ligando neutro o ionizado, así como que sea N-donador o bien O-donador.

En base a los datos extraídos de diferentes referencias

bibliográficas, la vibración de tensión del enlace N-O en oximas y derivados metálicos se localiza generalmente como bandas muy intensas (40) en un margen de número de ondas amplio, aproximadamente $900-1300\text{ cm}^{-1}$. En α -hidroxi-oximas de cadena alifática se localiza una banda, asignada a $\nu(\text{N-O})$, a 950 cm^{-1} (10); en otras hidroxi-oximas el valor de número de ondas es algo más alto, 985 cm^{-1} para benzoína-oxima (41) y en el caso de la salicilaldoxima se presentan dos bandas a 915 cm^{-1} y 1015 cm^{-1} (42). K. Lal y col. atribuyen a dicho enlace, en derivados de 2-hidroxiacetofenona oxima, bandas a 1040 cm^{-1} (43) y 1270 cm^{-1} (44), este último valor es algo elevado en relación a los presentados por distintas hidroxi-oximas, como se desprende de los datos expuestos.

En piridin aldoximas, la banda correspondiente al enlace N-O del grupo oxima se sitúa en un margen de $980-985\text{ cm}^{-1}$ (31,37,45-46) similar al encontrado en amido-oximas, 942 cm^{-1} (47) y bases de Schiff derivadas de diacetilmonoxima, $945-940\text{ cm}^{-1}$ (48-49). Para oximas derivadas de piridina-N-óxido (31), se asigna al enlace N-O del grupo oxima dos bandas a 1012 y 928 cm^{-1} , mientras que $\nu(\text{NO})$ para la unión N-óxido se localiza como un doblete a mayor número de ondas, $1218-1211\text{ cm}^{-1}$.

En el ligando sin coordinar, pueden presentarse, en función de su estructura y la presencia de otros grupos funcionales, distintas circunstancias que provocan desplazamientos de esta banda hacia frecuencias más altas. Si se compara el número de ondas asignado a $\nu(\text{N-O})$ para distintos derivados de la glioxima, se observa que los valores más altos corresponden a



α -difenilgloxima (1287-1168 cm^{-1}) (39) con respecto a dimetilgloxima (1148 cm^{-1}) (50). Esta circunstancia observada por otros autores, se explica en base a la presencia de grupos fenilo conjugados con el enlace C=N, lo que ocasionaría un ligero incremento en la densidad electrónica en la unión N-O que tendría un carácter parcial de doble enlace, localizándose a mayores frecuencias (39,51).

En azo-oximas (52) se registra una banda intensa a 1000-1050 cm^{-1} , que se asigna a $\nu(\text{N-O})$ de la estructura azo-oxima y su posición, semejante a la registrada para monoximas derivadas de quinonas, (975-1075 cm^{-1}), se explica, comparativamente con oximas simples, en base a la contribución de la forma resonante, $^-\text{N}=\text{O}^+-\text{H}$, responsable del valor relativamente alto del número de ondas (53).

Para α -imino-oximas, isonitroso-acetilacetona-imina y NN' etilen-bis (isonitrosoacetilacetona-imina) las bandas asignadas a $\nu(\text{N-O})$ se localizan alrededor de 1000 cm^{-1} (40) y 1025-1060 cm^{-1} (54), en este último caso se atribuye al ligando una naturaleza dímera, y se asocia cada una de estas bandas con un grupo oxima ligado por enlace de hidrógeno al grupo oxima más próximo o bien al grupo imino, justificándose de esta forma el incremento de frecuencia de la banda atribuida a $\nu(\text{N-O})$ en comparación con otras oximas.

El desplazamiento de la banda correspondiente al enlace N-O de las oximas, hacia frecuencias más altas, es un hecho generalizado cuando este grupo se coordina al átomo metálico.

Como se ha señalado con anterioridad, los desplazamientos están en función del modo de coordinación. En complejos de Ni (II) con α -imino-oximas (55) se estudia la isomería de enlace del grupo oxima, observándose que las bandas a $1060-975\text{ cm}^{-1}$, asignadas en el ligando a $\nu(\text{N-O})$ del grupo oxima unido por enlace de hidrógeno al nitrógeno imínico, se desplazan a mayores valores de número de ondas por la coordinación. Si ésta tiene lugar a través del oxígeno la variación es menos acusada ($1202-1127\text{ cm}^{-1}$), pero se registran valores de número de ondas más altos cuando se produce la coordinación por nitrógeno ($1232-1188\text{ cm}^{-1}$), aunque dichos valores suelen descender ligeramente si el grupo $\text{N}=\text{O}$ está implicado en un enlace de hidrógeno. Así, para el complejo que se muestra en la fig.4, las bandas que se presentan a 1127 y 1188 cm^{-1} se asocian respectivamente con $\nu(\text{N-O})$ en los anillos a y b, suponiéndose un mayor carácter de doble enlace para la unión N-O del anillo b (coordinación por nitrógeno) que el presentado por la misma unión en el anillo a (coordinación por oxígeno).

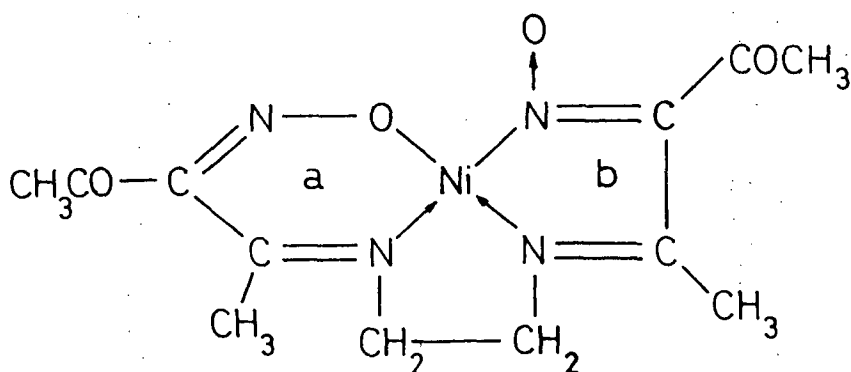


FIG. 4.- LNi , siendo $\text{LH} : \text{NN}'$ -etilen bis (isonitrosoacetilacetona imina) (55)

Resultados semejantes se han obtenido en complejos análogos (54), observándose los mayores desplazamientos (~ 100 cm^{-1}) cuando el ligando se coordina por nitrógeno y el grupo oxima ionizado adopta una disposición N-óxido. Distintos autores establecen iguales conclusiones basándose en los desplazamientos de la banda asignada a $\nu(\text{N-O})$ cuando el nitrógeno del grupo oxima ionizado se coordina en forma nitrona (40, 52, 56).

En piridin aldoximas, el menor desplazamiento de la banda de $\nu(\text{N-O})$ (~ 25 cm^{-1}) se atribuye a la coordinación del metal al nitrógeno de un grupo oxima no ionizado (37, 45), unión que se confirma, como en los casos anteriores, por la aparición en el espectro i.r. de los complejos, de una nueva banda atribuida a $\nu(\text{M-N})$.

En trans-bis (dioximatos) metálicos se registran dos bandas, en un rango de número de ondas de 1240 - 1200 cm^{-1} y 1100 - 1060 cm^{-1} , asignadas a los enlaces N-O no equivalentes presentes en los complejos, correspondiendo, respectivamente, al grupo oxima ionizado y al protonado (20, 38, 50-51, 57).

El OH unido a nitrógeno está presente en distintos compuestos del tipo HONO , HONO_2 , hidroxilaminas y oximas. En la tabla II se dan algunos valores correspondientes a $\nu(\text{OH})$ en los dos últimos tipos, aunque la comparación no es fácil ya que la mayoría de las hidroxilaminas se han estudiado en fase de vapor y las oximas en solución de Cl_2C . Sin embargo, la banda asignada al enlace O-H se presenta a valores de número de ondas generalmente más bajos que los correspondientes al mismo enlace en uniones de tipo C-OH (58).

TABLA II

COMPUESTO	$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$ *
HONO	trans 3590
	cis 3426 (vap)
NH OH	3656 (vap)
² H CNHOH	3646 (vap)
³ (CH) NOH	3636 (vap)
^{3 2} C H NHOH	3585
^{6 5} Acetoxima	3605
Acetaldoxima	3600
α -Benzaldoxima	3590
n-Heptaldoxima	3603
Piridin 2-aldoxima	3580
Piridin 4-aldoxima	3583
Bencilo-monoxima	3571
p-Nitrobenzaldoxima	3580



* En solución de Cl C excepto en los casos indicados en la
4
tabla

El rango de frecuencia es relativamente estrecho presentándose el valor más bajo de número de ondas (3571 cm^{-1}) para bencilo-monoxima, aunque este valor no puede atribuirse a un enlace de hidrógeno con el oxígeno carbonílico porque el grupo OH presenta una configuración girada con respecto a dicho átomo. Hadzi y Premru (59), establecen la posición de las bandas asignadas a la vibración de tensión del enlace O-H en

distintas aldoximas (tabla III), observando que no existen diferencias en intensidad y posición de las bandas de $\nu(\text{OH})$ entre los isómeros en estado monómero, y sin embargo se establecen diferencias acusadas en las aldoximas cristalizadas; en este caso, los isómeros "sin" presentan la banda asignada a $\nu(\text{OH})$ a mayor número de ondas que el correspondiente isómero "anti". Este hecho se relaciona, en base a trabajos de difracción de rayos X (60-62) con la asociación en largas cadenas de los isómeros "anti" que supone la formación de enlaces de hidrógeno más fuertes que los existentes en los isómeros "sin", que forman dímeros. Las piridin aldoximas presentan los valores

TABLA III

COMPUESTO	$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$ para algunas aldoximas			
	OH libre		OH asociado	
	sin	anti	sin	anti
Acetaldoxima	-	3599	-	3230
Benzaldoxima	3590	3590	3280	3170
Furfuraldoxima	3582	3582	3280	3140
p-Clorobenzaldoxima	3588	3588	3310	3150
m-Nitrobenzaldoxima	3582	-	3290	-
p-Nitrobenzaldoxima	3580	3580	3320	3140
p-Metoxibenzaldoxima	3592	3592	3280	3170
Piridin-2-aldoxima	3580	-	2880-2770	-
Piridin-4-aldoxima	3583	-	2700	-

más bajos de número de ondas para la banda de $\nu(\text{OH})$ por formarse enlaces de hidrógeno entre el grupo OH y el nitrógeno piridínico. En piridin aldoximatos de lantánidos (III) (45) y de Cu (I) (II) (37-46), se localizan bandas sobre $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ asignadas a $\nu(\text{OH})$ asociado por enlace de hidrógeno.

En α -hidroxi-oximas se localizan dos bandas, situadas a 3320 y 3600 cm^{-1} para la 5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima (10) que se asigna a $\nu(\text{OH})$ de los grupos NOH y COH respectivamente. En aquellos complejos formados por el ligando con ambos grupos no protonados, dichas bandas desaparecen, pero cuando éste actúa como ligando neutro el complejo presenta en su estructura un elevado número de grupos hidroxilo capaces de formar enlaces de hidrógeno intermoleculares que justifican el desplazamiento que sufre la banda de $\nu(\text{OH})$ a $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$. Freston (5) obtiene resultados semejantes con α -hidroxi-oximas alifáticas.

Biradar y col. (32,34) indican que distintas α -hidroxi-aldoximas muestran en su i.r. dos bandas anchas alrededor de 3340 y 3200 cm^{-1} , la segunda más débil, asignadas a $\nu(\text{OH})$ asociado por enlace de hidrógeno intermolecular e intramolecular respectivamente. En los complejos se observó una sola banda alrededor de 3200 cm^{-1} , ancha de intensidad media, que se interpreta como una consecuencia de los enlaces de hidrógeno que se establecen en el complejo. Esta banda se desplaza a mayores valores de número de ondas, $3450\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$, cuando dichos complejos reaccionan con SnCl_4 (34) o SiCl_4 (35), como consecuencia de la rotura del enlace de hidrógeno.

La posición de la banda atribuida a $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{OH})$ del grupo oxima ha sido ampliamente estudiada en α -dioximas y sus complejos. En α -dioximatos que presentan la estructura representada en la fig. 3, los enlaces de hidrógeno entre átomos de oxígeno presentan distancias O...O por encima de 2,4 Å, estando el hidrógeno en posición simétrica cuando dicha distancia es menor de 2,5 Å, cuando es superior a este valor el átomo de hidrógeno adopta una disposición asimétrica. Las vibraciones de tensión y flexión de O...H...O se observan, generalmente, como bandas anchas en unos rangos de $2200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ y $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, en los citados dioximatos (23).

De acuerdo con la posición que presentan las bandas atribuidas a $\nu(\text{OH})$ del grupo oxima en distintos dimetilglioximatos metálicos (38), en un margen de $3250\text{--}2340\text{ cm}^{-1}$, se considera que todos ellos presentan enlaces de hidrógeno estables, con disposición planar de las dos moléculas de dimetilglioxima. Para el complejo de Co (III), $\text{Co}(\text{DMG})_3$, las tres moléculas del ligando adoptan una disposición octaédrica, no siendo posible la formación de enlaces análogos a los de los anteriores compuestos, en este caso $\nu(\text{OH})$ aparece a 3420 cm^{-1} lo que indica enlaces de hidrógeno muy débiles y de distinta naturaleza.

Caton y Banks (63) estudian el enlace de hidrógeno en α -dioximatos de Cu (II) y Ni (II), estableciendo una relación entre distancia O...O y posición de la banda correspondiente a $\nu(\text{OH})$, y consideran que para distancias O...O menores de 2,45 Å, que corresponde al enlace simétrico, se produciría un incremento en el número de ondas correspondiente a $\nu(\text{OH})$ porque la

longitud del enlace OH disminuiría, y por tanto sería más fuerte.

Distintos autores han estudiado la relación entre número de ondas $\nu(\text{OH})$ asociado y la distancia entre los dos átomos unidos por el enlace de hidrógeno (64), para cada tipo de unión $\text{X}\dots\text{H}\dots\text{Y}$ existe una relación lineal suponiendo que los tres átomos estén en línea recta, aunque pueden presentarse anomalías cuando el enlace está doblado.

Con respecto al modo de flexión del enlace OH del grupo oxima, Hadzi (59), en base a los resultados obtenidos con distintas aldoximas comparando con especies deuteradas, asigna a $\delta(\text{OH})$ bandas localizadas en un margen de $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ para aldoximas en solución de CCl_4 . En estado asociado, como es habitual en los modos de flexión, se desplazan a mayores valores de número de ondas. En acetaldoxima (688 cm^{-1}) y piridin 4-aldoxima (880 cm^{-1}) se localiza una segunda banda de $\delta(\text{OH})$, en benzaldoxima esta banda tiene una posición incierta por su solapamiento con bandas del CH aromático.

Distintos autores han situado las bandas asignadas a $\delta(\text{OH})$ a valores de número de ondas alrededor de $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (34-36) para hidroxí-oximatos metálicos. En α -dioximatos el rango de número de ondas es algo mayor, aproximadamente entre $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (38-39, 50, 57, 63, 65).

Tarte (66) discute la relación entre la posición de la banda asignada a $\delta(\text{OH})$ y la correspondiente a $\nu(\text{OH})$, aunque

dicha relación sólo se presenta para series de compuestos intimamente ligados y no tiene una aplicación general. Sin embargo, en todos los casos, la banda $\delta(\text{OH})$ se desplaza a mayor frecuencia a medida que la correspondiente a $\nu(\text{OH})$ presenta menor valor de número de ondas.

II.1.c.- COMPLEJOS DE METALES CON OXIMAS

Del elevado número de oximatos metálicos recogidos en la bibliografía, nos vamos a referir a los obtenidos con hidroxi-oximas y piridina-oximas, por ser este tipo de ligandos los estudiados en el presente trabajo.

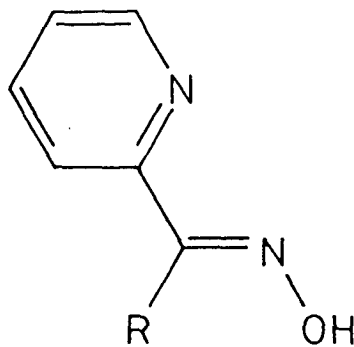
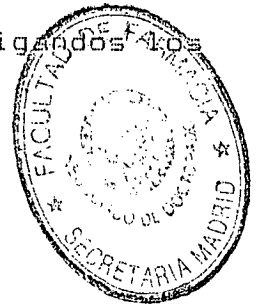


FIG. 5.- R=H, Hpao; R=C₆H₅, Hppk



Dentro de las piridina-oximas, los compuestos mejor conocidos son los formados por piridin 2-aldoxima (Hpao) y sus derivados, en especial fenil-2-piridilcetoxima (Hppk). La forma "sin", representada en la fig. 5, de ambos ligandos, reacciona con una gran cantidad de iones metálicos.

Con Ni (II) y Hpao se forman compuestos de distintos tipos. $Ni(Hpao)_2 X$, paramagnético, que contiene el grupo $[Ni(Hpao)_2]^{2+}$ octaédrico; se conocen complejos semejantes de Ni(II) y Co(II) con Hppk (67-71). $[Ni(Hpao)_2 X]_2$ X:Cl, Br, son paramagnéticos y pseudo-octaédricos, probablemente de naturaleza dímica con dos átomos de Ni unidos por medio de un puente a través de X, siendo la esfera de coordinación alrededor del níquel la correspondiente al grupo cis-NiN X (67,69,72). Los de fórmula $Ni(Hpao)(pao)X$, son también paramagnéticos y pseudo-octaédricos (67-69) y parecen contener en su estructura unidades

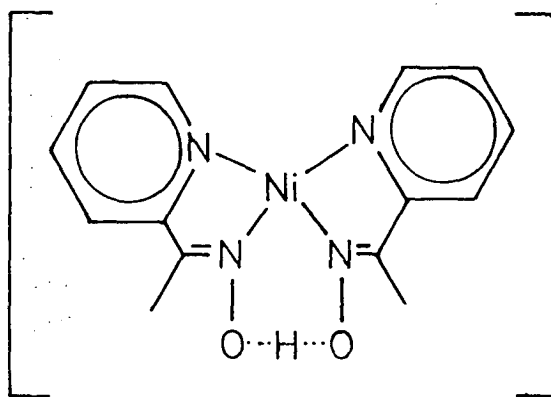


FIG. 6.- $[Ni(Hpao)(pao)]$

planares, $[\text{Ni}(\text{Hpao})(\text{pao})]^{+}$ del tipo representado en la fig. 6, con enlaces de hidrógeno; la unión entre dichas unidades se produce a través de X coordinado en disposición axial. El Cu (II) forma un compuesto análogo pero la coordinación axial es muy débil (73-75). También se conocen complejos semejantes de Pt (II) y Pd (II) (76-77).

Por último, los compuestos $[\text{Ni}(\text{pao})_2]$, son paramagnéticos y polímeros (67-68). El Pt (II) (77) y el Pd(II) (76) forman compuestos del tipo $[\text{M}(\text{pao})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en disposición trans-planar para el caso del paladio y para el platino se conocen dos formas, cis y trans.

El Cu (II), forma con piridin 2-aldoxima otros tipos de compuestos (75), $[\text{Cu}(\text{Hpao})\text{X}]_2$ polímero con estructura octaédrica distorsionada y $\text{Cu}(\text{Hpao})\text{SO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, con un grupo $[\text{Cu}(\text{Hpao})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]_2$ octaédrico con el anión SO_4^{2-} monocoordinado. La composición de las especies obtenidas de soluciones de Cu (II) y Hpao dependen del pH y de la relación metal-ligando.

El cobre forma especies trinucleares del tipo $[\text{Cu}_3(\text{pao})_3(\text{OH})\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{OH}^-$) (78-79). La disposición de los tres átomos de cobre es trigonal (80) para el caso $\text{X} = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$. Cada unidad pao funciona como ligando bidentado unido a través de los dos átomos de nitrógeno, sirviendo el oxígeno del grupo oxima como átomo puente. El oxígeno del grupo hidroxilo se sitúa en el eje central a 0,7 Å por encima del plano formado por $\text{Cu}_3(\text{pao})_3$ (fig. 7) y a 1,98 Å

de cada átomo de cobre. El SO_4^{2-} se sitúa debajo del plano de los tres átomos de cobre y se presenta unido a los tres. La es-

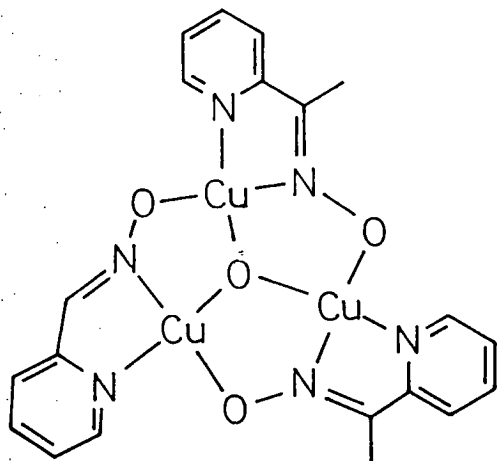


FIG.7.- $[\text{Cu}_3(\text{pao})_3(\text{OH})_3]^{2+}$

fera de coordinación alrededor de cada cobre es aproximadamente de pirámide cuadrada, no siendo posible la interacción directa Cu-Cu (distancia Cu-Cu 3,21 Å); la interacción tiene lugar de forma indirecta a través del grupo OH.

Sen y Malone (70,81) han sintetizado complejos de Ni, Co, Mn, Pd, Pt, Ag y Au con Hppk. Los datos magnéticos y espectroscópicos indican una geometría octaédrica para los complejos de Co (III), Co (II), Ni (II) y Mn (II), lineal para $[\text{Ag}(\text{Hppk})_2\text{NO}]$ y cuadrado plana para $[\text{Pd}(\text{ppk})_2]$ y $[\text{Au}(\text{ppk})_2\text{Cl}]$. Hppk, y bencil-2-piridilcetoxima se han usado para estabilizar Ni (III) (82). La oxidación de sales de Ni (II) en presencia de Hppk precipita un complejo de composición $[\text{Ni}(\text{ppk})_2]$, paramag-



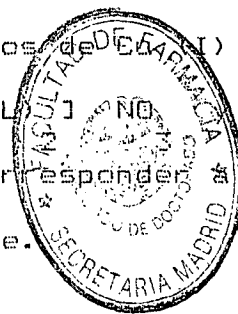
nético ($1,75 \mu$), que parece contener Ni (III) y tres aniones
 - B
 ppk .

El ligando tris (2-aldoxima-6-piridil) fosfina se ha utilizado como ligando hexadentado para encapsular iones metálicos en una geometría de prisma trigonal (83).

El ligando 6-metil-piridin-2-aldoxima forma complejos con Cu(I) y Cu(II) (37), de fórmula $[\text{CuL}]_2 \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{CuL}]_3 \text{NO}_3$, para los de Cu (II), los dos primeros monómeros con moléculas de H₂O coordinadas al Cu unido al ligando por los átomos de nitrógeno. El compuesto $[\text{CuL}]_3 \text{NO}_3$ tampoco presenta el anión coordinado y se supone que es un polímero al estado sólido. En todos los casos el grupo oxima está ionizado. Los complejos de Cu(I) responden a formulaciones $[\text{Cu}(\text{L})(\text{HL})]$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \text{NO}_3]$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \text{X}]$ (X=Cl, Br, I), estos últimos parecen corresponder a una disposición dimerica con átomos de halógeno puente.

Mohan y col. (45) dan cuenta de la síntesis y caracterización de complejos de lantánidos (III) con 6-metil-piridin-2-aldoxima. En base a los resultados obtenidos, cada ión metálico se rodea de tres ligandos neutros unidos por los dos átomos de nitrógeno, completándose el índice de coordinación ocho por medio de dos aniones cloruro o nitrato.

Las hidroxi-oximas forman frecuentemente con iones divalentes estructuras cuadrado planas, con heterociclos adicionales como consecuencia de los enlaces de hidrógeno.



Entre las α -hidroxi-oximas de cadena alifática, de fórmula general $R-CNOH-CHOH-R'$, la 5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima forma complejos con Cu(II) y Ni(II) (10). $[Cu(L)]_n$ y $[Ni(L)]_n$ son pseudo-octaédricos, con estructura polimera, $n=7$ y 5 respectivamente, uniéndose la oxima como ligando dibásico de acuerdo con la fig. 8.

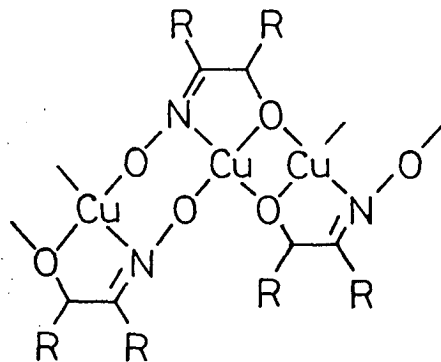


FIG. 8.- $[Cu(RNO)]_n$
2 2 n

Del mismo ligando citado, pero protonado se han obtenido compuestos del tipo $[Ni(HL)]_2$, de disposición cis-cuadrado plana con enlaces de hidrógeno, y $[M(HL)_2SO_4]$, $M=Ni(II)$ y $Cu(II)$, de simetría octaédrica y el sulfato coordinado como ligando monodentado y la oxima como ligando neutro (10).

Distintas α -hidroxi-oximas del mismo tipo, forman complejos con Cu(II), $[Cu(HL)]_2$ y $[CuL]_n$, este último polímero en fase orgánica; con Ni(II), $[Ni(HL)]_2$ y con Fe(III), $[Fe(HL)]_3$ (5).

Fritz y col (3) estudian los complejos de Cu(II) con $R-CHOH-CNOH-R$ ($R=C_9H_{19}$) indicando que en el complejo $[CuL]$ la

unión del ligando se efectuaría a través de los dos oxígenos ionizados, mientras que para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$ la unión se produce a través del oxígeno del grupo hidroxilo y el nitrógeno del grupo oxima no ionizado.

El ejemplo mejor conocido dentro de las aciloin-oximas, H Rayox, es la benzoina-oxima (H Phayox). La estructura general de estos ligandos se indica en la fig. 9.

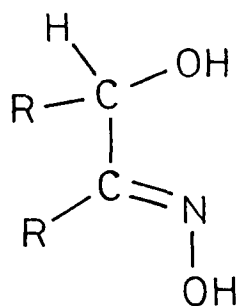


FIG. 9.- H Rayox

Este tipo de ligandos forma compuestos con Cu (II) de composición $[\text{Cu}(\text{Rayox})_2]$ (84), que presentan antiferromagnetismo con una estructura polímera con el Cu(II) tetracoordinado, según se indica en la fig. 10 <a>. La reacción de $[\text{Cu}(\text{Phayox})_2]$ con HCl da un producto cristalino verde, $[\text{Cu}(\text{H Phayox})_2\text{Cl}]$ cuyos datos magnéticos están de acuerdo con una estructura monómera, fig. 10 .

constituyen las β -hidroxi-oximas, siendo la salicilaldoxima y análogos los ligandos probablemente más estudiados.

Se conocen estructuras moleculares y cristalinas de varios bis-salicilaldoximatos de metales (II). Los complejos de Cu (II) (87), Ni (II) (88-89) y Pd (II) (90) presentan la estructura indicada en la fig. 11 con enlaces de hidrógeno del tipo O...H...O pero algo diferentes a los que presentan α -dioximatos.

Las distancias M-N, M-O, C=N, N-O y O...O se indican en la tabla IV. En el complejo de Cu (II) se presentan uniones adicionales a través de los oxígenos del grupo oxima (Cu...O 2,66 Å) de moléculas adyacentes resultando una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo metálico.

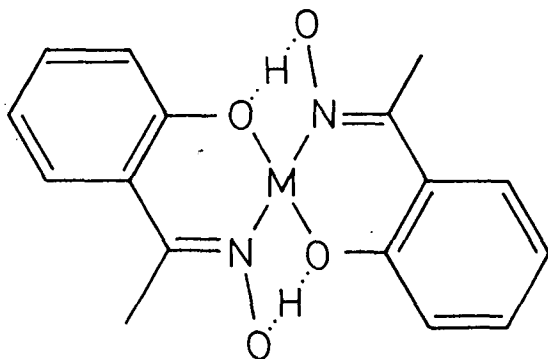


FIG. 11.- Bis(salicilaldoximato) de M (II), M: Cu, Ni, Pd.

TABLA IV

COMPUESTOS	DISTANCIAS (Å)				
	M-N	M-O	C=N	N-O	O...O
bis(salicil-aldoximatos)					
Cu (II)	1,94	1,92	1,25	1,45	2,58
Ni (II)	1,86	1,84	1,34	1,36	2,52
Pd (II)	1,96	1,98	1,29	1,42	2,62

En general estos salicilaldoximatos citados presentan una disposición planar para el grupo trans-MN O₂, pero considerando la molécula en conjunto suelen aparecer desviaciones pequeñas, pero significativas, de dicha planaridad. En el compuesto de Cu(II) se establece una estructura escalonada: se pueden definir dos planos paralelos mediante los dos anillos bencénicos, la distancia perpendicular es de 0,13 Å. Otras situaciones de este tipo se presentan en bis (5-cloro-salicilaldoximato) de Cu (II) (91).

Se han estudiado bis-salicilaldoximatos de Ni (II) que forman aductos con aminas dando estructuras pseudo-octaédricas (92). Biradar y col. (34-35) partiendo de bis-salicilaldoximatos y derivados de Ni (II) han obtenido compuestos con SnCl₄ y SiCl₄, en los cuales la composición corresponde a [Ni (LH)₂]₂·SiCl₄ o [Ni (LH)₂]₂·SnCl₄. Los mismos autores han dado cuenta de la preparación de compuestos de dioxouranio (VI) con ligandos semejantes, salicilaldoxima y derivados (32). Los compuestos

$[UD_2(LH)_2]$ presentan una estructura octaédrica con disposición "trans" del grupo UD_2 y planar de los ligandos con enlaces de hidrógeno $O...H...O_2$, entre los grupos oximas no ionizados y el oxígeno del grupo hidroxilo.

Dentro de las β -hidroxi-cetoximas destacan como ligandos más estudiados las oximas derivadas de 2-hidroxi-acetofenona oxima. El vanadio (V) forma con esta oxima un compuesto de composición $[VO(OH)(C_8H_8O_2N_2)]$ (13), pero no se citan otros datos relativos a la caracterización del complejo. Derivados de esta oxima con distintos sustituyentes en el anillo bencénico forman complejos con una gran variedad de metales de transición, de composición $[M(HL)_2]$, $M:Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pd(II)$; $[M(HL)_3]$, $M:Fe(III)$; $[MO(HL)_2]$, $M:V(IV)$; $[MO(OH)(HL)_3]$, $M:Ti(IV)$; $[MO(OH)(HL)_2]$, $M:V(V)$ y $[MO(HL)_2]$, $M:Mo(VI), U(VI)$ (43-44). En todos los casos, en base a los

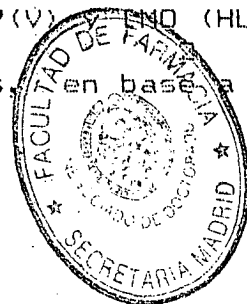
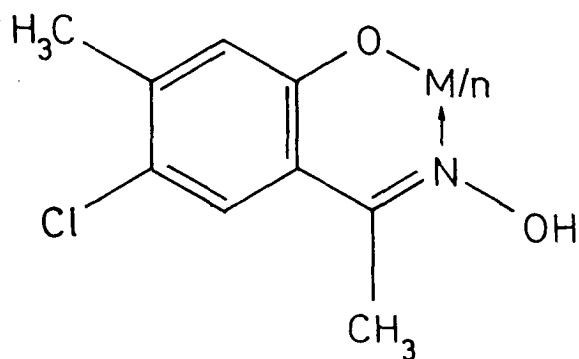


FIG.12.- 5-cloro-2-hidroxi-4-metil-acetofenona oximato metálico $[M: Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), VO(II), UD_2(II), MoO_2(II), n=2$ y cuando $M: Fe(III) n=3]$

datos espectroscópicos, el metal se une al ligando a través del oxígeno fenólico y del nitrógeno del grupo oxima no ionizado, según se indica en la fig. 12.

Una forma de coordinación análoga se detecta en complejos de Cu (II) con ligandos de tipo β -hidroxi-cetoximas que presentan sustituido el CH de la acetofenona por distintos radicales (17,93) presentando los complejos una composición [Cu(HL)₂] con disposición trans-planar y anillos adicionales debidos a los enlaces de hidrógeno.

Complejos de vanadilo con 2-hidroxi-chalcona-oxima presentan también una coordinación análoga, pero sólo están involucrados en la coordinación el nitrógeno del grupo oxima no ionizado y el oxígeno fenólico en posición β , aunque el ligando sea potencialmente tridentado actúa como bidentado. Se propone una disposición de pirámide cuadrada alrededor del V (IV) para el compuesto, que presenta una estequiometría 1:2 (M:L) (36).

II.2.- COMPUESTOS DE COORDINACION DE OXOVANADIO (IV) (V)

II.2.a.- INTRODUCCION

En estos últimos años ha aumentado la importancia del vanadio a nivel biológico. Contienen este elemento varios tipos de vida marina y también se considera un nutriente esencial en forma de vida superiores, por estar implicado en la oxidación fosfolipídica, metabolismo del azufre, biosíntesis del colesterol y probablemente toma parte en otros procesos bioquímicos (94,95).

La química de coordinación del vanadio (IV) (V) tiene gran interés, no sólo desde el punto de vista fundamental de ampliar datos sobre este tipo de compuestos, más limitados comparativamente con otros elementos de la primera serie de transición, sino porque algunos de ellos podrían representar, de forma simplificada, modelos de aplicación para el estudio de ciertos procesos bioquímicos (96).

El vanadio en sus estados de oxidación más altos, cuatro y cinco, forma complejos derivados preferentemente de las especies VO^{2+} , para vanadio (IV) y VO^{+} o VOX^{2+} (X:OR, OH, HL...) para vanadio (V). Para este elemento en estado de oxidación máximo, en comparación con Mo(VI) y W(VI), son más frecuentes los complejos de especies VOX^{2+} que los formados por el catión pervanadilo, VO^{+} , siendo la disposición cis la habitual en los dioxocompuestos, ya que al carecer el vanadio (V) de electrones "d", esta configuración es más conveniente que la

trans, debido a que los oxígenos, fuertes donadores π , hacen uso exclusivo cada uno de ellos de un orbital d (d_{π} , d_{xz} , d_{yz}) y comparten un tercero (d_{xy}), mientras que en una disposición trans tendrían que compartir dos orbitales d , quedando uno sin utilizar (97).

Todos estos oxocompuestos presentan bandas en el i.r. que son características de los grupos VO, con enlace múltiple, ya que se produce donación electrónica O \rightarrow V del tipo $p-d$, por tratarse de un elemento de transición de configuración electrónica " d^0 " [V(V)] o " d^1 " [V(IV)] con capacidad aceptora π .

II.2.b.- OXOVANADIO (V)

Aunque desde hace muchos años un gran número de métodos analíticos para la determinación cuantitativa de vanadio se han basado en la formación de complejos coloreados, la naturaleza concreta de la mayoría de dichas especies se ha establecido con posterioridad.

En la década de los sesenta se realizó en este Departamento un amplio estudio sobre síntesis y naturaleza de las combinaciones de oxovanadio (V) con distintos ligandos: oximas (98-100), derivados de hidroxilamina (101), oximas (102) y β -dicetonas (103,104). Posteriormente se han continuado estos trabajos sobre oxocomplejos de vanadio (V) con ligandos bidentados (105,106). Todos estos estudios, enfocados principalmente

a sus métodos de síntesis y caracterización en base a datos analíticos, termogravimétricos y principalmente espectroscópicos, nos han permitido obtener datos de interés sobre las vías de obtención y la naturaleza de los enlaces del vanadio a los átomos dadores de los ligandos, influencia que estos ejercen en el enlace $V=O$, naturaleza monómera o dímica de los compuestos,...

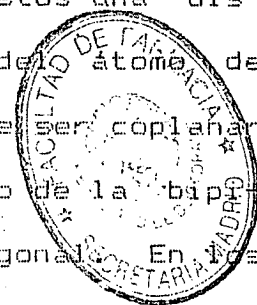
Con respecto a los métodos de síntesis, la experiencia del Departamento en la preparación de complejos de oxovanadio (V) nos ha permitido obtener numerosos productos, considerando que se forman con una especie monómera molecular o aniónica, HVO_3 ó VO_3^- , ó sus productos de hidratación H_3VO_4 y $H_2VO_4^{2-}$, presentes en las soluciones de vanadato despolimerizados, por calentamiento en medio básico ($pH > 10-12$), que se hacen reaccionar con el ligando. La obtención del complejo precipitado se realiza por posterior acidificación.

Bontchev y col. (107) realizan un estudio en disolución sobre la reactividad de las formas monómeras y polímeras de vanadio (V) en la formación de complejos, operando en un margen de pH de 1,8 a 6,0, considerando que una de las razones que influyen en dicha reactividad es la interacción electrostática entre las cargas de los agentes reaccionantes.

Los complejos de oxovanadio (V) presentan en su estructura uno o dos (dioxocompuestos) grupos VO con enlace múltiple entre ambos átomos. Los datos obtenidos de las estructuras cristalinas, correspondientes a distintos compuestos de oxova-

nadio (V), son coincidentes en el sentido de la unión múltiple VO y el desplazamiento del átomo de vanadio, con respecto al plano formado por los átomos unidos a él, hacia el oxígeno.

En compuestos con diferentes índices de coordinación y estequiometría la distancia V-O del grupo VO, oscila entre los valores 1,51-1,57 Å (108), 1,57 Å (109), 1,60 Å (110) y 1,606 Å (111), que comparados con los valores que corresponden a otras uniones V-O presentes en los compuestos, entre unos márgenes de 1,76-2,05 Å, más próximos al valor que corresponde al enlace sencillo V-O, permiten suponer un carácter de enlace múltiple para dicha unión. Como consecuencia del carácter π de la unión V-O, es común encontrar en estos compuestos una distorsión de la simetría por el distanciamiento del átomo de vanadio, hacia el oxígeno del grupo VO, dejando de ser coplanar con los átomos del plano ecuatorial del octaedro o de la bipirámide trigonal o de la base en la pirámide pentagonal. En los dos primeros casos se observan menores desplazamientos, 0,33 Å (110) y 0,25 Å (109) que los presentados por los complejos piramidales, 0,46 Å (111).



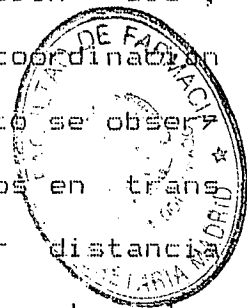
Por tanto, estos complejos presentan en su espectro infrarrojo bandas intensas en la región de 900-1000 cm^{-1} que se asignan a la frecuencia de vibración del enlace múltiple VO. La posición y número de bandas atribuidas a esta unión es de gran interés para establecer posibles disposiciones de los enlaces en estos compuestos.

En los dioxocomplejos con disposición "cis" de los

grupos oxo unidos al vanadio, aparecen tres modos activos en el i.r. Por los motivos señalados anteriormente, esta es la disposición más habitual en este tipo de complejos cuyo átomo central presenta una configuración "d⁰", localizándose tres bandas asociadas con el grupo VO⁺ aproximadamente a 950 cm⁻¹, 860-900 cm⁻¹ y 360-400 cm⁻¹ que se asignan respectivamente a $J(VO)_2$, $J(VO)_2$ y $\delta(VO)_2$ (97,112). En compuestos trans sólo aparecerían dos bandas, correspondientes a $J(VO)_2$ y $\delta(VO)_2$.

Estudios realizados por Scheidt y col. (113), sobre dioxocomplejos de vanadio (V) con oxalato y EDTA como ligandos, permiten establecer un modelo estructural para estos compuestos. Los enlaces V=O son equivalentes, en disposición "cis", siendo el ángulo O-V-O del rango de 104-107°, la coordinación es octaédrica irregular. En los complejos con oxalato se observa claramente el efecto trans ya que los dos oxígenos en trans con respecto a cada grupo VO se encuentran a mayor distancia del vanadio, 0,23 Å, que los situados en cis con respecto a los dos grupos oxo. Se ha propuesto que por un mecanismo sinérgico, el enlace π del grupo oxo induce a un fortalecimiento del enlace σ de dicho grupo a expensas de la unión σ situada en trans, la cual se debilita.

En monoxocomplejos de vanadio (V) con oximas, también se ha estudiado este efecto trans, en base a datos espectroscópicos (114) y desde el punto de vista estructural (110). Estos complejos derivan del agrupamiento $[VO(OX)]^{2+}$, X:H,R, presentando el agrupamiento -OX una disposición "cis" con respecto al oxovanadio, ya que la banda asignada a $J(VO)$ apenas sufre



variación con el incremento de la capacidad donadora del grupo $-OX$, al sustituir X por H o distintos radicales alquílicos. Por el mismo motivo, en los compuestos dimeros V_2O_4LL , el grupo oxovanadio está en cis con respecto al oxígeno puente. Esta disposición "cis" es la más estable desde el punto de vista teórico, ya que la capacidad donadora π , $O \rightarrow V$, que puede producirse a través del grupo oxo o del grupo $-OX$, es la máxima posible, de acuerdo con la simetría que presentan los orbitales "d" del vanadio.

Los datos estructurales sobre $[VO_2R(oxima)]$, $R:CH_3$ (110), llevan a los mismos resultados, el grupo $VO_2(OR)$ presenta una configuración "cis" y los nitrógenos del ligando se sitúan en "cis" con respecto a uno de los oxígenos de dicho grupo, y en "trans" con respecto al otro, adoptando el conjunto una simetría octaédrica distorsionada. Como consecuencia, la unión $V-N$ en trans con respecto al grupo VO_2 tiene mayor longitud de enlace que la otra unión $V-N$ en trans con respecto a VO_2 , siendo la diferencia de $0,108 \text{ \AA}$. Por tanto, el oxígeno del grupo oxo, mejor donador π , ejerce un efecto trans más marcado.

Dentro de los complejos de oxovanadio (V) sintetizados en estos últimos años, nos referiremos brevemente a aquellos que posean enlaces análogos a los presentados por los compuestos objeto de la presente Memoria.

Son de interés las especies de oxovanadio que contienen átomos de halógeno. El anión $[VOF_2(O)]^{2-}$ se ha obtenido como sal potásica, por reacción de V_2O_5 , KF y H_2O_2 a $pH \approx 4$, y

caracterizado en base a datos termogravimétricos e i.r. (115). Se han aislado compuestos de fórmula $[\text{VOCl}_2 \text{L}_n]_3$, con ligandos monodentados, NPPH_3 (116) y bidentados, derivados del ácido hidroxámico (117), cuya estructura monómera se ha propuesto en base a datos de espectroscopía i.r.

También se han preparado una gran variedad de aductos del tricloruro de vanadilo (118,119), en los cuales el vanadio se presenta penta o hexacoordinado con estructuras de pirámide cuadrada u octaédrica y naturaleza monómera.

Otro grupo de compuestos de oxovanadio (V) lo constituye los complejos que presentan en su estructura grupos peroxo. Se han aislado compuestos con distintos ligandos polidentados de naturaleza carboxílica, que contienen la especie $[\text{VO}(\text{O})_2]^{+}$ o bien sales de aniones que poseen el grupo $[\text{VO}(\text{O})_2]^{-}$. Estas últimas, en base a datos de espectroscopía i.r., se consideran monómeros, de simetría de pirámide pentagonal, para coordinación seis del vanadio y de bipirámide pentagonal para los compuestos heptacoordinados (119). También se ha supuesto una estructura de bipirámide pentagonal y naturaleza monómera (118) para el compuesto $\text{M}[\text{VO}(\text{O})_2(\text{edta})]_3$.

Dentro de las dioxo especies de vanadio (V), se han aislado complejos con diferentes ligandos, como oximas, con índice de coordinación seis, $[\text{VO}(\text{LL})_2]_2$, o pentacoordinado en compuestos con 4-(2-tiazolilazo) resorcinol y 4-(2-piridilazo) resorcinol, $[\text{VO}(\text{tar})]_2$ y $[\text{VO}(\text{par})]_2$. Se han determinado las estructuras de estos compuestos (118), presentando todos ellos

una disposición cis de los grupos oxo terminales.

Entre los monoxocomplejos de vanadio (V), excluyendo los ya citados, se han aislado derivados de distintos tipos. Chou-Kroun y col. (120) obtienen compuestos de fórmula $[VO(NR_2)_2(OR)_{3-n}]$ estudiando el comportamiento del enlace V-N frente a diferentes reactivos. Compuestos de fórmula semejante $[VO(L)_3]$, se han aislado con $L: NPh_3$, O_2CR , OR , ... (118, 119). Los carboxilatos, $[VO(O_2CR)_3]$ forman aductos en los cuales el ligando es monodentado y el vanadio presenta índice de coordinación seis.

Tienen interés los estudios estructurales realizados en complejos de oxovanadio (V) con hidroxilamina y derivados como ligandos. La hidroxilamina es isoelectrónica con H_2O_2 y se han encontrado analogías estructurales entre peroxocomplejos de V(V) y los formados con el ligando $[RNO]^-$. Así, la estructura cristalina del complejo $[VO(dipic)(HNO)H_2O]$ (121), fig.13, es análoga a la de $[VO(dipic)(O_2)H_2O]$, con una esfera de coordinación para el vanadio de bipirámide pentagonal y el grupo oxo en

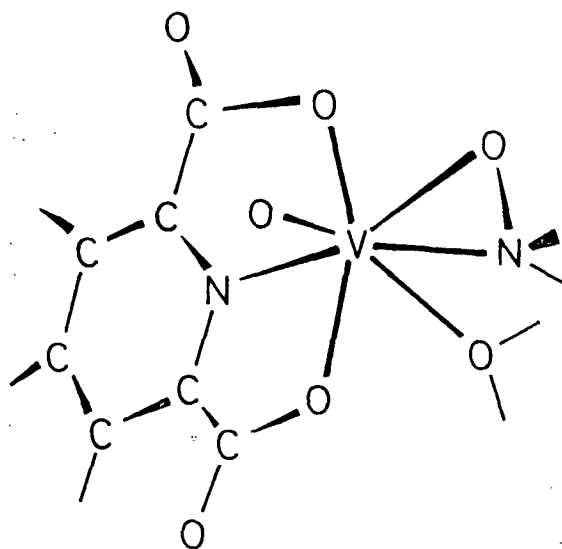


FIG 13.- Estructura de $[VO(dipic)(HNO)H_2O]$

disposición trans con respecto al oxígeno de la molécula de H_2O , siendo el ángulo O-V-O de 172° .

2

El complejo dímero con puente monoxo, $[\text{VO}(\text{etNO})_2]_2$,
 tiene una estructura del mismo tipo que el peroxo complejo
 análogo (118), fig.14.

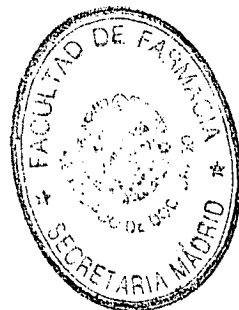
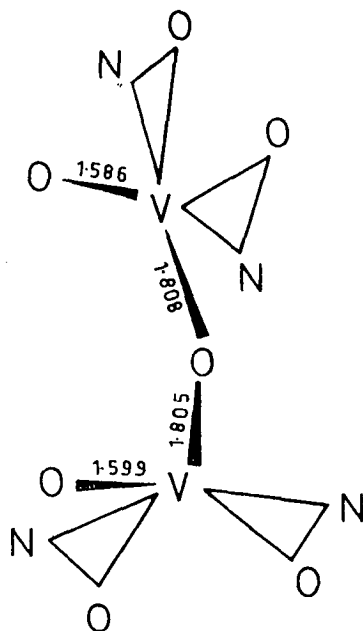


FIG.14.- Estructura de $[\text{VO}(\text{etNO})_2]_2$
 2 3 2 2 4

II.2.c.- OXOVANADIO (IV)

El estado de oxidación cuatro del vanadio es el más ampliamente estudiado. En solución acuosa el catión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ es característico de este estado de oxidación y existe un gran número de complejos derivados de este ión. Dichos compuestos de vanadilo se encuentran entre las especies

más estables y la unidad VO^{2+} se mantiene a través de una amplia serie de reacciones.

La química de coordinación de vanadio (IV) está prácticamente limitada a la correspondiente al agrupamiento VO^{2+} , sin embargo se han aislado compuestos, partiendo de oxocomplejos de vanadio (110), en los cuales la unidad VO^{2+} se ha sustituido por VOCl^{2+} (122), VOBr^{2+} (123) o VOS^{2+} (119). La fácil conversión de $\text{VO}^{2+}(\text{LL})$ en $\text{VOCl}^{2+}(\text{LL})$ permite suponer que la reactividad del grupo VO^{2+} no es tan baja como se ha considerado.

La unión múltiple vanadio oxígeno, semejante a la existente en compuestos de oxovanadio (V), se manifiesta en el espectro i.r. de los complejos en un rango de $960 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, siendo las bandas generalmente intensas y agudas. El carácter múltiple de este enlace también se pone de manifiesto porque las distancias vanadio-oxígeno son aproximadamente 0,4-0,5 Å menores que las encontradas en otras uniones V-X. En α -hidroxicarboxilato de vanadio oscilan entre 1,571 Å y 1,619 Å (124) margen en el que generalmente se localizan los valores de las distancias $\text{V}=\text{O}$ para diferentes compuestos de vanadilo.

Estudios realizados por Selbin y col. (125) llegan a la conclusión de que el efecto de las fuerzas reticulares resulta prácticamente despreciable en el desplazamiento de las frecuencias asignadas a los modos de tensión del enlace $\text{V}=\text{O}$, ya que la variación no es superior a $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ entre el producto sólido y en disolución, sin embargo si ejercen un marcado efecto los ligandos unidos al VO^{2+} . Así, en el ión $[\text{VO}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, la

unión más intensa del vanadio a los cuatro ligandos ecuatoriales, SCN, debilita la unión V=O, lo cual se manifiesta en una distancia V-O de 1,62 Å y las bandas asociadas a este enlace se localizan a $982,963 \text{ cm}^{-1}$ (126).

La posición de las bandas asignadas a $\nu(\text{V=O})$ no sólo están relacionadas con las características de los ligandos coordinados al vanadio, sino también con la estructura del compuesto. Los complejos de oxovanadio (IV) suelen presentar índices de coordinación cinco y seis. Con el primero, la estructura preferente es pirámide de base cuadrada, aunque el ángulo O=V-X suele ser mayor de 90° ya que el átomo de vanadio no se sitúa en el mismo plano que los cuatro átomos ecuatoriales (124,127). En este tipo de compuestos, la introducción de un sexto ligando da lugar a la formación de complejos octaédricos, en los cuales se debilita la fuerza y el orden de enlace V=O produciéndose desplazamientos a menores frecuencias de la banda asignada a dicho enlace, siendo más intenso el desplazamiento a mayor carácter básico de Lewis del sexto ligando, aunque también influyen factores de impedimento estérico (128).

Caire y col. (129) han relacionado, en un estudio sobre aductos de bis-acetilacetonato de vanadilo con piridinas sustituidas, la cuantía del desplazamiento de la banda asignada a $\nu(\text{V=O})$ con la posibilidad estructural "cis" o "trans" (fig. 15), referida a los anillos de acetilacetona.

En el isómero trans o axial, de mayor simetría, las bandas asignadas al enlace V=O ligando no están desdobladas,

como ocurre en la posibilidad cis o basal, y el desplazamiento a menores frecuencias, con respecto al complejo, es menos acusado. Con respecto a la banda asignada al enlace $V=O$ terminal el desplazamiento a menor número de ondas se produce en un margen de $29 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ para los isómeros axiales, en los basales es del orden de $41 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados, parcialmente contrastados por los mismos autores con datos cristalográficos, se han observado en otros aductos (130-132) obtenidos con

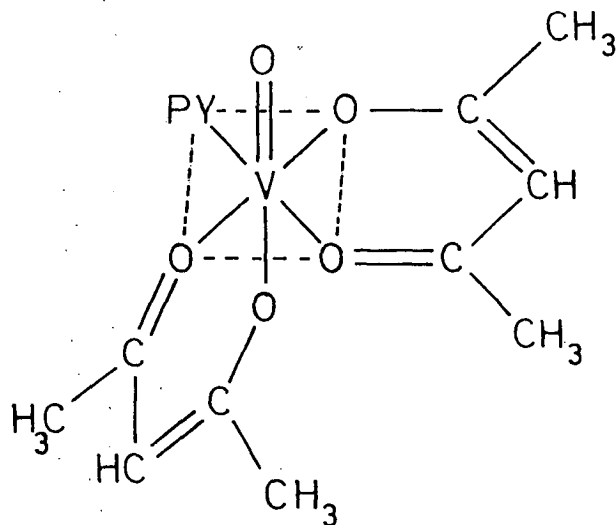
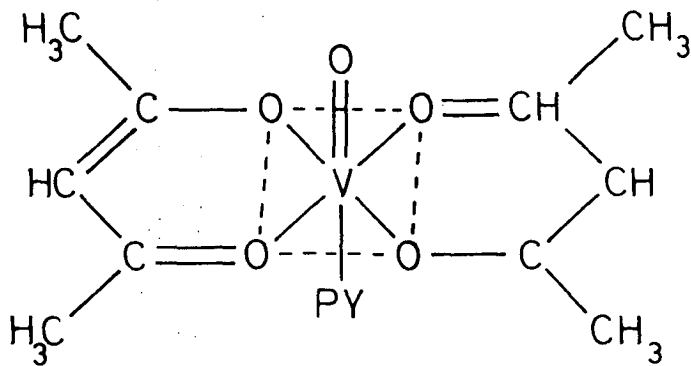


FIG.15.- Isómeros trans (I) y cis (II) del $[VO(acac)_2.PY]$

oximatos, aunque en base exclusivamente a datos de espectroscopía i.r. no se ha identificado el isómero presente.

Uno de los factores que más influye en el enlace $V=O$ es la interacción entre moléculas a través de la formación de cadenas $V=O\dots V=O\dots$. Estos complejos presentan en su espectro i.r. bandas asignadas al grupo vanadilo a valores de número de ondas inferiores a lo habitual 900 cm^{-1} (133) o menores, $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ (134,135), como consecuencia de un menor orden de enlace $V=O$ del grupo vanadilo.

Se han caracterizado derivados con bases de Schiff que presentan esta naturaleza polímera (136), con valores bajos de frecuencia para la vibración de tensión del enlace $V=O$ ($900\text{--}870\text{ cm}^{-1}$). En otros casos, distintos autores han relacionado el desplazamiento, menos acusado, hacia valores más bajos de frecuencias, así como el ensanchamiento de las bandas (137,138) con la naturaleza dímica de los complejos, con puentes $V=O-V$ a través de átomos de oxígeno del ligando.

Otra estructura, menos frecuente en compuestos penta-coordinados de vanadio (IV), es la de bipirámide trigonal, atribuida a ciertos oxocomplejos (124,139) que presentan el grupo vanadilo en el plano ecuatorial de la bipirámide. Esta estructura podría justificar la dificultad para obtener aductos de dichos complejos al ser más inaccesible el vanadio al ligando donador (140). Por este motivo, al no poder sintetizar aductos por reacción directa de la base con el complejo VDO_2 (Q:8-quinolinol) (131) se atribuyó esta estructura a dicho

compuesto, aunque posteriormente se han obtenido aductos a partir del oxocomplejo por reacción con distintas bases orgánicas (132,140).

Otra de las características más peculiares de los oxocomplejos de vanadio (IV), a diferencia de los compuestos de vanadio (V), es su paramagnetismo, presentando a temperatura ambiente valores de $\mu = 1,7-1,8 \mu_B$, como corresponde a un electrón desapareado (d).

Sin embargo, se han aislado complejos de vanadilo con bases de Schiff, ácidos carboxílicos, oximas, porfirinas,... que presentan valores de μ anómalos (141). Los compuestos con antiferromagnetismo tienen valores de μ , a temperatura ambiente, inferiores a $1,68-1,78 \mu_B$, que disminuyen al descender la temperatura.

Aunque son muy escasos los datos sobre complejos de vanadilo que presenten interacciones de tipo ferromagnético, como las sugeridas por Cavell y col. (142) en compuestos de fórmula $[VO(S_2PX)_3]$, X:F,CF₃, que presentan valores de $\mu = 2,25-2,13 \mu_B$, las interacciones antiferromagnéticas se producen en compuestos dimeros de V(IV) en mucho mayor grado (137,138,141).

En este último caso, los datos aportados por los distintos autores permiten considerar que el acoplamiento de spin tiene lugar por dos vías, a través de los átomos puente o bien por interacción directa V-V a través de los orbitales d_{xy} de átomos adyacentes (143).

Complejos de oxovanadio con oximas (36) también presentan valores de μ anómalos a temperatura ambiente, inferiores al correspondiente a un electrón desapareado. En este caso, aunque los autores no dan datos referidos a la influencia de la temperatura, consideran, en base a datos espectroscópicos, una estructura monómera y atribuyen los bajos valores de μ a una deslocalización de la densidad electrónica "d" en la estructura conjugada de los ligandos.

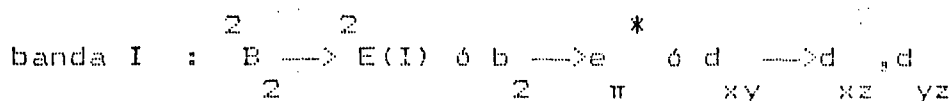
Se ha descrito el aducto que forma el $\text{VO}(\text{hfac})_2$, hfac: hexafluoreacetilacetona, con un radical nitróxido como base, en el cual se produce una intensa interacción antiferromagnética, por acoplamiento de spines entre los electrones desapareados del vanadio y la base (144). Así, en el aducto el valor de μ es de $0,91 \mu_B$ a temperatura ambiente disminuyendo a menores temperaturas, mientras que en ausencia de interacción cabría esperar un valor de $2,7 \mu_B$.

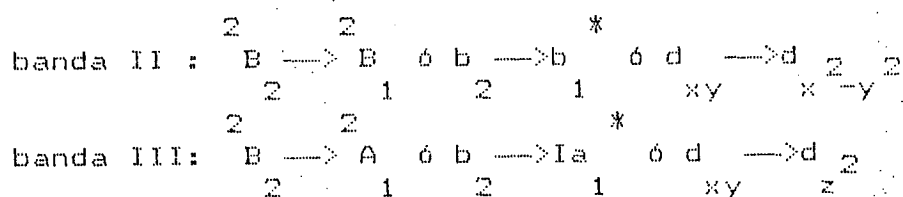
Estos valores de μ anómalos tienen ciertas semejanzas con los presentados por compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$, d^9 , ya que en ambos existe un electrón desapareado. Sin embargo, aun tratándose de complejos con el mismo ligando, las comparaciones son razonables cuando ambos presentan estructuras similares. En ausencia de suficientes datos cristalográficos, en muchos compuestos de oxovanadio (IV) y $\text{Cu}(\text{II})$ con idéntico ligando, no es posible establecer una comparación significativa del grado de interacción magnética, así, en complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ se presentan interacciones y sin embargo los correspondientes de oxovanadio (IV) son magnéticamente diluidos.

No obstante, en algunos aspectos pueden establecerse relaciones entre los complejos magnéticamente condensados de estos dos iones metálicos. Mientras que la interacción magnética fuera del plano es bastante significativa en los complejos de Cu (II), no es importante en los de oxovanadio (IV), probablemente debido a la no participación del oxígeno puente del grupo vanadilo en la interacción antiferromagnética. Por otra parte, en la mayoría de los complejos de Cu (II) la interacción se produce a través de los átomos puente, a diferencia del oxovanadio (IV) en cuyos compuestos se pueden presentar dos modos de acoplamiento de spin a través de átomos puente o bien por interacción directa V-V (145), ambos tipos se presentan simultáneamente en ciertos carboxilatos (141).

En lo referente a los espectros electrónicos, la mayoría de los oxocomplejos de vanadio (IV) estudiados presentan tres bandas de baja intensidad ($\epsilon \approx 5-100$) cuando se registra su espectro, a temperatura ambiente, en la región de 7.500-30.000 cm^{-1} . Las bandas comúnmente se localizan en unos márgenes de 11.000-16.000 cm^{-1} (I), 14.500-19.000 cm^{-1} (II), 20.000-30.000 cm^{-1} (III), esta última, con frecuencia es enmascarada por bandas de transferencia de carga que son más intensas.

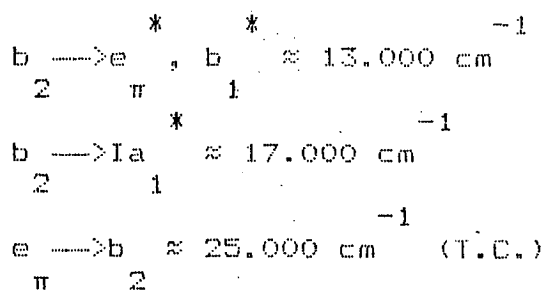
En base al esquema de niveles moleculares propuesto por Ballhausen y Gray (146) para el ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ con simetría C_{2v} , las bandas se pueden asignar a las siguientes transiciones $4v$ (se consideran las distintas notaciones).





Aunque este modelo permite explicar de forma satisfactoria los datos experimentales presentados por muchos complejos de vanadilo, ha sido parcialmente cuestionado en algunos aspectos, pero continúa siendo ampliamente aceptado y utilizado (36, 128, 130, 132, 137, 138, 147, 148). La proximidad de los niveles $E(I)$ y B puede dar lugar a la aparición de una sola banda ancha en sustitución de las bandas I y II que no aparecen diferenciadas (149).

Selbin y col. (126), en base a los datos obtenidos con VO(acac)₂, utilizando disolventes con diferente capacidad donadora y operando a temperaturas de 77°K establece un esquema semiempírico según el cual todas las transiciones d-d tienen lugar por debajo de 20.000 cm⁻¹. Considerando que los tres primeros estados excitados se encuentran muy próximos entre sí, proponen el siguiente orden de transiciones:



Estas asignaciones han sido aceptadas por algunos autores para explicar las propiedades espectroscópicas de aductos de oximatos de vanadilo (131), considerando que la banda I

-1

localizada aproximadamente a 12.000-14.000 cm^{-1} se puede asignar a la transición $b_1(d_{xy} \rightarrow e^*(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}))$, siendo la transición al nivel e^* la que más contribuye.

Otros aspectos del modelo de Ballhausen y Gray, cuestionados por Selbin y col. (127), en base a los datos obtenidos con β -dicetonatos de oxovanadio (IV) cuyos espectros electrónicos se registraron a diferentes temperaturas (298°K-77°K), se refieren a la transición $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ y a la inversión en el orden de energía de los niveles $d_{x^2-y^2}$ y d_{xz}, d_{yz} con respecto al citado modelo.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla V, basando la asignación de las transiciones electrónicas para compuestos de coordinación cinco (VOX_4) y coordinación 6 (VOX_4L) en el esquema representado en la figura 16:

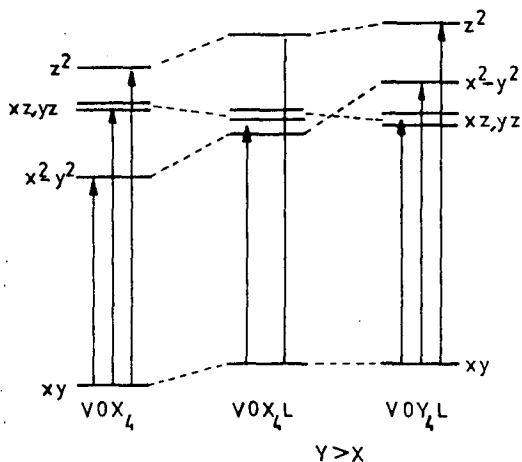
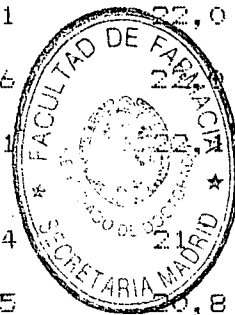


FIG.16.- Distribución de orbitales "d" del vanadio para compuestos pentacoordinados (VOX_4) y hexacoordinados (VOX_4L) y (VOY_4L), siendo Y de campo más fuerte que X.

TABLA V

COMPUESTO		$xy \rightarrow x^2 - y^2$		$xy \rightarrow xz, yz$	$xy \rightarrow z^2$	T.C. γ $\pi \rightarrow \pi^*$ (intraligando)
		1	2			
VO(acac) 2	1	11,5 h		14,6	16,8	25,0
	2	11,5 h		15,0	16,8	25,4
	3		13,0	17,3	25,0
VO(dpm) 2	1	11,7 h		15,1	16,7	25,0
	2	11,7 h		15,0	16,7	25,0
	3		12,9	17,0	24,1
VO(bza) 2	1	12,0 h		14,6	16,1	22,0
	2	12,0 h		15,1	16,6	22,0
	3		13,0	17,1	22,0
VO(dbm) 2	1	11,5 h		14,0	16,4	20,8
	2	11,6 h		14,9	16,5	20,8
	3		12,9	17,1	20,3
VO(tfa) 2	2	11,7 h		14,0	16,9	22,8
	3		13,4	16,4	22,4
VO(hfa) H O 2 2	1	10,6		13,2	16,7	21,3
	2	11		13,8	16,6	21,0
	3		13,5	16,3	20,8



1: Espectro de reflectancia; 2: espectro en disolvente no coordinante; 3: espectro en disolvente coordinante.

Datos en k.K.

De los datos expuestos en la tabla V, puede deducirse que en presencia de disolventes coordinantes la banda correspondiente a la transición $xy \rightarrow xz, yz$ ($b_{2n} \rightarrow e_{2n}^*$) se localiza a $\sim 2.000 \text{ cm}^{-1}$ menos que con disolventes no coordinantes, mientras que la banda asignada a la transición $xy \rightarrow z$ ($b_{2n} \rightarrow a_{1n}^*$) se desplaza $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ más, excepto en los dos últimos compuestos.

Esta inversión de los niveles e_{2n}^* y b_{2n}^* también se ha considerado en complejos de oxovanadio (IV) con bases de Schiff (135), produciéndose un desdoblamiento de la banda asignada a la transición $b_{2n} \rightarrow e_{2n}^*$ ($\sim 15.000\text{--}17.000 \text{ cm}^{-1}$) en aquellos compuestos con mayor grado de desviación de la simetría C_{4v} , como consecuencia de la pérdida de la degeneración entre los dos niveles e_{2n}^* .

Es evidente, por tanto, que no hay razón para considerar que sólo un esquema sea totalmente satisfactorio para todos los casos ya que en función de la naturaleza de los ligandos y las desviaciones de la simetría regular los niveles pueden cruzarse entre sí en los diferentes complejos.

Piovesa y col. (150) registran los espectros electrónicos de complejos de oxovanadio (IV) y (V) de elevada simetría y consideran que aquellas bandas de frecuencia inferior a 20.000 cm^{-1} se deben a transiciones d-d aunque alguna transición de este tipo ($xy \rightarrow z$) pueden producir bandas entre $35.000\text{--}50.000 \text{ cm}^{-1}$ que quedan encubiertas por otras de transferencia de carga y de transiciones intraligandos que son mucho más intensas. La interpretación de estos autores para las diferentes bandas es

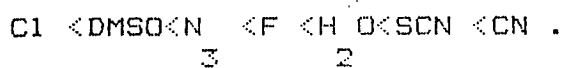
la siguiente:

Banda I ($\sim 13.800 \text{ cm}^{-1}$): Se asigna a la transición $b_{2g} \rightarrow e_{1g}$, y en simetría C_{4v} $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$, b_{2g} . Se desdobla en dos componentes por las siguientes causas:

- De origen electrónico, ya que el nivel superior es doblemente degenerado en simetría C_{4v} pero está desdoblado en simetrías C_{2v} o inferiores.
- De origen vibracional, ya que el movimiento vibracional de la tensión $V=0$ a lo largo del eje z , que afecta a los orbitales d_{xz} , d_{yz} , desdobla la banda en dos que difieren en $600-800 \text{ cm}^{-1}$. Esto sucedería en simetría C_{4v} .

Banda II ($\sim 14.800 \text{ cm}^{-1}$): Se atribuye a la transición $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ y en simetría C_{4v} $a_{1g} \rightarrow a_{1g}$. Esta banda permite calcular el valor de $10 Dq$. Comparando la posición de esta banda para diversos complejos VOX, se observa, que por el fuerte enlace V-O, el campo axial no varía, pero si lo hace el campo ecuatorial en función del ligando X. Al introducir un sexto ligando en trans al oxígeno "oxo" se producen distintos efectos. Se debilita el enlace V=O, se refuerza el enlace σ ecuatorial con el orbital $d_{x^2-y^2}$ ya que los ligandos de dicho plano se desplazan hacia arriba aproximándose más a 90° el ángulo O=V-L y se debilitan los enlaces π entre orbitales p de los ligandos ecuatoriales y los orbitales d del vanadio.

En función de los desplazamientos de la frecuencia de esta banda se establece una serie de ligandos en el orden:



Esta banda no se desdobla por tratarse de una transición entre niveles no degenerados.

Bandas de transferencia de carga, se localizan a $> 20.000 \text{ cm}^{-1}$. Son de ligando a metal para bajas energías y a la inversa para energías más elevadas, junto con transferencia de carga del oxígeno oxo al metal. Para ligandos poliatómicos (CN, SCN, N₃, ...) también pueden aparecer transiciones intraligando en el U.V lejano.

Wasson y col. (139) han revisado los resultados de varios modelos de niveles para oxocomplejos de V(IV) de baja simetría, estableciendo un esquema de clasificación de niveles, $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$, que solo modifica el propuesto por Ballhausen y Gray para complejos de simetría C_{4v} en el desdoblamiento de los niveles d_{yz} , d_{xz} . En base a dicho esquema se han interpretado los espectros electrónicos de compuestos dimeros de oxovanadio (IV) con benzoil hidrazonas (145) y con ligandos macrocíclicos (151).

En α -hidroxicarboxilatos de oxovanadio (IV), con disposición trans de los ligandos y estructura de bipirámide trigonal distorsionada según se deduce de los datos cristalográficos (124), se observan cuatro bandas en los espectros electrónicos entre 12.000 cm^{-1} y 25.000 cm^{-1} , mientras que solo tres se registran, en un margen de frecuencias semejante, para el α -hidroxicarboxilato en disposición cis cuyos datos cristalográficos

ficos, similares a los de $VO(acac)_2$ y $VO(bzac)_2$, permiten suponer una disposición estructural de pirámide de base cuadrada. En base a estos datos los autores suponen un desdoblamiento de los niveles d_{xz} y d_{yz} para las estructuras de bpirámide trigonal o intermedias entre esta y la pirámide cuadrada.



III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- REACTIVOS EMPLEADOS

Para la síntesis de los distintos complejos objeto de estudio en este trabajo se han empleado:

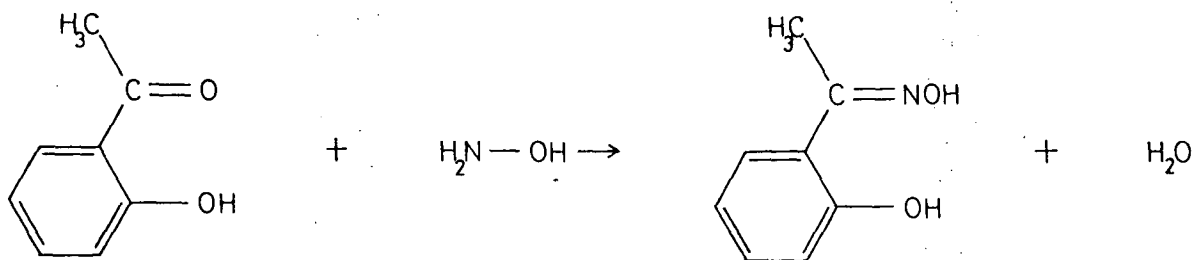
- Compuestos de vanadio (IV), VO_2 \cdot $5\text{H}_2\text{O}$ y de vanadio (V), VOCl_3 y NaVO_3 de tipo comercial.

- Como ligandos se han utilizado distintas oximas, salicilaldoxima, benzoinoxima, piridin-2-aldoxima y 6-metil piridin-2-aldoxima, de tipo comercial y 2-hidroxiacetofenona oxima, 2-hidroxibenzofenona oxima y acetoinoxima sintetizadas a partir de la correspondiente cetona (producto comercial).

Las oximas se prepararon siguiendo una modificación del método descrito en (153), manteniendo varios días a reflujo en medio etanólico una mezcla de la cetona correspondiente, clorhidrato de hidroxilamina y acetato sódico anhidro. El producto se forma por condensación de la cetona con hidroxilamina liberada de una solución de su clorhidrato por el acetato sódico.



I.- 2-hidroxiacetofenona oxima

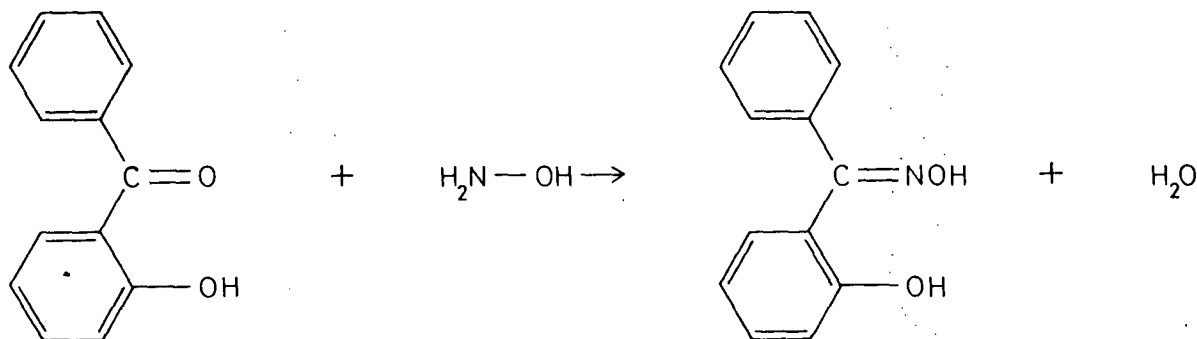


Se hacen reaccionar 4 g (57,5 mmol) de $\text{HNOH}\cdot\text{HCl}$, disueltos en 40 ml de etanol anhidro, con 7,14 ml (57,5 mmol) de 2-hidroxiacetofenona en medio etanólico anhidro y en presencia de acetato sódico (6 g). La mezcla se mantiene en baño de agua (80°C) a reflujo durante cuatro días. Después de filtrar en caliente se mantienen los líquidos en nevera durante 48 h para que cristalice la oxima, con un rendimiento del 70% después de lavar el producto sucesivas veces con agua.



El producto se recrystaliza en etanol. La oxima presenta un color amarillo claro con aspecto cristalino.

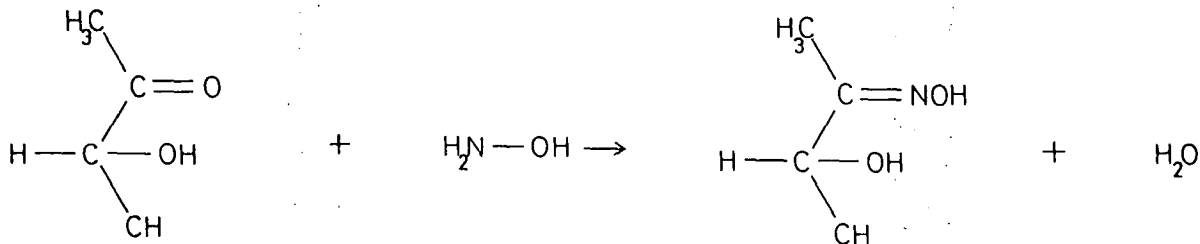
II.- 2-hidroxibenzofenona oxima



Se mezclan 4 g de HNOH.HCl , disueltos en 40 ml de etanol anhidro, con 11,4 g ² (57,5 mmol) de 2-hidroxibenzofenona, en 70 ml del mismo disolvente y 6 g de acetato sódico. Se mantiene la mezcla a reflujo seis días en baño de agua a 80-90°C. En el líquido filtrado cristaliza la oxima, con un rendimiento del 74% después de lavar el producto con agua y con pequeñas porciones de ciclohexano frío.

El ligando se recrystaliza en etanol presentando un color blanco amarillento.

III.- Acetoinoxima



Se hacen reaccionar 4 g (57,5 mmol) de HNOH.HCl , disueltos en 40 ml de etanol anhidro, con 5,98 ml ² (57,5 mmol) de acetoina en presencia de acetato sódico (6 g). Se mezcla y se mantiene durante cinco días en baño de agua, 80°C, a reflujo. La oxima cristaliza en el filtrado con un rendimiento del 60% después de lavar con etanol frío. El producto recrystalizado en etanol es de color amarillo pálido.

III.2.- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

En base a las características de solubilidad de los reactivos utilizados y teniendo en cuenta la polimerización que sufren los vanadatos en medio acuoso en función del pH de la disolución, las reacciones generales de síntesis de los complejos se pueden agrupar en varios tipos:

- oxocomplejos de vanadio (IV): se hace reaccionar el ligando correspondiente disuelto en etanol, acetona o agua con la sal de vanadilo, $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ en etanol, etanol: H_2O (1:1) o agua. La precipitación tiene lugar al añadir solución de NaOH 2N.
- oxocomplejos de vanadio (V): las distintas oximas, disueltas en etanol, dioxano o diclorometano, se hacen reaccionar con solución acuosa alcalina (pH \sim 10) de $NaVO_3$, previamente despolimerizada por ebullición durante 10-15 minutos. La precipitación de los productos tiene lugar al acidular con HCl 2N hasta pH \sim 2-3 o bien con ácido acético 2N a pH \sim 4-5, en el primer caso generalmente se obtienen compuestos de estequiometría 1:1 (LL:V) y 2:1 (LL:V) a pH menos ácido.

Para los oxocomplejos con uniones V-Cl, la reacción tiene lugar entre la solución del ligando y $VOCl_3$, en ausencia de agua.

Algunos de los compuestos sintetizados se han obtenido

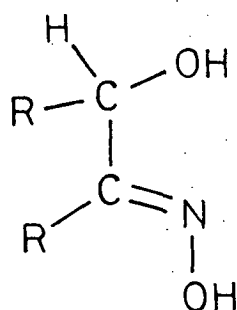
por varios métodos, además del mecanismo general ya indicado. Pueden señalarse otras dos vías, a) reacción en etanol:agua al 50% del ligando con VOCl_3 , y b) se mezclan íntimamente el ligando y NaVO_3 y se añade acético glacial calentando suavemente en baño de agua.

- **aductos con piridina:** se han seguido dos métodos de obtención, a) la reacción del complejo de índice de coordinación adecuado con piridina, en baño de agua a 70-80°C, y b) para algunos aductos de oxocomplejos de vanadio (IV) la síntesis sólo puede efectuarse si la reacción se produce entre la sal de vanadilo, el ligando y la base.
- **esteres metílicos:** la esterificación de grupos V-OH se ha efectuado por ebullición a reflujo del complejo con alcohol metílico en presencia de trietilortoformiato.

En todos los casos el producto obtenido, tras su filtración y lavado, se seca a vacío sobre P_2O_5 , procediendo en algunos casos a su purificación por recristalización con un disolvente adecuado.

III.2.a.- COMPLEJOS CON α -HIDROXIOXIMAS

En este grupo de ligandos se han empleado, para la síntesis de compuestos, dos oximas; benzoinoxima ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) y acetoinoxima ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$), ambas derivadas del agrupamiento:



R: CH₃ (acetoinoxima)

R: C₆H₅ (benzoioxima)

III.2.a.1.- Síntesis de VO(C₄H₈NO)₂

1,22 g de VOSO₄ · 5H₂O (4,8 mmol) disueltos en 50 ml de agua se añaden sobre 1 g (9,7 mmol) de acetoinoxima disueltos en 50 ml del mismo disolvente. La mezcla presenta un pH muy ácido que se aumenta hasta un valor de aproximadamente 5-6 al agregar lentamente con agitación solución de NaOH 2N. El producto verde obtenido, después de filtrado se mantiene en agua con agitación para eliminar los restos de sulfato. Rendimiento 72%.

Este producto también se obtiene por un procedimiento semejante si se utiliza alcohol etílico como disolvente.

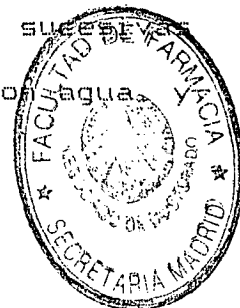
III.2.a.2.- Síntesis de VO(C₄H₈NO)₂ · NC₅H₅

En una mezcla de etanol y agua al 50% (20 ml) se disuelven 0,5 g de acetoinoxima (4,8 mmol) y 0,6 g de VOSO₄ · 5H₂O (2,4 mmol) y se añaden 8 ml de piridina manteniendo la mezcla en baño de agua a 70°C durante 15 minutos. Los líquidos filtrados se mantienen en corriente de aire separándose un

producto de color verde intenso que se lava con etanol. Rendimiento 60%

III.2.a.3.- Síntesis de $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_2\text{NO})_2$

0,5 g de $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_2\text{NO})_2$ (2,2 mmol) se disuelven en 50 ml de etanol con agitación y ligero calor. Esta solución se añade sobre otra de benzoinoxima, 1 g (4,4 mmol) en 40 ml de etanol. Los líquidos verdosos adoptan un color más amarillento con precipitación de un producto amarillo-verdoso al añadir 3-4 ml de solución 2N de NaOH. El complejo obtenido se lava sucesivamente con mezcla de agua y etanol y posteriormente con agua agitándolo. Rendimiento 74%



III.2.a.4.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_2\text{NO})_2$

2 g de benzoinoxima (8,8 mmol) disueltos en 80 ml de alcohol etílico se hacen reaccionar con una solución despolimerizada de NaVO_3 , 0,54 g (4,4 mmol) en 30 ml de agua. Se añade a la mezcla solución de HCl 2N con agitación hasta alcanzar un valor de pH 3-4, momento en el que se produce la precipitación de un producto amarillo claro. Los líquidos de la reacción se mantienen 48 horas a 0°C separándose posteriormente el precipitado que se lava varias veces con mezclas 1:1 de H₂O:etanol. Rendimiento 81%

III.2.a.5.- Síntesis de $\text{VOCl}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$
 14 12 2 2

Sobre una disolución de 2 g del ligando (8,8 mmol) en 70 ml de alcohol metílico se añade lentamente con agitación 0,45 ml de VOCl_3 (4,4 mmol). En los líquidos, tras 48 horas a 0°C, aparece un precipitado amarillo que una vez filtrado se lava sucesivas veces con metanol. Rendimiento 42%.

El mismo producto puede sintetizarse disolviendo la benzoinoxima en alcohol etílico, previamente tratado con Na_2SO_4 .

III.2.a.6.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$
 3 14 12 2 2

Se toma como punto de partida cualquiera de los complejos de estequiometría 2:1 (LL:V). Se disuelve 1 g de $\text{VO}(\text{OH})_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$, o $\text{VOCl}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$ en 30 ml de metanol, añadiendo sobre la mezcla 1 ml de trietilortoformiato para favorecer la esterificación. Posteriormente se calientan los líquidos a refluxo en baño de agua a 80°C durante 1 hora, adoptando éstos un color rojo intenso. Una vez filtrados, para eliminar los residuos que no han reaccionado, se dejan 48 horas en nevera. El compuesto de color marrón-rojizo se lava con mezcla de metanol-agua. Rendimiento 54%.

III.2.a.7.- Síntesis de VO(OH) (C₂H₁₄NO₂)

Una disolución de 1 g de benzoinoxima (4,4 mmol) en 40 ml de dioxano se añade sobre una disolución acuosa alcalina de 0,54 g de NaVO₃ (4,4 mmol) en 40 ml de H₂O, previamente despolimerizada. El producto amarillo-naranja obtenido después de añadir solución de HCl 2N hasta pH 2-3 se lava con mezcla de dioxano:agua (1:1). Rendimiento 78%

III.2.a.8.- Síntesis de VO(OH)(OCH₃) (C₃H₁₄NO₂)

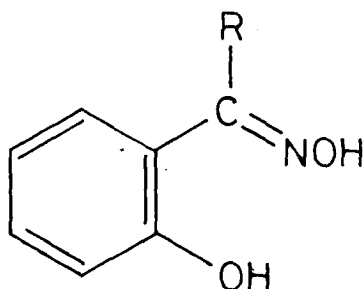
1 g del complejo VO(OH) (C₂H₁₄NO₂) se disuelve en 20 ml de metanol con calentamiento a reflujo en baño de agua a 80°C durante 2 horas, en presencia de 1 ml de trietilortofor- miato. Los líquidos rojos filtrados se mantienen en corriente de aire para su evaporación. El producto rojo oscuro que se separa se lava con metanol:H₂O (1:1) manteniéndole con agita- ción en dicha mezcla. Rendimiento 48%

III.2.a.9.- Síntesis de VO(OH) (C₂H₁₄NO₂).NC₂H₅

1 g del producto de estequiometría 1:1 (LL:V), VO(OH) (C₂H₁₄NO₂) se trata con 10 ml de piridina manteniendo la mezcla en baño de agua a 80°C durante 15 minutos. Los líqui- dos, una vez separados de los residuos que no han reaccionado, se mantienen en corriente de aire para su evaporación. El producto marrón obtenido se lava con etanol. Rendimiento 60%

III.2.b.- COMPLEJOS CON β -HIDROXIOXIMAS

Los ligandos utilizados incluidos en este grupo, presentan el mismo agrupamiento, $C_6H_4OH-CRNOH$, y en función del tipo de radical engloban aldoximas, salicilaldoxima, o bien cetoximas, 2-hidroxiacetofenona oxima y 2-hidroxibenzofenona oxima.



R: H, salicilaldoxima ($C_7H_7NO_2$)

R: CH_3 , hidroxiacetofenona oxima ($C_8H_9NO_2$)

R: C_6H_5 , hidroxibenzofenona oxima ($C_{13}H_{11}NO_2$)

III.2.b.1.- Síntesis de VO ($C_7H_6N_2O_2$)

Se prepara una disolución de 7 mmol de salicilaldoxima (1 g) en 30 ml de acetona y sobre ella se añade otra de 0,92 g de $VO_2SO_4 \cdot 5H_2O$ (3,5 mmol) en 50 ml de una mezcla etanol: agua (1:1). Sobre los líquidos de color verde se añade solución de $NaOH$ 2N (~ 3 ml) hasta la precipitación de un producto de color verde intenso, que se lava con agua y con mezclas de etanol:agua (1:1). El complejo obtenido se purifica por recristalización en diclorometano. Rendimiento 64%.

III.2.b.2.- Síntesis de $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_2$.NC H
7 6 2 2 5 5

En 10 ml de mezcla etanol-agua al 50% se disuelven 0,46 g (1,75 mmol) de $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se añade sobre una solución de 0,5 g (3,5 mmol) de salicilaldoxima en 5 ml de etanol. Sobre la mezcla se agregan 8 ml de piridina y se mantienen los líquidos en baño de agua a 80°C durante 30 minutos. En el filtrado, después de permanecer en corriente de aire se separa un producto verde que se lava con etanol. Rendimiento 70%

III.2.b.3.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_2$
7 6 2 2

Este producto puede sintetizarse por distintas vías. Partiendo de NaVO_3 , según el método propuesto por Deadrío col. (102) o bien efectuando la reacción en disolución de forma análoga a la indicada para otros compuestos de fórmula semejante. Se disuelven en 50 ml de agua 7 mmol de NaVO_3 (0,85 g) con calor, agitación y medio fuertemente alcalino (pH = 10-12) para evitar la formación de especies polímeras. Esta solución, una vez fría se agrega sobre otra de salicilaldoxima, 2 g (14 mmol) en 50 ml de alcohol etílico. El color amarillo de la mezcla se transforma en rojizo al añadir ácido acético al 1/3 hasta pH 4-5. Después de 48 horas de reposo a 0°C se separa un producto negro que se lava con agua y con mezcla etanol-agua al 50%. Rendimiento 80%

Partiendo de una mezcla del ligando, 2g (14 mmol) en 20 ml de etanol, con VOCl_3 en relación molar 2:1 (LL:V), se



produce la precipitación del mismo producto al añadir 30 ml de agua aunque con rendimiento menor (60%).

El complejo se separa de ciertas impurezas, polivanadatos por su elevado contenido en vanadio (35%), por recristalización en diclorometano.

III.2.b.4.- Síntesis de VOCl_3 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2$)

2 g de salicilaldoxima (14 mmol) disueltos en 50 ml de diclorometano se hacen reaccionar con 7 mmol de VOCl_3 (0,7 ml) que se añaden lentamente y agitando. Manteniendo los líquidos en corriente de aire hasta evaporación parcial de los mismos, se separa un producto negro que se lava con mezcla etanol-agua (50%). El producto se purifica disolviendo en cantidad suficiente de diclorometano con agitación, se filtra para eliminar los residuos no solubles, y de nuevo se precipita el compuesto negro por evaporación del disolvente en corriente de aire. Rendimiento 76%

III.2.b.5.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2$)

Se disuelve 1 g de VOCl_3 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2$) ó $\text{VO}(\text{OH})_3$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2$) en 20 ml de alcohol metílico y se añade 1 ml de trietilortoformiato. Se calienta a reflujo en baño de agua a 80°C durante 30 minutos, adquiriendo la disolución un color rojo intenso. En los líquidos filtrados, después de 48 horas a 0°C, se separa un

producto de color rojo muy oscuro que se lava con mezcla de metanol:agua (1:1) fría. Rendimiento 58%

III.2.b.6.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})$ ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3$)

Este producto se obtiene según el método propuesto por Doadrio y col. (102) por reacción de salicilaldoxima en etanol y solución acuosa despolimerizada de NaVO_3 , en relaciones molares 1:1. El producto negro precipita al acidular con solución de HCl 2N hasta pH 2-3. Se lava con agua y mezcla de etanol:agua (1:1) y se purifica disolviendo en benceno en frío.

III.2.b.7.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})\text{Cl}$ ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3\text{Cl}$)

2 g de salicilaldoxima (14 mmol) disueltos con agitación, en 50 ml de mezcla 1:1 de etanol-ciclohexano, se hacen reaccionar con 1,4 ml de VOCl_3 (14 mmol) añadidos lentamente y con agitación. Los líquidos se concentran hasta la tercera parte de su volumen en baño de agua con calor moderado. La precipitación tiene lugar después de 72 horas en reposo a 0°C. El producto negro se recristaliza en diclorometano y se lava posteriormente con etanol-agua. Rendimiento 54%

III.2.b.8.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$

1 g de cualquiera de los dos compuestos anteriores de estequiometría 1:1 se disuelven en 20 ml de metanol y se mantienen a reflujo en baño de agua a 50°C durante 15 minutos en presencia de 1 ml de trietil ortoformiato. En el líquido filtrado se separa un producto marrón rojizo que se lava sucesivas veces con mezclas de metanol:H₂O frío al 50%. Rendimiento 62%.

III.2.b.9.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

1 g de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ se disuelve en 10 ml de piridina con agitación y calentando en baño de agua a 80°C durante 30 minutos. La disolución de color pardo filtrado se mantiene a 0°C durante 24 horas separándose un producto marrón muy oscuro que se lava con etanol frío. Rendimiento 83%.

III.2.b.10.- Síntesis de $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2$

1 g de 2-hidroxiacetofenonaóxima (6,6 mmol) se disuelve en 40 ml de etanol con calor suave y se añade una disolución de 0,8 g de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3,3 mmol) en 60 ml de etanol lograda con agitación y ligero color. En los líquidos verdes precipita un producto de color verde más intenso, al añadir solución de NaOH 2N, el cual se lava con agua y agitación durante 30 minutos. Rendimiento 80%.

III.2.b.11.- Síntesis de $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})_2 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5$
 8 8 2 2 5 5

Se mezclan 0,8 g de $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3,3 mmol) en 10 ml de agua: etanol (1:1), 1 g de 2-hidroxiacetofenona oxima (6,6 ml) en 15 ml de etanol y 5 ml de piridina. La mezcla se mantiene durante una hora en baño de agua a 80°C. Los líquidos filtrados se evaporan parcialmente en corriente de aire y el producto marrón que se separa se lava con etanol y posteriormente con agua por agitación, para eliminar los restos de sulfato que le acompañan. Rendimiento 78%.

III.2.b.12.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})_2$
 8 8 2 2

1 g de 2-hidroxiacetofenona oxima (6,6 mmol) disuelto con agitación y calor suave en 40 ml de una mezcla al 50% de etanol-dioxano, se hace reaccionar con 40 ml de una solución acuosa despolimerizada de NaVO_3 , 0,4 g (3,3 mmol), que se añade lentamente agitando. Los líquidos naranjas precipitan al añadir ácido acético 2N hasta pH ~ 5. El producto separado después de 24 horas a 0°C, es de color marrón y se lava con agua varias veces y posteriormente con dioxano-etanol. Rendimiento 81%.

Este complejo también puede sintetizarse, utilizando relaciones molares (LL:V) 2:1, por otras vías. Haciendo reaccionar una mezcla del ligando y NaVO_3 sólidos, triturados conjuntamente, con 5 ml de ácido acético glacial, calentando suavemente la mezcla en baño de agua durante aproximadamente 30



minutos. La mezcla se mantiene 24 horas a temperatura ambiente y el producto marrón separado por filtración se lava primero con agua acética y posteriormente con mezcla etanol-agua (1:1). Otro método de síntesis consiste en añadir lentamente con agitación VOCl_3 (0,4 ml) sobre 40 ml de una disolución en etanol-agua del ligando (1 g). El producto marrón se lava abundantemente con agua-etanol hasta que los líquidos no dan reacción ácida. Rendimiento 68%.

III.2.b.13.- Síntesis de $\text{VOCl}_3(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)$

0,4 ml de VOCl_3 (3,3 mmol) se añaden lentamente agitando sobre 30 ml de una disolución etanólica de 1 g de 2-hidroxiacetofenona oxima (6,6 mmol). Después de 48 horas a 0°C se observa un precipitado negro, de aspecto oleoso. Se decantan los líquidos y se añaden 30 ml de heptano, dejando que evapore lentamente en corriente de aire. El producto negro que se separa por filtración se lava con etanol y posteriormente con heptano. Rendimiento 77%.

III.2.b.14.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)_2$

1 g de $\text{VOCl}_3(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)$ o de $\text{VO}(\text{OH})_3(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)_2$ se disuelve en 20 ml de metanol calentando a reflujo en baño de agua a 70°C durante 1 hora en presencia de 1 ml de trietilortoformiato. Los líquidos rojos filtrados se dejan evaporar para separar el producto marrón rojizo que se lava con mezcla metanol-agua

al 50% Rendimiento 69%

III.2.b.15.- Síntesis de VOCl_3 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$)

1 g de 2-hidroxiacetofenona oxima (6,6 mmol) se disuelve en 40 ml de diclorometano y sobre la solución se añaden lentamente y agitando 0,8 ml de VOCl_3 (6,6 mmol). El producto negro que precipita se lava con etanol y posteriormente se disuelve con agitación en 80 ml de diclorometano, se filtra para eliminar el residuo no soluble y los líquidos se evaporan en corriente de aire. El complejo se lava de nuevo con etanol. Rendimiento 76%

III.2.b.16.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3$)

1 g del compuesto VOCl_3 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$) se disuelve en 30 ml de alcohol metílico calentando a reflujo en baño de agua a 70°C durante 15 minutos, en presencia de trietilortoformiato. Los líquidos rojos filtrados se evaporan y el producto marrón oscuro que precipita se lava abundantemente con metanol frío. Rendimiento 64%

III.2.b.17.- Síntesis de $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$

Sobre una disolución de 1 g de 2-hidroxibenzofenona oxima (4,7 mmol) en 30 ml de etanol, se añade agitando, una

disolución de 0,60 g de $\text{VO}(\text{SO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,35 mmol) en 70 de etanol. En los líquidos de color verde intenso precipita un producto verde al ir añadiendo solución de NaOH 2N (3-4 ml). El producto se lava por agitación en agua durante 30 minutos. Rendimiento 77%

III.2.b.18.- Síntesis de $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$
 $13 \ 10 \ 2 \ 2 \ 5 \ 5$

Se mezclan 0,5 g (2,35 mmol) de 2-hidroxibenzofenona oxima en 10 ml de alcohol etílico con 0,30 g (1,2 mmol) de $\text{VO}(\text{SO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 10 ml de una mezcla de etanol-agua (3:1) y 8 ml de piridina. Se mantienen los líquidos en baño de agua a 75°C durante 30 minutos y después de filtrar, para separar los restos que no han reaccionado, se evaporan en corriente de aire. El producto marrón verdoso se lava con etanol. Rendimiento 65%

III.2.b.19.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_2$
 $13 \ 10 \ 2 \ 2$

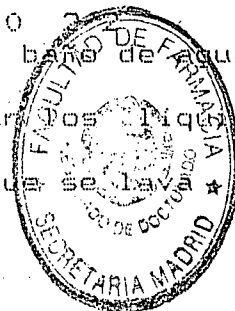
0,57 g de NaVO_3 (4,7 mmol) disueltos en 40 ml de agua alcalina, previa despolimerización, se añaden sobre 60 ml de alcohol etílico en los que se han disuelto 2 g de 2-hidroxibenzofenona oxima (9,4 mmol). Los líquidos amarillos se enrojecen al añadir solución de ácido acético 2N hasta pH 4-5 y precipitan ligeramente. El precipitado, voluminoso después de 48 horas a 0°C, de color marrón-naranja se lava con etanol-agua. Rendimiento 84%

III.2.b.20.- Síntesis de $\text{VOCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$
 $13 \ 10 \ 2 \ 2$

Sobre una disolución de 1 g de 2-hidroxibenzofenona oxima (4,7 mmol) en 40 ml de metanol se añade lentamente y con agitación 0,25 ml de VOCl_3 (2,3 mmol). Se deja evaporar parcialmente los líquidos y precipita un producto marrón que se lava con etanol frío. Rendimiento 63%.

III.2.b.21.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$
 $3 \ 13 \ 10 \ 2 \ 2$

Se disuelve en 30 ml de metanol y 2 de trietilortofor-
 miato 1 g del complejo $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$ ó de
 $13 \ 10 \ 2 \ 2$ $\text{VOCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$. Los líquidos se calientan, en baño de agua a
 $13 \ 10 \ 2 \ 2$ 70°C, a reflujo durante 30 minutos. Al evaporar los líquidos
 filtrados precipita un producto marrón-rojizo que se lava con
 metanol frío. Rendimiento 69%.



III.2.b.22.- Síntesis de $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$
 $2 \ 13 \ 10 \ 2$

Se hacen reaccionar 1 g del ligando (4,7 mmol) disuel-
 to en 40 ml de etanol con igual número de moles de NaVO_3 (0,57
 3 g) disueltos en 40 ml de agua, previa despolimerización
 alcalina. Al añadir solución de HCl 2N hasta pH 2-3 los líqui-
 dos se oscurecen sin observarse precipitación, que tiene lugar
 después de permanecer en reposo a 0°C durante 72 horas. El
 producto, de color marrón intenso, se lava con mezcla etanol-
 agua (1:1) y se purifica por recristalización en diclorometano.

Rendimiento 73%

III.2.b.23.- Síntesis de $\text{VOCl} (\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})$
 $2 \quad 13 \quad 10 \quad 2$

Se hace reaccionar 1 g de 2-hidroxiacetofenona oxima (4,7 mmol) disuelto con 40 ml de diclorometano con 0,5 ml de VOCl_3 (4,7 mmol). En los líquidos, después de 72 horas en nevera, precipita un producto negro que se lava con dioxano: etanol (1:1) y se purifica disolviendo en dioxano y evaporando, en los líquidos filtrados, el exceso de disolvente. Rendimiento 65%

III.2.b.24.- Síntesis de $\text{VO(OH)(OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})$
 $3 \quad 13 \quad 10 \quad 2$



1 g de uno de los complejos cuya síntesis se describe en los apartados III.2.b.22 y III.2.b.23, se disuelve en 5 ml de metanol, calentando a reflujo en baño de agua a 70°C durante 30 minutos, después de añadir 2 ml de trietilortoformiato. En los líquidos filtrados de color rojo, después de evaporar en corriente de aire, se separa un producto de color rojo oscuro que se lava con metanol frío. Rendimiento 54%

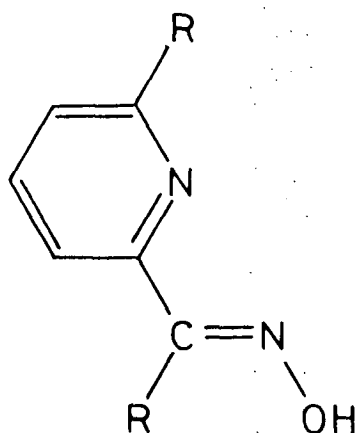
III.2.b.25.- Síntesis de $\text{VO(OH)(C}_2\text{H}_3\text{NO).NC}_2\text{H}_5$
 $2 \quad 13 \quad 10 \quad 2 \quad 5 \quad 5$

Se parte de 0,5 g del complejo $\text{VO(OH)(C}_2\text{H}_3\text{NO)}$ que se disuelve en 8 ml de piridina. Se mantiene la mezcla en baño

de agua a 70°C durante 15 minutos. Los líquidos filtrados se evaporan en corriente de aire y el producto marrón-rojizo se lava con etanol frío. Rendimiento 71%

III.2.c.- COMPLEJOS CON PIRIDINOXIMAS

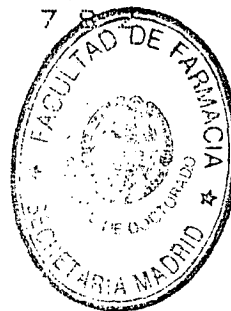
Los ligandos de este tipo utilizados responden a la fórmula general



R:H piridín-2-aldoxima (C H N O)
6 6 2

R:CH₃ 6-metil piridín-2-aldoxima)

(C H N O)
7 8



III.2.c.1.- Síntesis de VO(C H N O) 6 5 2 2

Sobre una disolución de 1 g de piridín-2-aldoxima (8,2 mmol) en 50 ml de etanol se añade lentamente y agitando 100 ml de una solución etanólica en la que se disolvieron con calor moderado 1,04 g de VO(SO₄)₂·5H₂O (4,1 mmol). El precipitado marrón-verdoso obtenido al añadir solución de NaOH 2N (2-3 ml), se lava por agitación con agua. Rendimiento 78%

III.2.c.2.- Síntesis de VO(OH) (C H N O)
2 6 5 2

Se disuelve 1 g de piridin-2-aldoxima (8,2 mmol) en 30 ml de agua calentando y se mezcla con 50 ml de solución acuosa despolimerizada de 1 g de NaVO₃ (8,2 mmol). Los líquidos de color amarillo se oscurecen al añadir, hasta pH ~ 4, una solución de ácido acético 2N. Transcurridas 72 horas en reposo a 0°C aparece un precipitado de color verde intenso que se lava con etanol:agua (3:1) y posteriormente con agua fría. Rendimiento 61%

III.2.c.3.- Síntesis de VO(OH) (OCH₃) (C H N O)
3 6 5 2

1 g del complejo VO(OH) (C H N O) se disuelve en 35 ml de metanol y se mantiene en baño de agua a 70°C a reflujo durante 20 minutos. Los líquidos filtrados se evaporan en corriente de aire y el producto marrón separado se lava con metanol frío. Rendimiento 60%

III.2.c.4.- Síntesis de VO(C H N O)
7 7 2 2

Se disuelve 1 g de 6-metil piridin 2-aldoxima (7,3 mmol) en 60 ml de acetona con calor suave y se añaden 0,94 g de VOSO₄ · 5H₂O (3,7 mmol) en 30 ml de etanol. Se añade solución de NaOH 2N, 2-3 ml, hasta la completa precipitación del producto de color marrón-verdoso, que posteriormente se lava por agitación en agua. Rendimiento 66%

III.3.-METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS

III.3.a.- METODOS DE ANALISIS

El contenido en vanadio se ha determinado por un método gravimétrico fundado en la calcinación del producto hasta pentóxido de vanadio.

Se parte de una cantidad exactamente pesada, 150-200 mg, del complejo, y se calcina en presencia de unas gotas de H_2SO_4 , de esta forma se evitan resultados por defecto, ya que los productos volátiles producidos en la calcinación directa arrastran vanadio.

Los análisis de cloro se efectuaron por el método de Volhard, previo ataque de la muestra con una solución 5N de NaOH. En algunos compuestos se ha utilizado para determinar el cloro la titulación directa con $AgNO_3$ en un potenciómetro Metrohm E-336, ya que la disolución nítrica de estos productos presentaba una coloración que interfería con el viraje del indicador.

La determinación del contenido de nitrógeno se ha realizado por el método micro-Kjeldahl (152), según montaje Bovaf-Afora. Se parte de 50 mg exactamente pesados del producto, que se calientan y después a ebullición, en un Kjeldahl en presencia de 2 g de catalizador, formado por una mezcla de K_2SO_4 anhidro (32 g), $HgSO_4$ (5 g) y Se metálico (1 g), y 4 ml de H_2SO_4 concentrado. Después de tres o cuatro horas los líquidos de color amarillo pálido contienen el nitrógeno de la muestra

en forma de $(\text{NH})_2\text{SO}_4$.

Sobre los líquidos del matraz kjeldahl se añaden 20 ml de H_2O y ya en el aparato de destilación se añaden 20 ml de la solución alcalina, compuesta por 180 g de NaOH en 450 ml de H_2O y 20 g de Na₂S en 50 ml de H_2O , haciendo que circule bien el aire y calentando suavemente el matraz Kjeldahl.

Los vapores de NH_3 desprendidos en la destilación se recogen sobre otro matraz que contiene 10 ml de solución de BOH_3 al 8% y unas gotas del indicador (mezcla de azul de metileno y rojo de metilo a partes iguales). Los líquidos del matraz de recogida de vapores pasan de violeta a verde y una vez terminada la destilación la solución de BOH_3 que contiene el NH_3 desprendido se valora con solución de HCl 0,025 N hasta que el indicador vira al color violeta primitivo.

III.3.b.- ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros infrarrojos de los productos obtenidos, así como del ligando correspondiente, se han registrado en un aparato Perkin-Elmer modelo 283 en el rango comprendido entre 4000-200 cm^{-1} . Para ello, se ha utilizado la técnica de la pastilla de KBr, en estado sólido.

III.3.c.- ESPECTROS ELECTRONICOS

Los espectros en zona visible y ultravioleta, entre 200-800 cm^{-1} , se han registrado en un aparato Perkin Elmer modelo 554, para las disoluciones, en dimetilsulfóxido de calidad espectroscópica, de los complejos y sus respectivos ligandos, utilizando como referencia el disolvente puro.

III.3.d.- MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado a temperatura ambiente por el método de Gouy, en una balanza Mettler H-51 AR., con un electroimán Gouy tipo C, empleando como patrón Ni(en)SO₄ a intensidades de campo variables, 2 y 2,2 amperios.



Los cálculos de los momentos magnéticos se han efectuado teniendo en cuenta las correcciones diamagnéticas calculadas utilizando las constantes de Pascal.

III.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.4.a.- DATOS ANALITICOS

Los análisis efectuados en los distintos complejos y ligandos sintetizados, referentes al contenido en vanadio, nitrógeno y cloro, según los métodos expuestos con anterioridad, se indican en las tablas III.1 a III.5. En todos los casos se comparan los valores resultantes del análisis con los calculados en base a las estequiometrías y formulaciones propuestas. También se incluye el color de los complejos aislados.

III.4.b.- SOLUBILIDAD

Todos los complejos sintetizados resultan insolubles en agua, tanto en frío como en caliente. Los oxocomplejos de vanadio (V) son solubles en alcoholes como metílico y etílico, generalmente con ayuda de calor, dando soluciones rojizas de mayor o menor intensidad de color.

En diclorometano son solubles la mayoría de los complejos de vanadio (IV) y (V) sintetizados. La solubilidad en acetona, ciclohexano, dioxano y benceno es en general algo menor, siendo en algunos casos prácticamente insolubles en algunos de estos disolventes en frío.

III.4.c.- ESPECTROS INFRARROJOS

En las figuras III.1 a III.45 se muestran los espectros infrarrojos registrados para los oxocomplejos de vanadio (IV) y (V) sintetizados y los correspondientes a los ligandos.

III.4.d.- ESPECTROS ELECTRONICOS

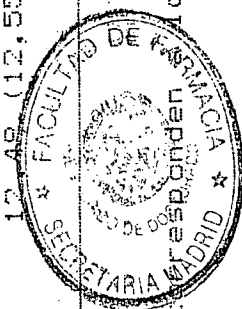
En las figuras III.46 a III.90 se muestran los resultados obtenidos en los espectros electrónicos realizados para los complejos sintetizados y los ligandos, todos ellos en dimetilsulfóxido.

III.4.e.- MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron a temperatura ambiente, y los resultados para los oxocomplejos de vanadio (IV) se incluyen en la tabla III.6. No se indican datos referidos a los oxocomplejos de vanadio (V) ya que todos ellos son diamagnéticos por tratarse de un ion d^0 .

TABLA III-1.- DETERMINACIONES ANALITICAS EN α -HIDROXIOXIMAS Y SUS COMPUESTOS

COMPUESTO	COLOR	% V (*)	% N	% Cl
C H NO	Amarillo	-	13,48 (13,59)	-
4 9 2				
VO(C H NO)	Verde-grisáceo	18,97 (18,80)	10,01 (10,33)	-
4 8 2 2				
VO(C H NO).NC H	Verde intenso	14,46 (14,55)	11,73 (12,00)	-
4 8 2 2 5 5				
C H NO (**)				
14 13 2				
VO(C H NO)	Verde claro	9,67 (9,82)	5,16 (5,39)	-
14 12 2 2				
VO(OH)(C H NO)	Amarillo	9,55 (9,50)	5,19 (5,22)	-
14 12 2 2				
VOCl(C H NO)	Amarillo intenso	9,31 (9,19)	4,95 (5,05)	6,12 (6,40)
14 12 2 2				
VO(OCH)(C H NO)	Marrón-rojizo	9,20 (9,26)	4,80 (5,09)	-
3 14 12 2 2				
VO(OH)(C H NO)	Amarillo-naranja	15,35 (15,58)	4,20 (4,28)	-
2 14 12 2				
VO(OH)(OCH)(C H NO)	Rojo oscuro	14,75 (14,94)	4,01 (4,11)	-
3 14 12 2				
VO(OH)(C H NO).NC H	Marrón oscuro	12,48 (12,55)	6,58 (6,90)	-
2 14 12 2 5 5				



(*) Los datos indicados entre paréntesis corresponden a los valores calculados para la fórmula propuesta

(**) Producto comercial

TABLA III-2.- DETERMINACIONES ANALITICAS EN β-HIDROXIOXIMAS. COMPUESTOS DE SALICILALDOXIMA

COMPUESTO	COLOR	% V (*)	% N	% Cl
VO (C H NO) 7 6 2 2	Verde intenso	15,29 (15,03)	8,06 (8,26)	-
VO (C H NO) .NC H 7 6 2 2 5 5	Verde	11,99 (12,19)	9,94 (10,05)	-
VO (OH) (C H NO) 7 6 2 2	Negro	14,19 (14,31)	7,49 (7,87)	-
VOCl (C H NO) 7 6 2 2	Negro	13,60 (13,60)	7,16 (7,48)	9,34 (9,48)
VO (OCH) (C H NO) 3 7 6 2 2	Rojo oscuro	13,38 (13,77)	7,40 (7,57)	-
VO (OH) (C H NO) 2 7 6 2	Negro	21,81 (21,50)	5,70 (5,91)	-
VO (OH) Cl (C H NO) 2 2 2 7 6 2 2	Negro	19,83 (19,94)	5,30 (5,48)	13,67 (13,90)
VO (OH) (OCH) (C H NO) 3 7 6 2	Marrón rojizo	20,23 (20,30)	5,15 (5,58)	-
VO (OH) (C H NO) .NC H 2 7 6 2 5 5	Marrón oscuro	16,04 (16,12)	8,60 (8,86)	-

(*) Los datos indicados entre paréntesis corresponden a los valores calculados para la fórmula propuesta

TABLA III-3.- DETERMINACIONES ANALITICAS EN β -HIDROXIOXIMAS. 2-HIDROXICETOFENONA

OXIMA Y SUS COMPUESTOS

COMPUESTO	COLOR	% V (*)	% N	% Cl
C H NO	Amarillo	-	9,30 (9,27)	-
8 9 2 VO(C H NO)	Verde oscuro	13,98 (13,88)	7,41 (7,63)	-
8 8 2 2 VO(C H NO) .NC H	Marrón oscuro	11,23 (11,42)	9,36 (9,42)	-
8 8 2 2 5 5 VO(OH)(C H NO)	Marrón	13,37 (13,27)	7,21 (7,29)	-
8 8 2 2 VOCl(C H NO)	Negro	12,39 (12,66)	6,65 (6,96)	8,70 (8,81)
8 8 2 2 VO(OCH)(C H NO)	Marrón rojizo	12,67 (12,80)	6,91 (7,04)	-
3 8 8 2 2 VOCl(C H NO)	Negro	17,97 (17,69)	4,92 (4,86)	24,81 (24,66)
2 8 8 2 VO(OH)(OCH)(C H NO)	Marrón oscuro	19,22 (19,23)	4,97 (5,28)	-
3 8 8 2				

(*) Los datos indicados entre paréntesis corresponden a los valores calculados para la fórmula propuesta

TABLA III-4.- DETERMINACIONES ANALITICAS EN β -HIDROXIQUINAS. 2-HIDROXIBEN-

ZOFENONA OXIMA Y SUS COMPUESTOS

COMPUESTO	COLOR	% V (*)	% N	% Cl
C H NO	Amarillo pálido	-	6,49 (6,57)	-
13 11 2				
VO(C H NO)	Verde	10,48 (10,38)	5,55 (5,70)	-
13 10 2 2				
VO(C H NO).NC H	Marrón verdoso	9,19 (8,94)	7,44 (7,37)	-
13 10 2 2 5 5				
VO(OH)(C H NO)	Marrón-naranja	10,26 (10,03)	5,38 (5,51)	-
13 10 2 2				
VOCl(C H NO)	Marrón	9,88 (9,68)	5,26 (5,32)	6,76 (6,74)
13 10 2 2				
VO(OCH)(C H NO)	Marrón rojizo	9,59 (9,76)	5,16 (5,36)	-
3 13 10 2 2				
VO(OH)(C H NO)	Marrón intenso	15,98 (16,28)	4,35 (4,47)	-
2 13 10 2				
VOCl(C H NO)	Negro	14,48 (14,56)	4,06 (4,00)	19,91 (20,29)
2 13 10 2				
VO(OH)(OCH)(C H NO)	Rojo oscuro	15,64 (15,58)	4,15 (4,28)	-
3 13 10 2				
VO(OH)(C H NO).NC H	Marrón rojizo	13,36 (13,00)	7,02 (7,14)	-
2 13 10 2 5 5				

(*) Los datos indicados entre paréntesis corresponden a los valores calculados para la fórmula propuesta

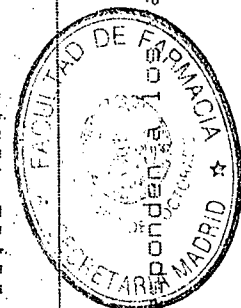


TABLA III-5.- DETERMINACIONES ANALITICAS EN COMPUESTOS DE PIRIDINALDOXIMAS

COMPUESTOS	COLOR	% V (%)	% N
VO (C H N O) 6 5 2 2	Marrón verdoso	16 ,20 (16,49)	17,92 (18,17)
VO(OH) (C H N O) 2 6 5 2	Verde intenso	22 ,69 (22,95)	12,38 (12,62)
VO(OH) (OCH) (C H N O) 3 6 5 2	Marrón oscuro	21 ,37 (21,59)	11,78 (11,87)
VO(C H N O) 7 7 2 2	Marrón verdoso	15 ,27 (15,12)	16,81 (16,62)

(*) Los datos indicados entre paréntesis corresponden a los valores calculados para la fórmula propuesta

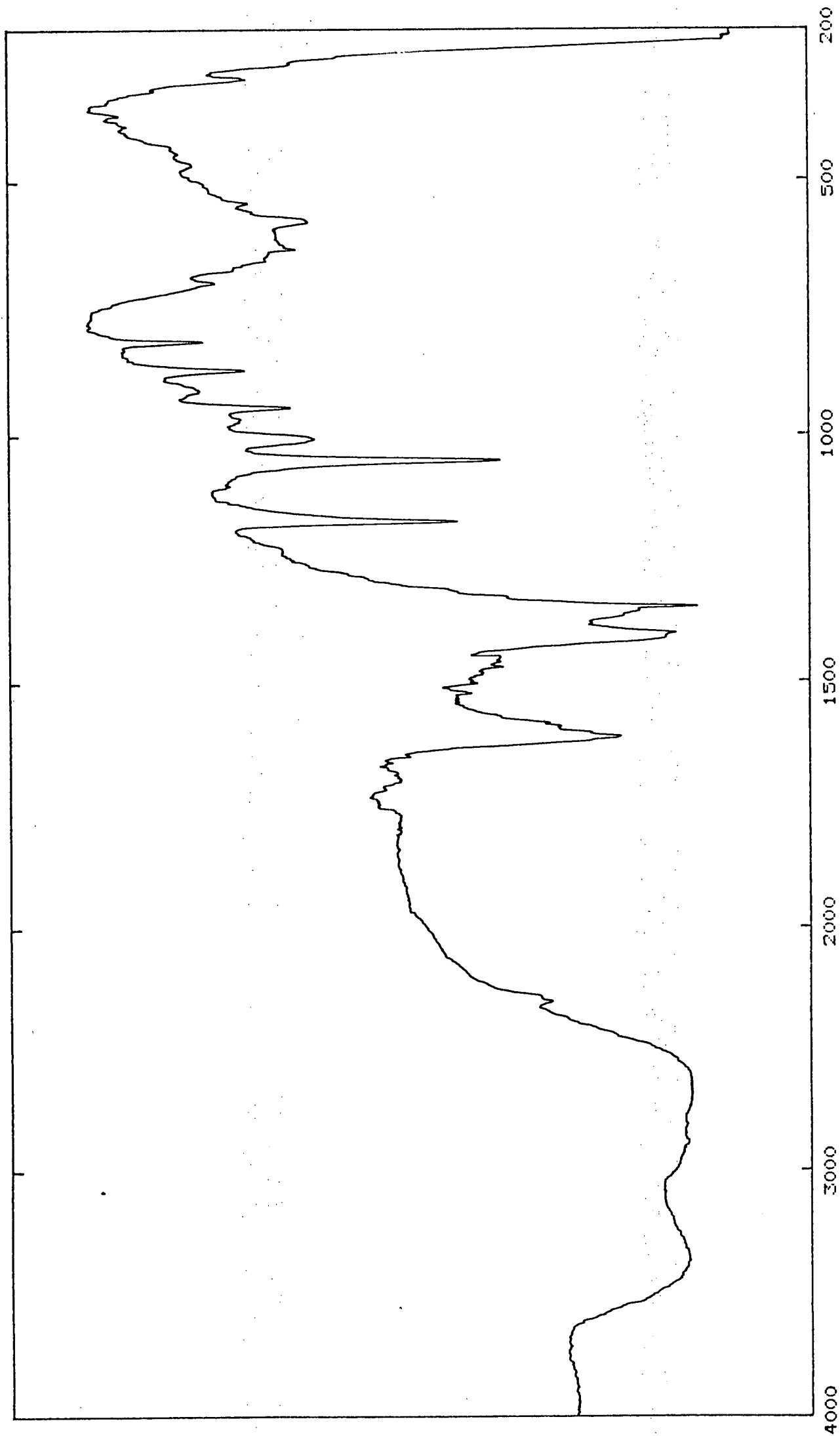


FIG. III.1.1.- Espectro i.r. de C H N O entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
4.9.2

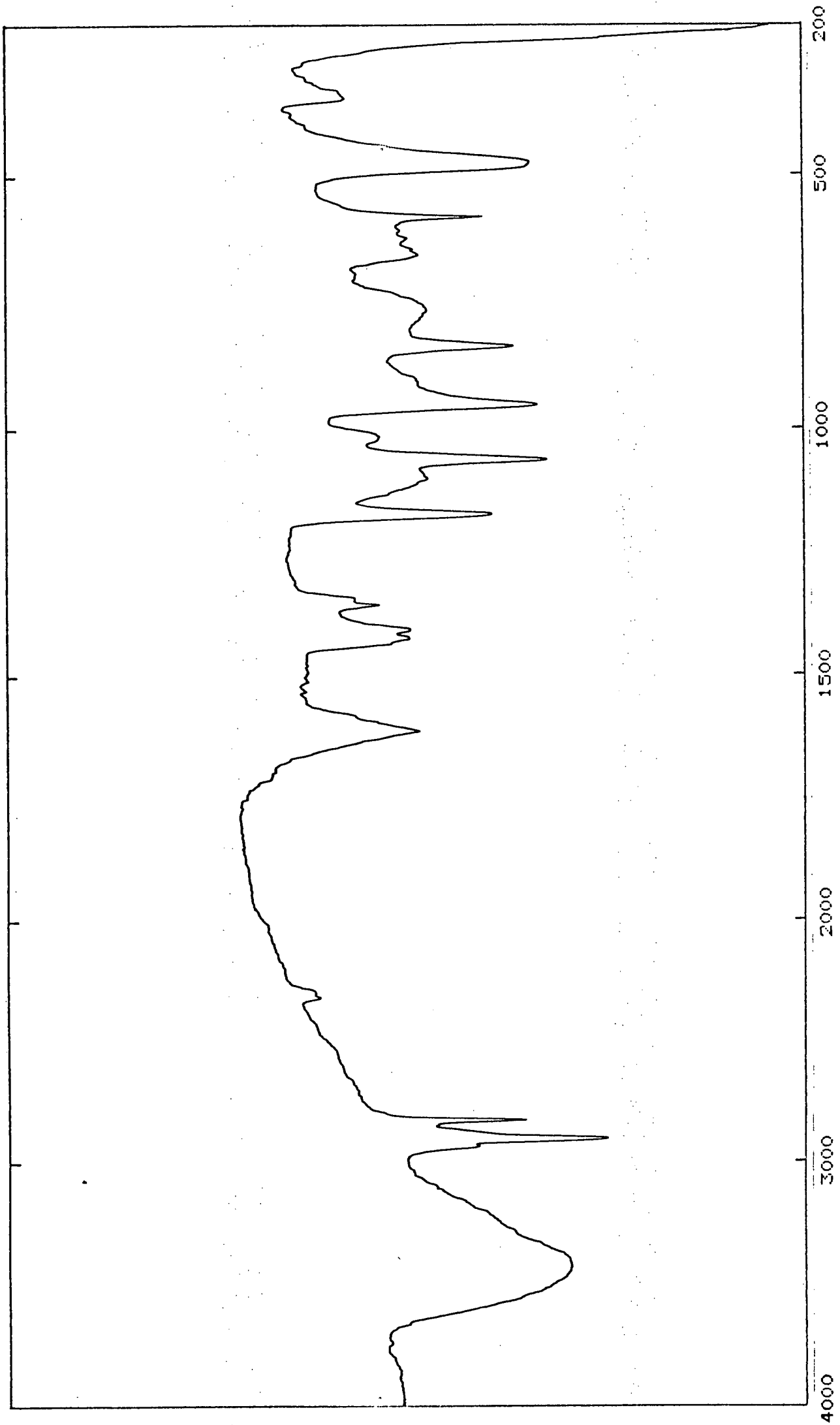


FIG. III.2.- Espectro i.r. de VO(C H N D) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
4 8 2 2

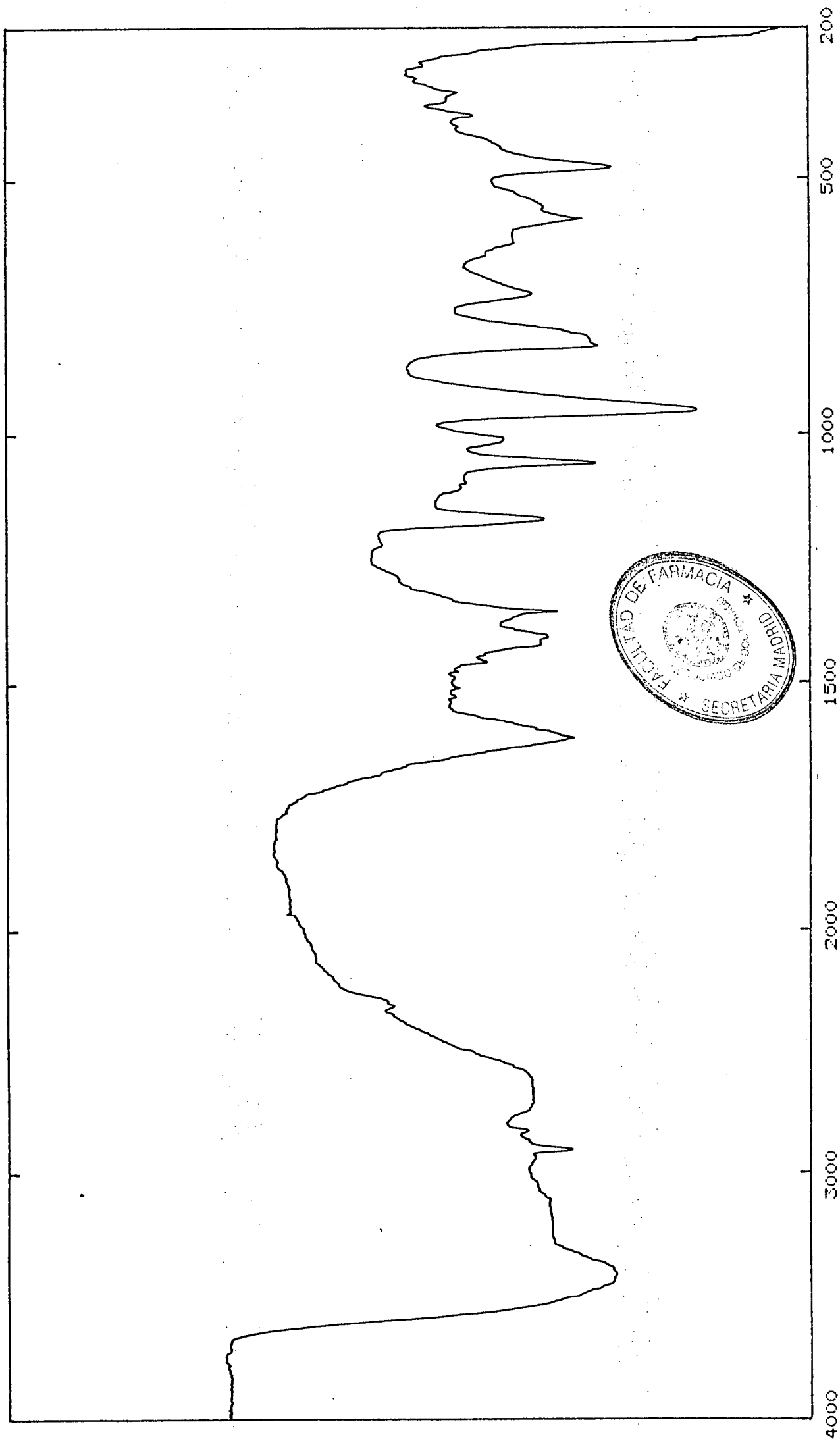


FIG. III.3.- Espectro i.r. de VO(C H ND) .NC H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
4 8 2 2 5 5

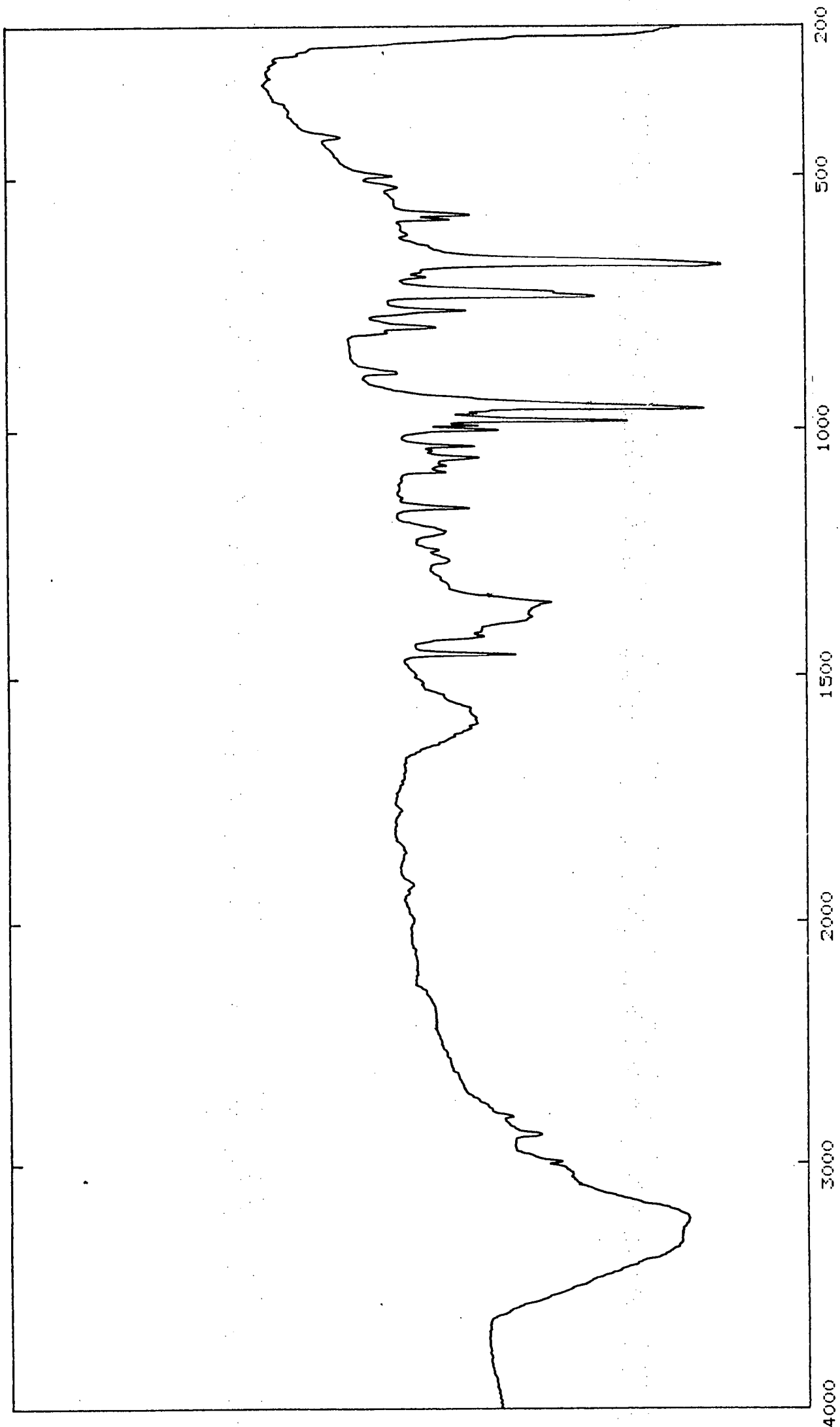


FIG.III.4.- Espectro i.r. de C₂H₅NO entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
14 13 2

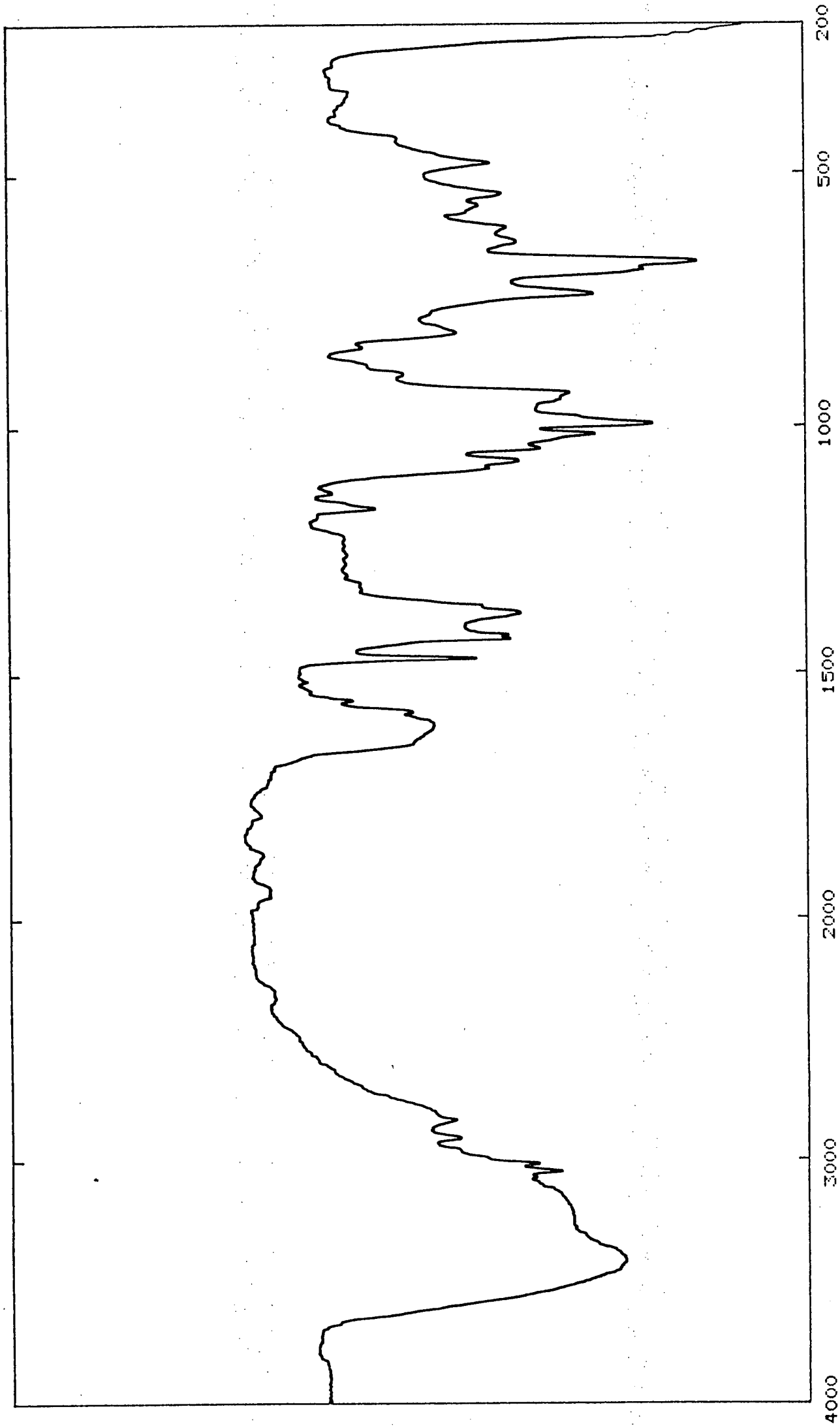


FIG. III.5.- Espectro i.r. de VO(C₂H₅)₂ entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
14 12 2 2

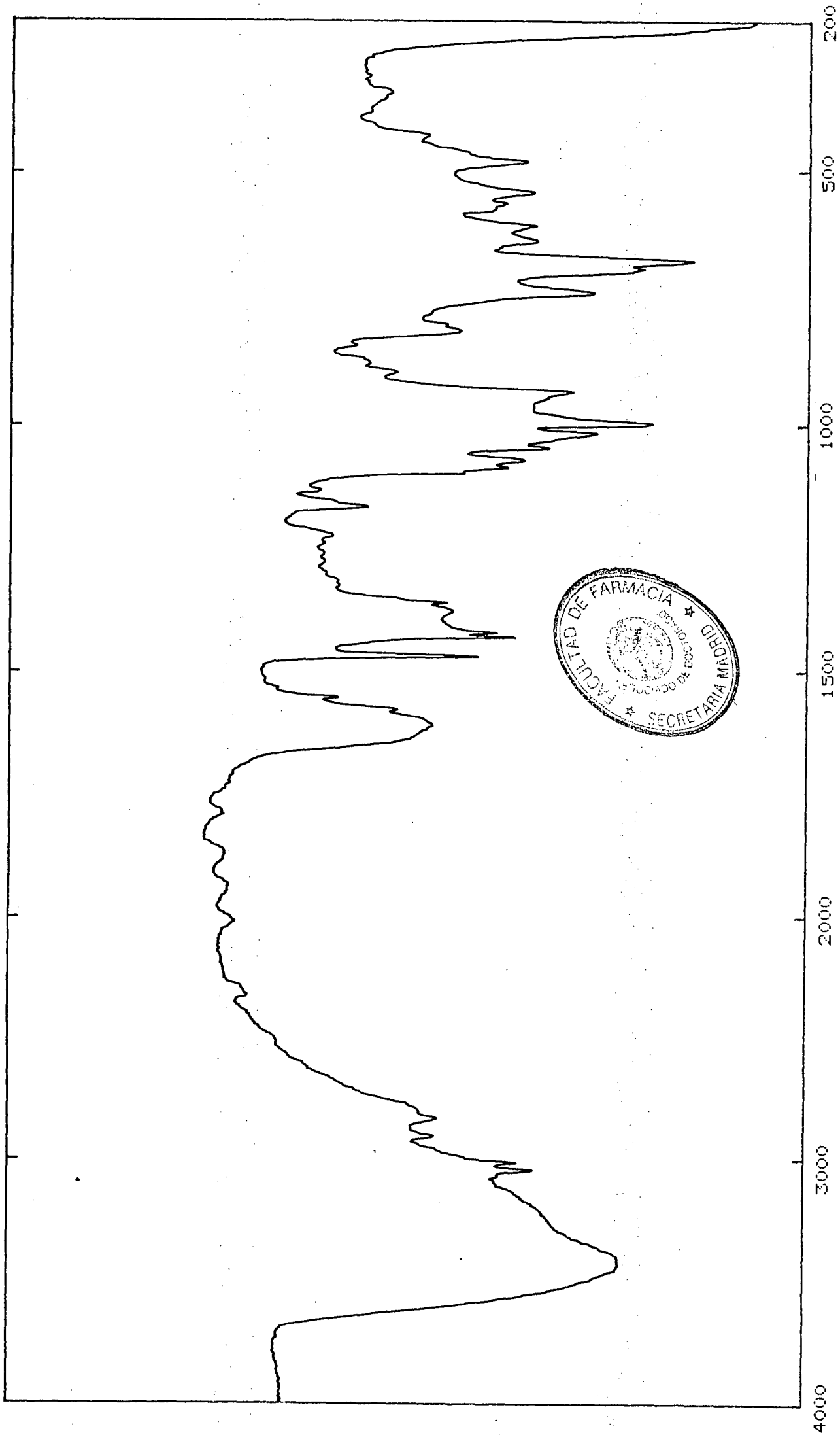


FIG. III.6.- Espectro i.r. de VO(OH)(C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
14 12 2 2

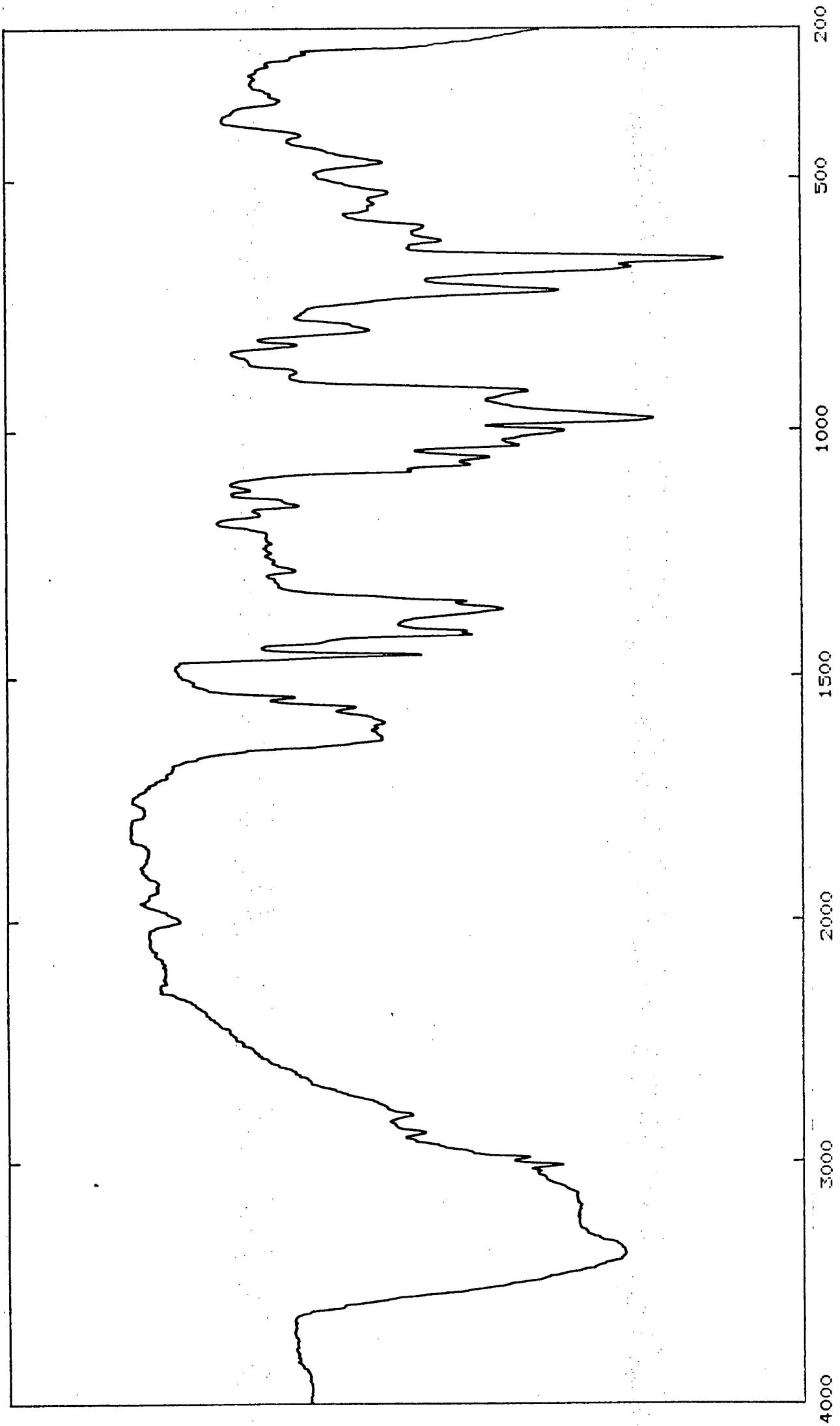


FIG. III.7.- Espectro i.r. de $\text{VOCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}
14 12 2 2

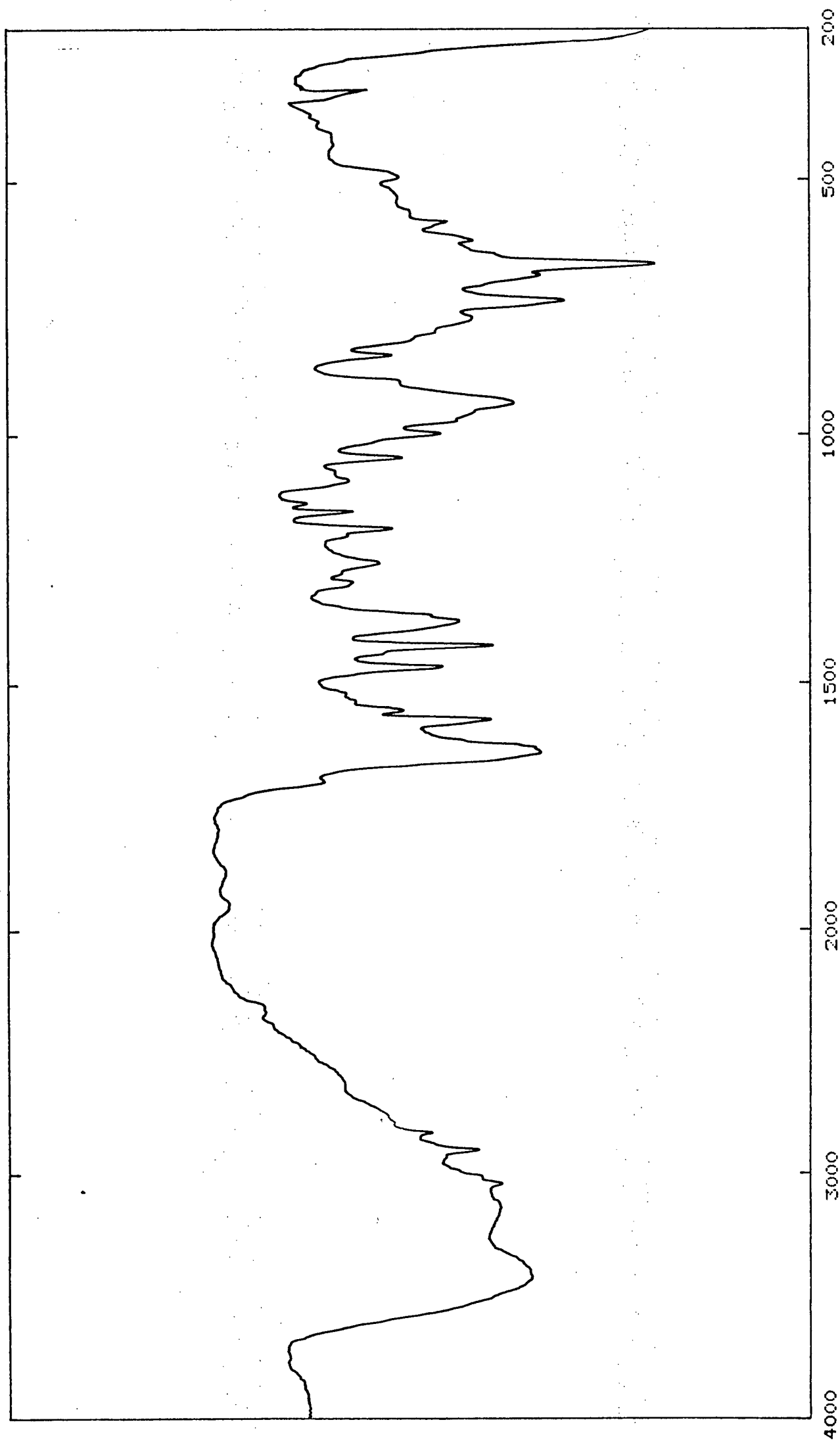


FIG. III.8.- Espectro i.r. de $\text{VO}(\text{OCH})_3$ (C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}
3 14 12 2 2

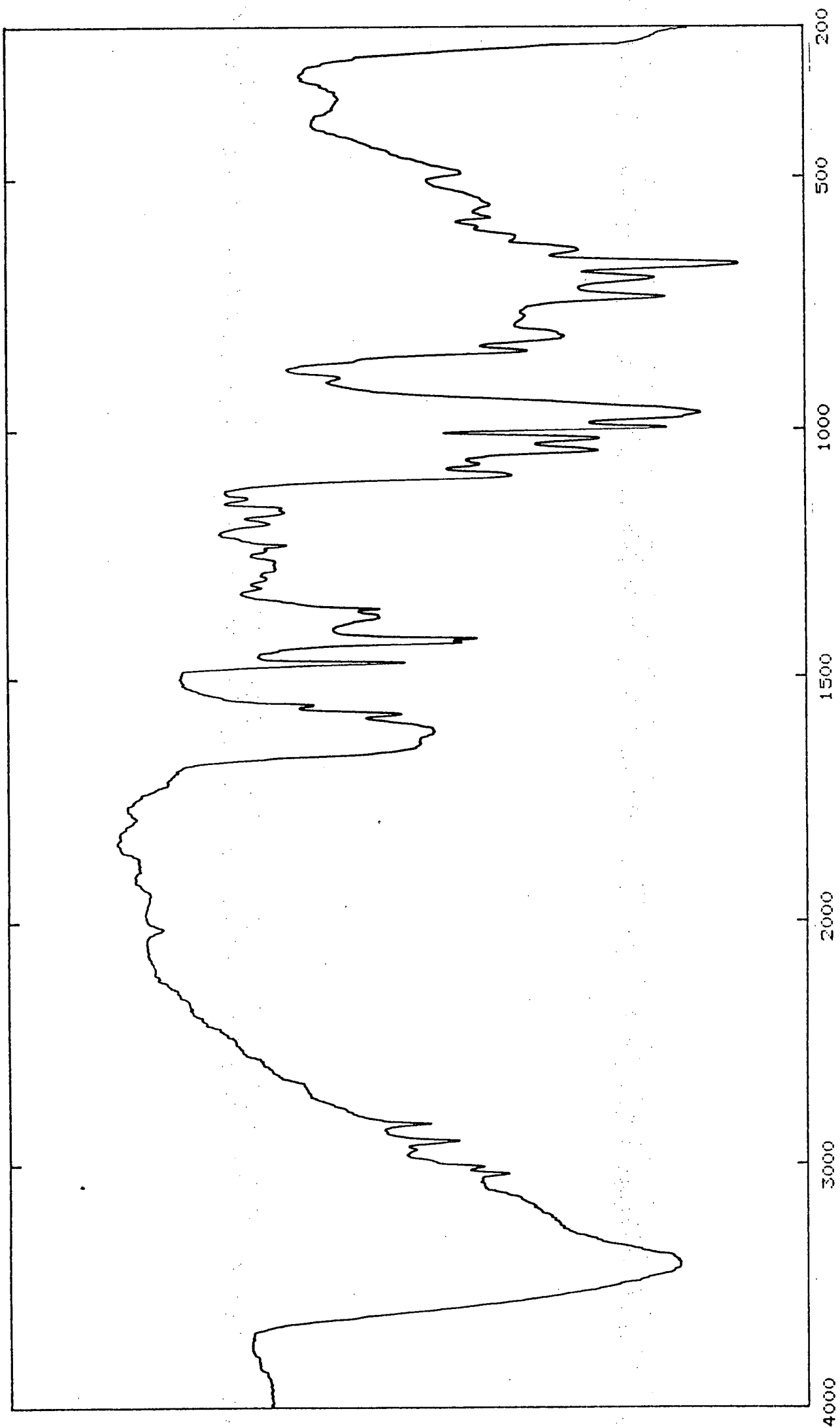


FIG. III.9.- Espectro i.r. de VO(OH)₂ (C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
2 14 12 2

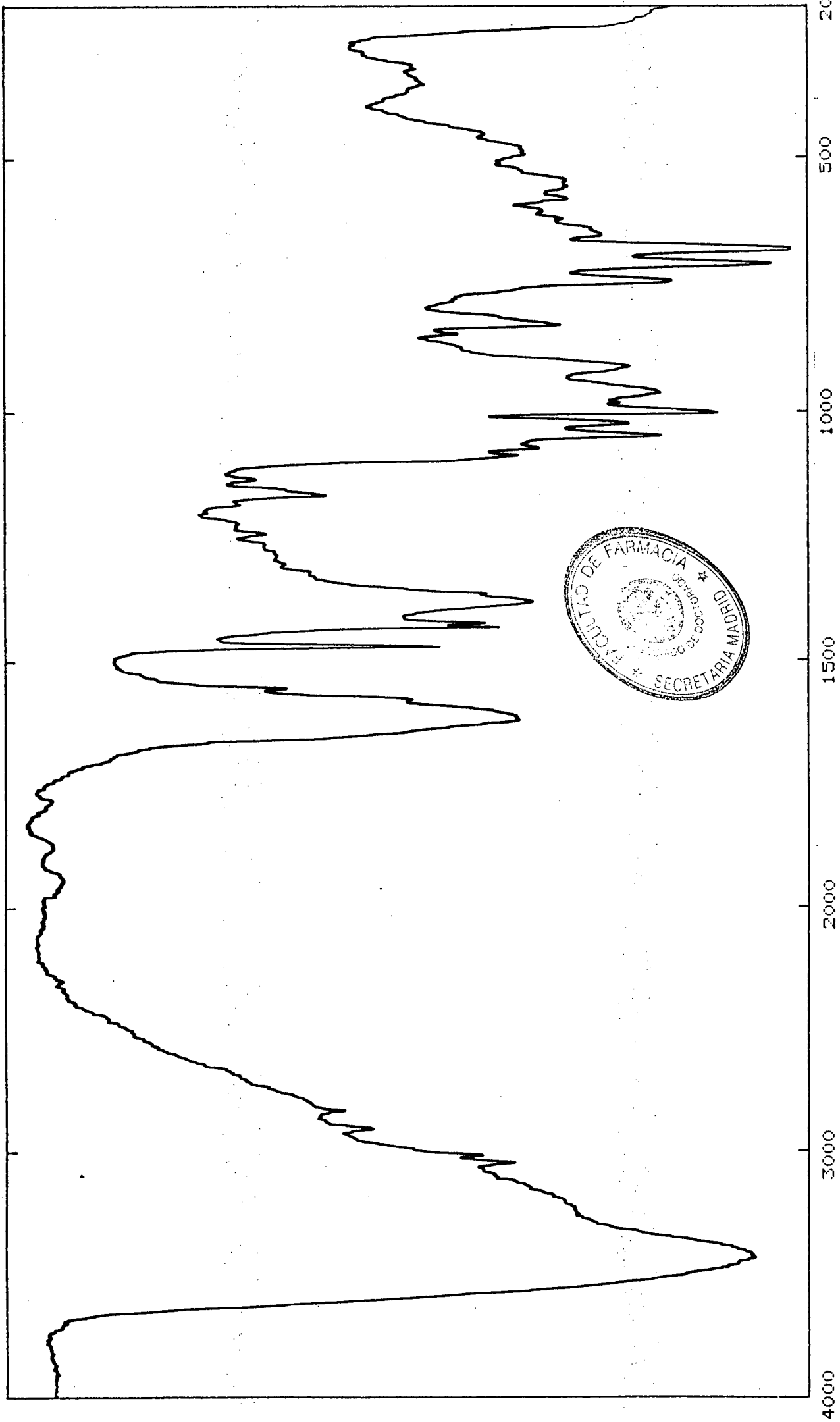


FIG.III.10.- Espectro i.r. de VO(OH)_3 (C. H. NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}
3 14 12 2

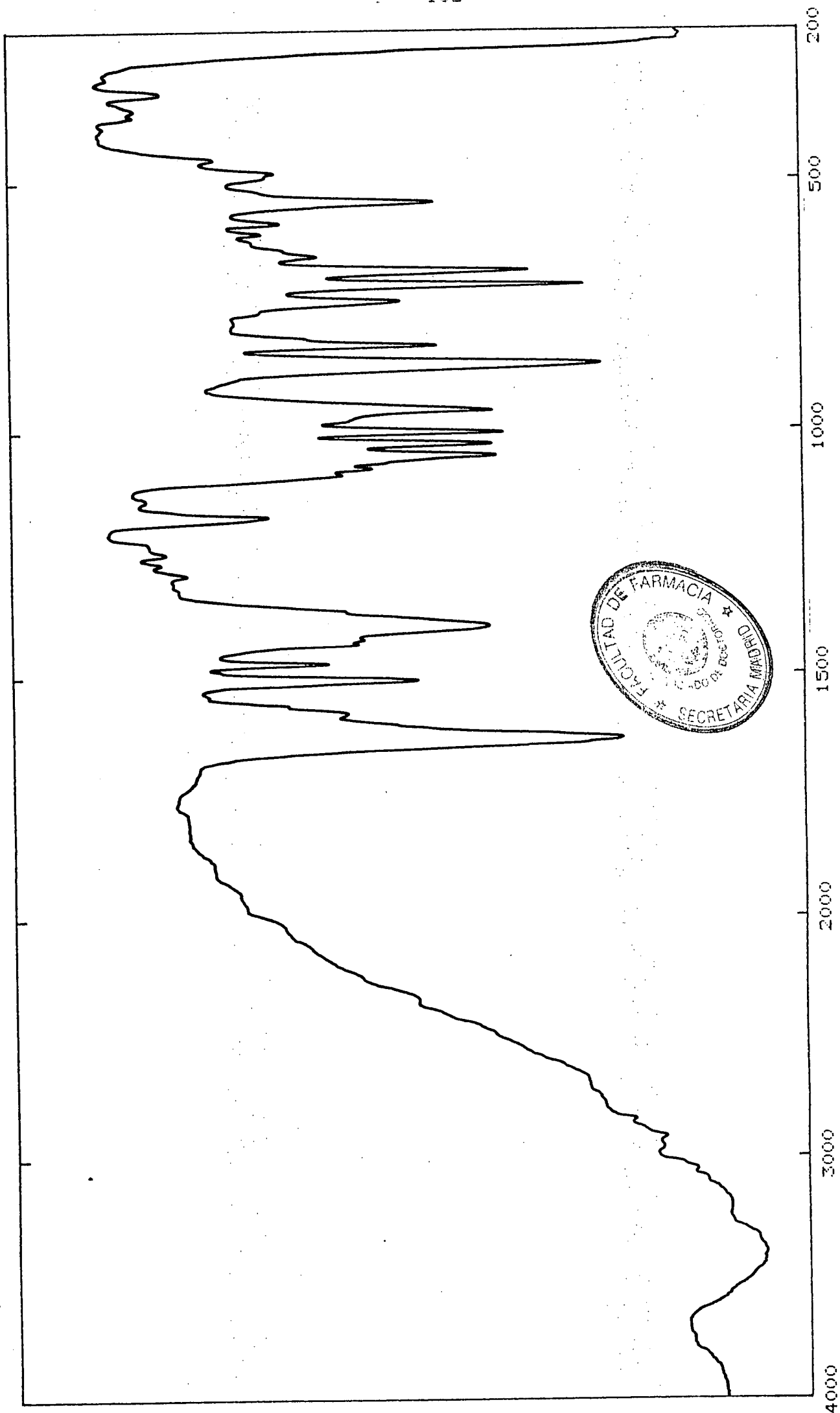


FIG. III.11.- Espectro i.r. de VO(OH) (C H NO).NC H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm

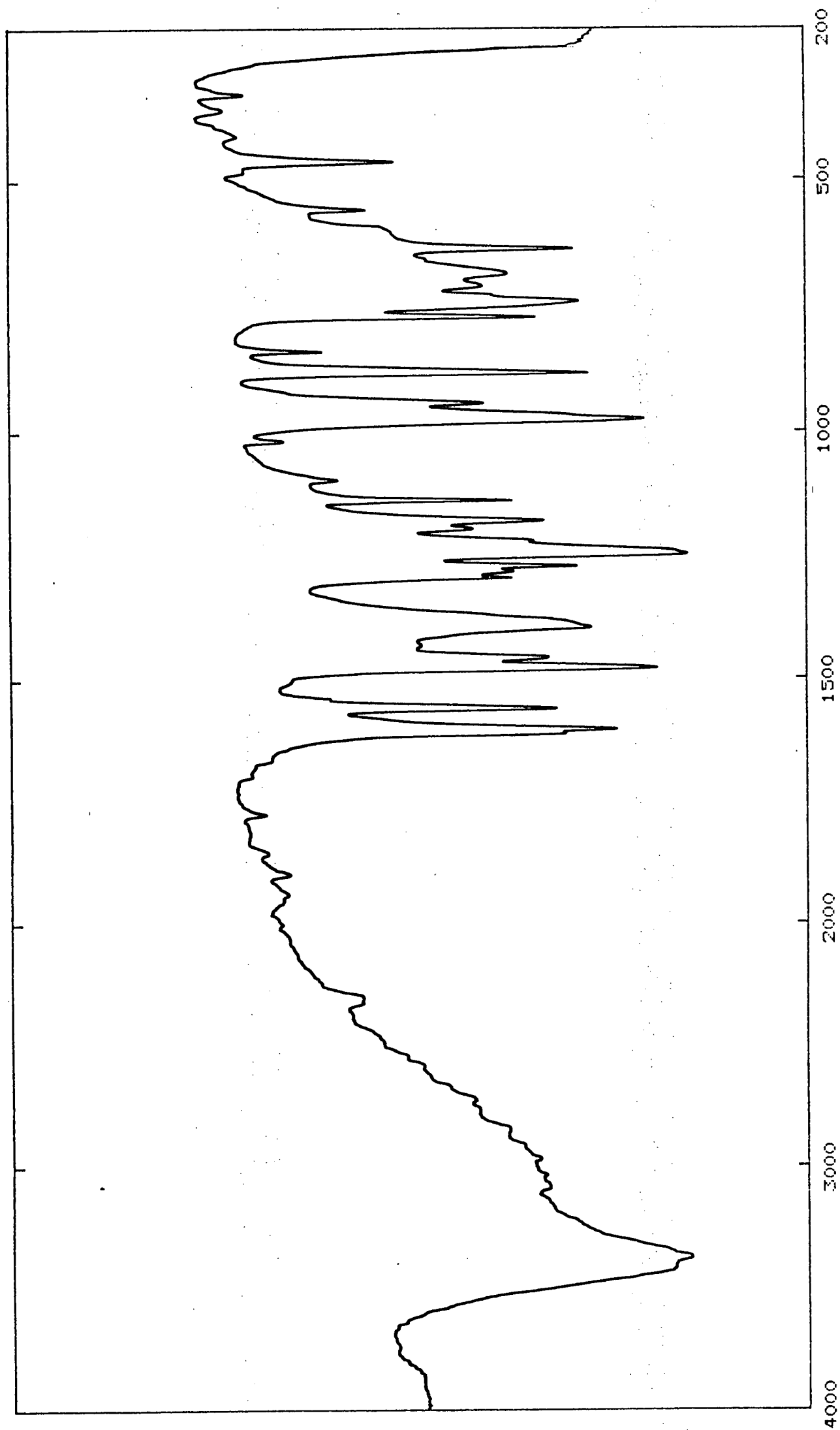


FIG. III.12.- Espectro i.r. de C₇H₇NO entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹

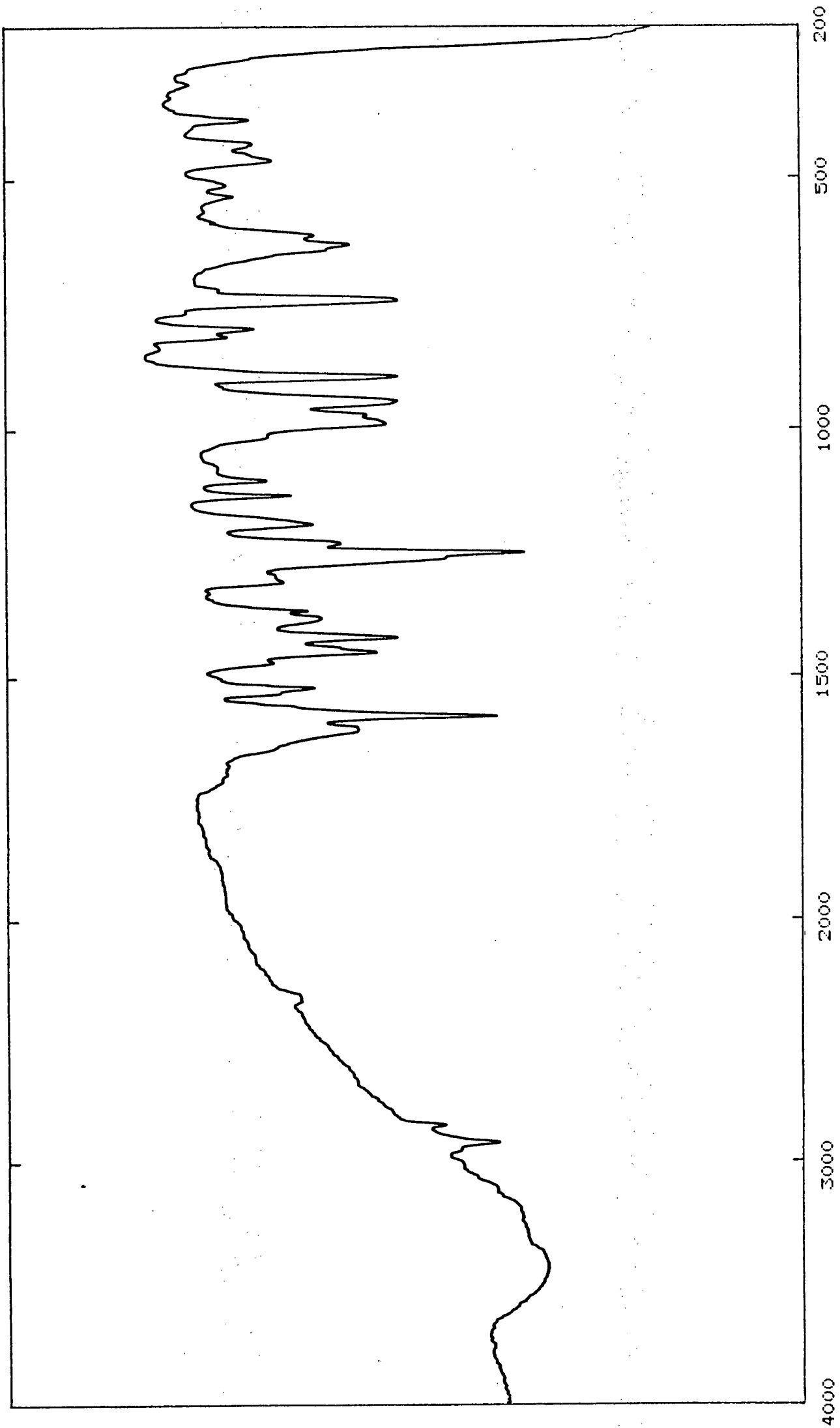


FIG. III.13.- Espectro i.r. de VO(C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}
7 6 2 2

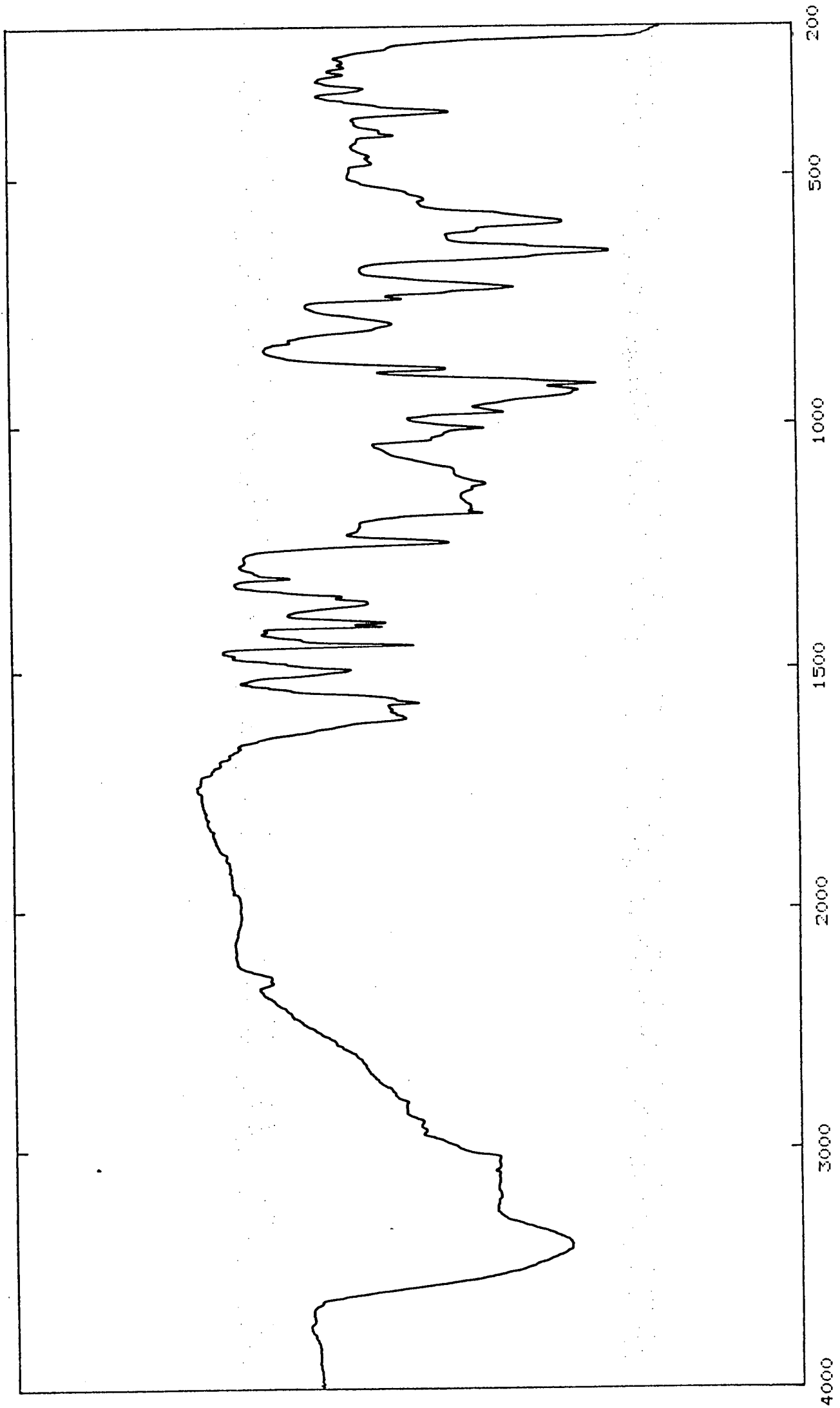


FIG. III.14.- Espectro i.r. de VO(CH₃NO)₂.NC.H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
7 6 2 2 5 5

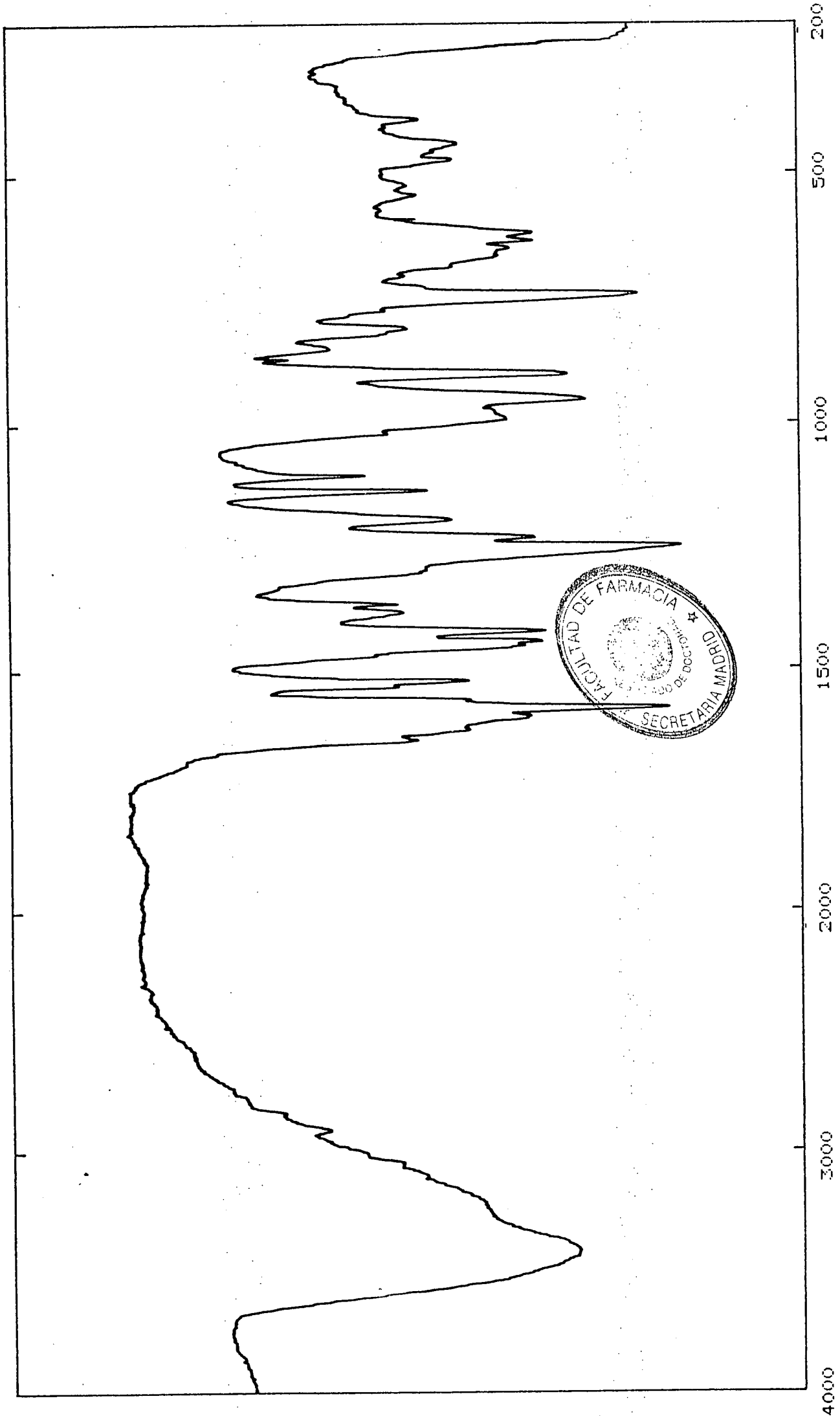


FIG. III.15.- Espectro i.r. de VO(OH) (C.H.N.O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
7 6 2 2

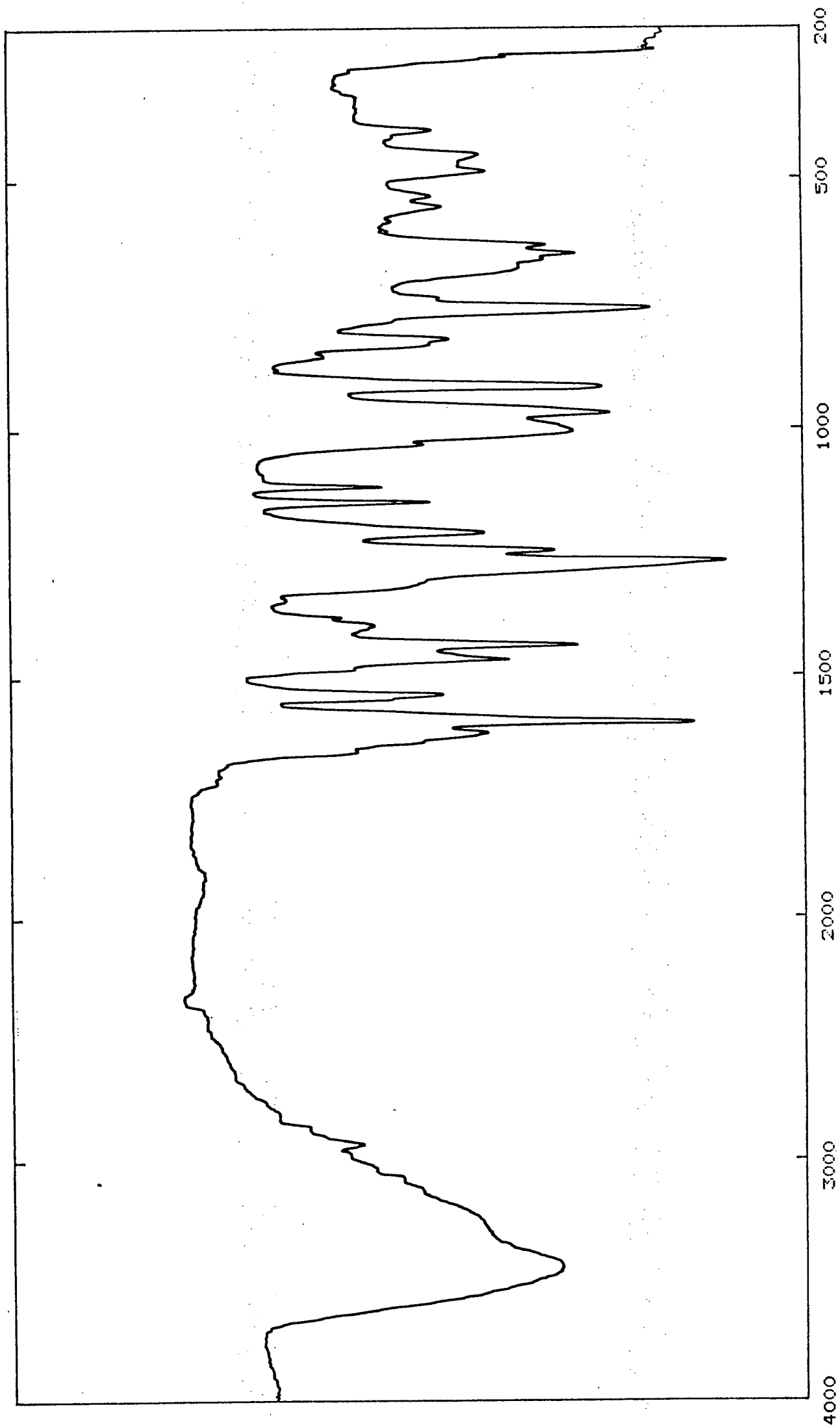


FIG. III.16.- Espectro i.r. de VDCI (C₆H₁₀) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹

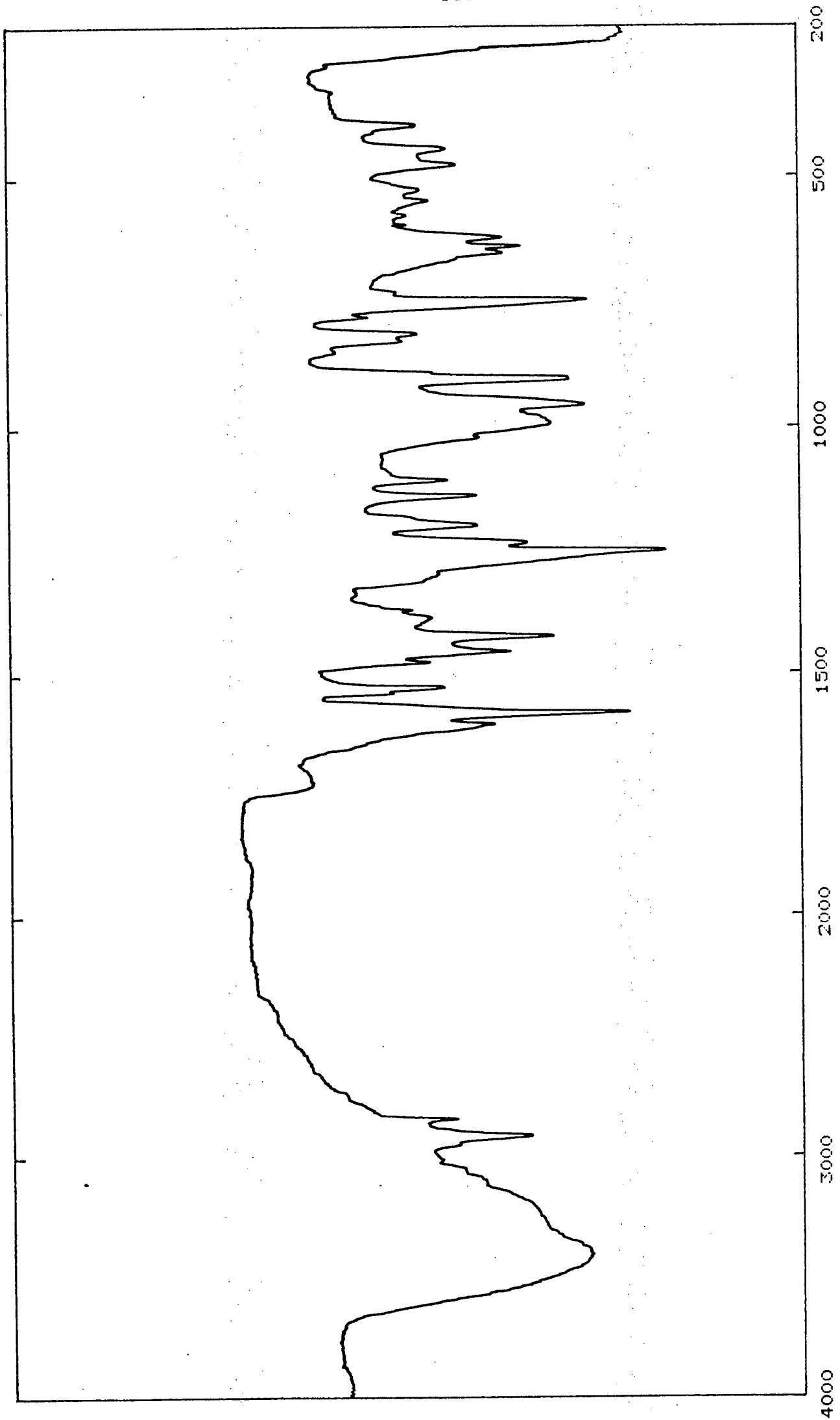


FIG. III.17.- Espectro i.r. de VO(OCH)₃ (C H N O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
3 7 6 2 2

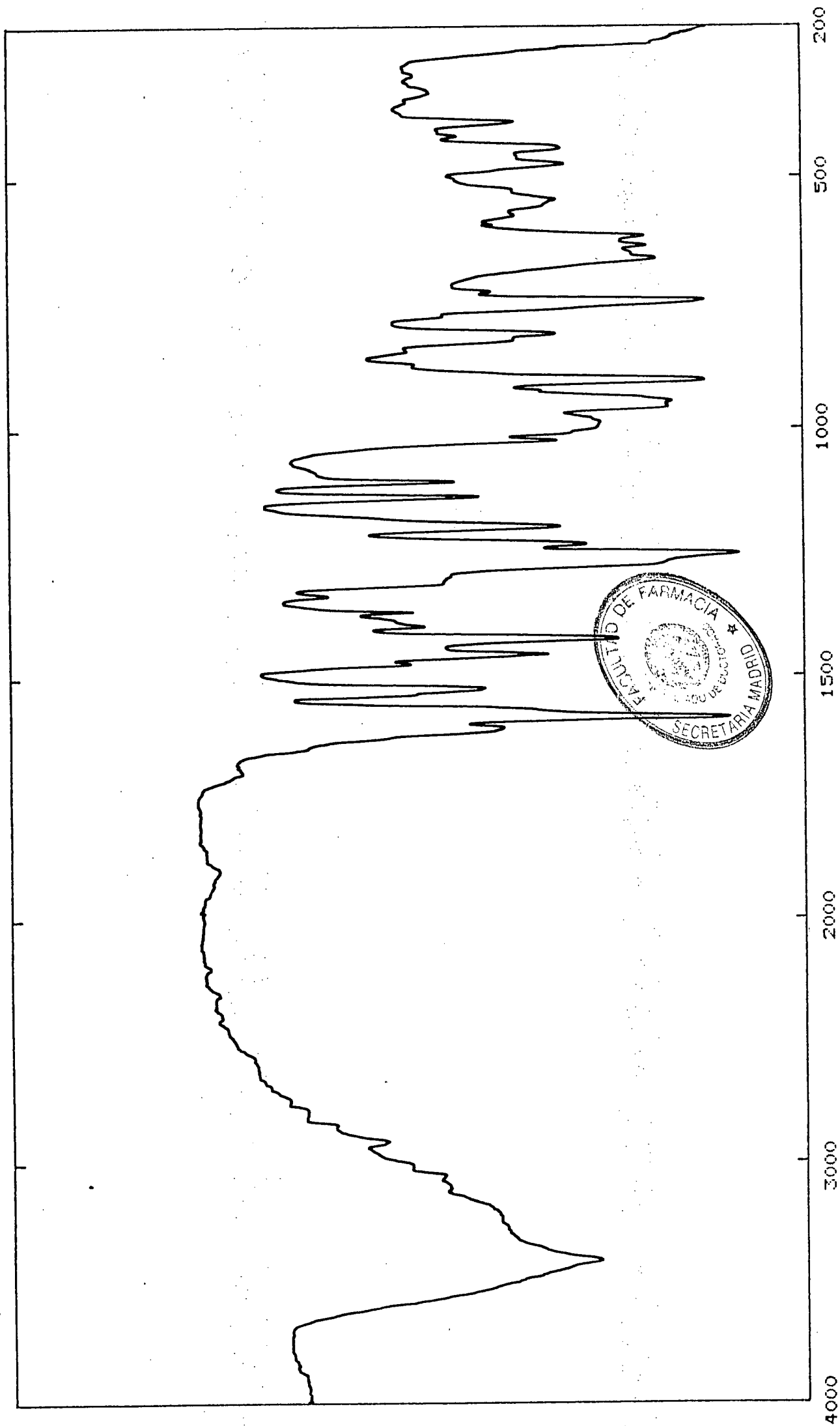


FIG. III.18.- Espectro i.r. de VO(OH) (C.H.N.O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
2 7 6 2

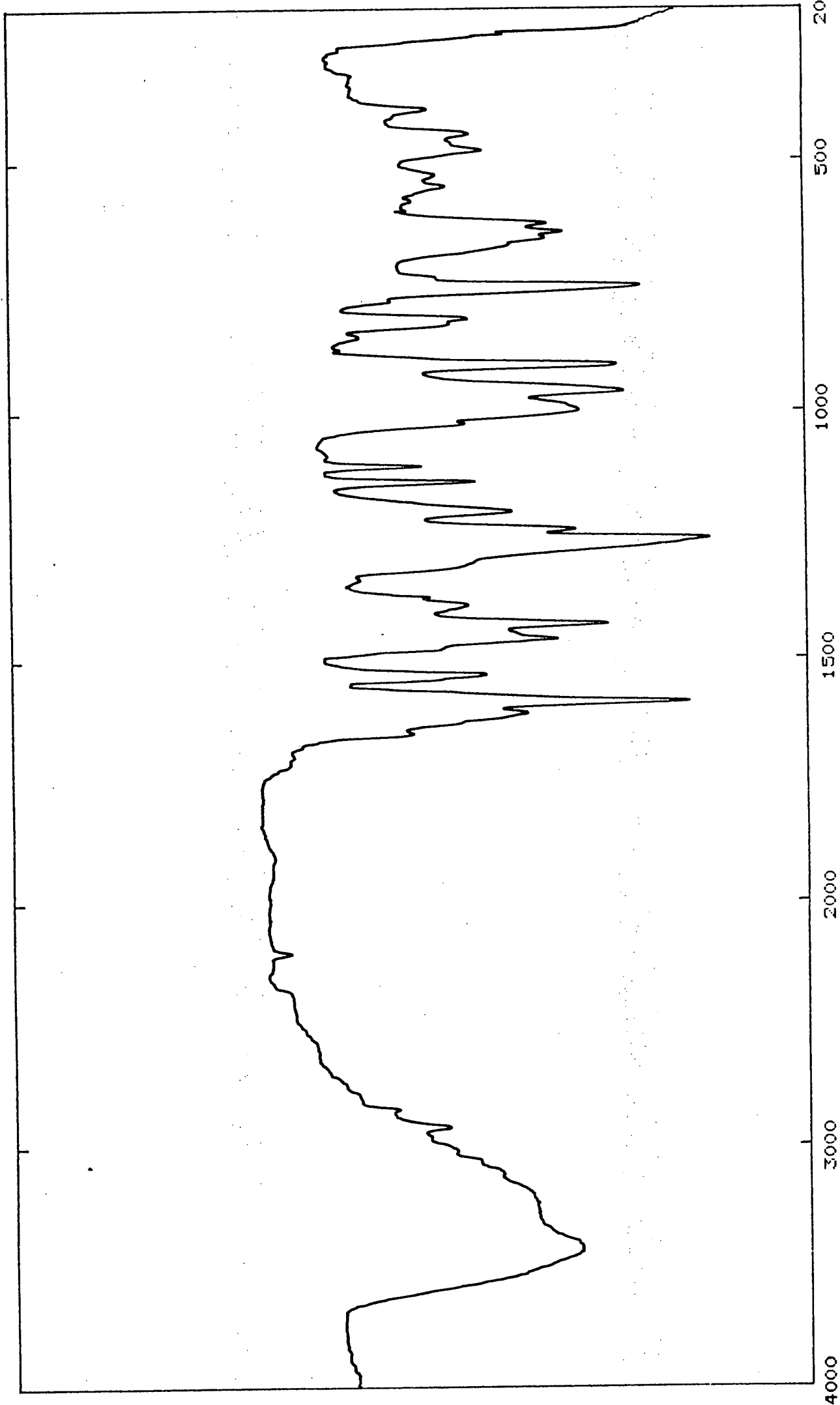


FIG. III.19.- Espectro i.r. de V O (OH) Cl (C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
2 2 2 2 7 6 2 2

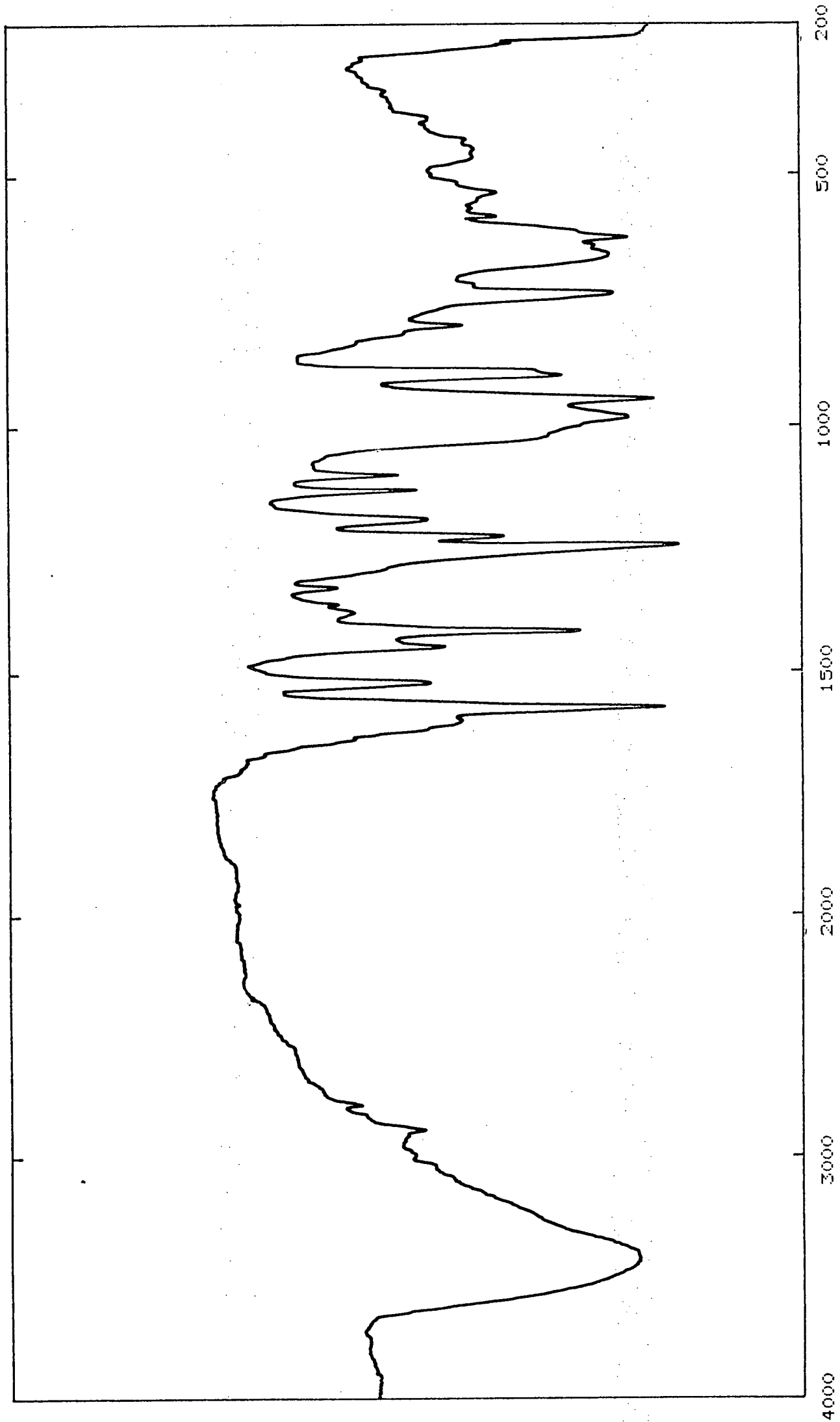


FIG. III.20.- Espectro i.r. de VO(OH)(OCH)₃(CH₃)₂ entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹

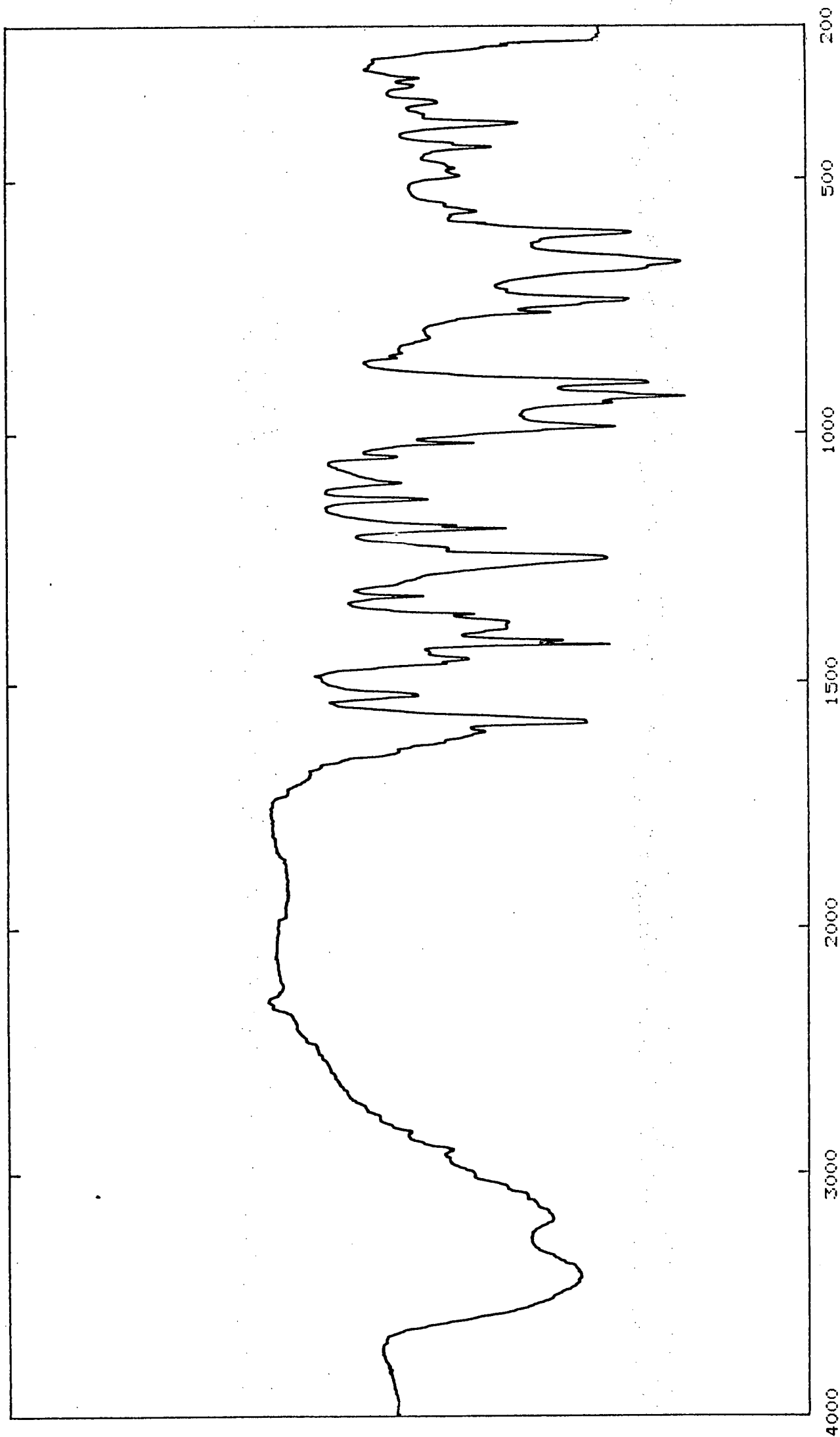


FIG. III.21.- Espectro i.r. de VO(OH)₂ (C.H.N.O). NC H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
2 7 6 2 5 5

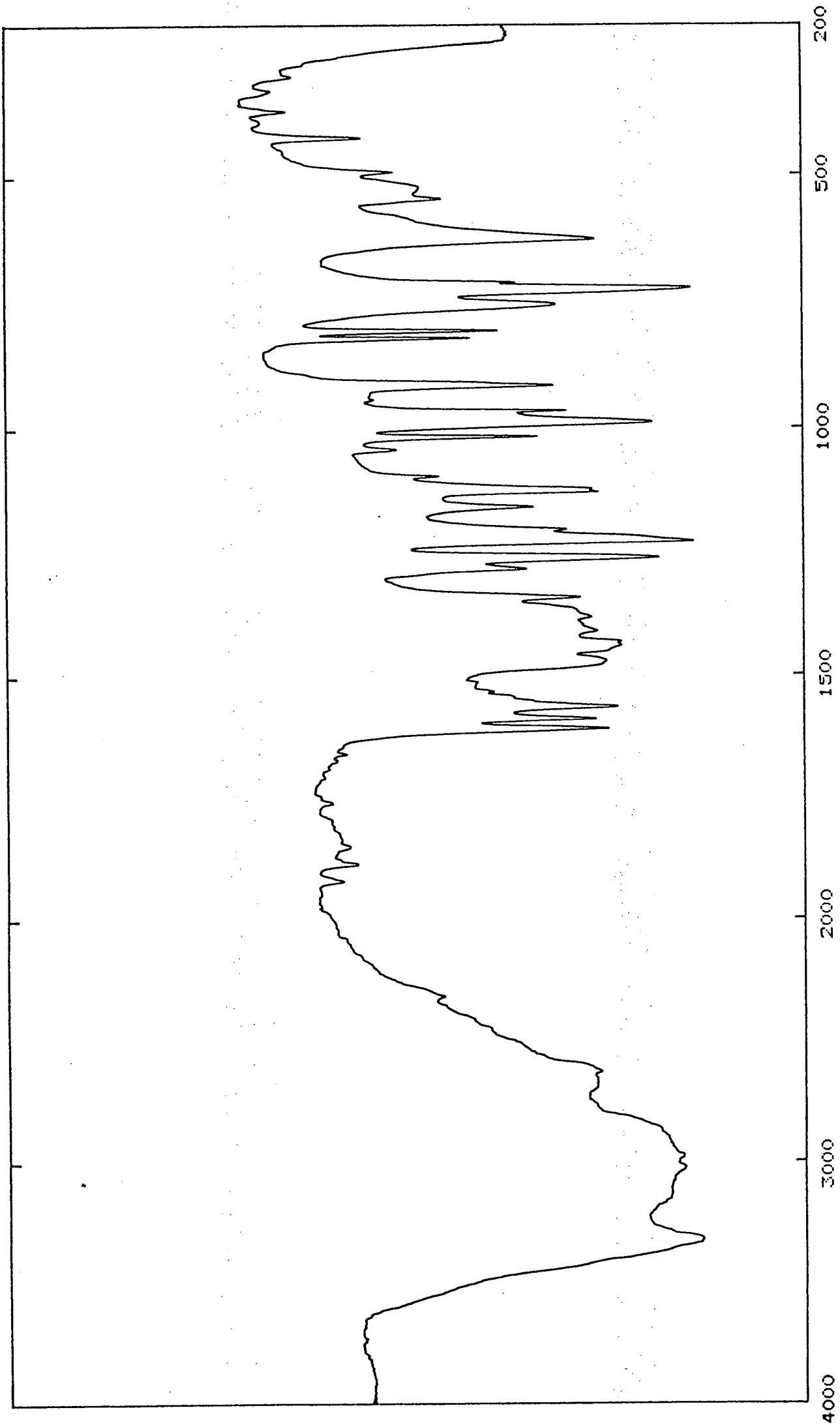


FIG. III.22.- Espectro i.r. de C H NO entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
8 9 2

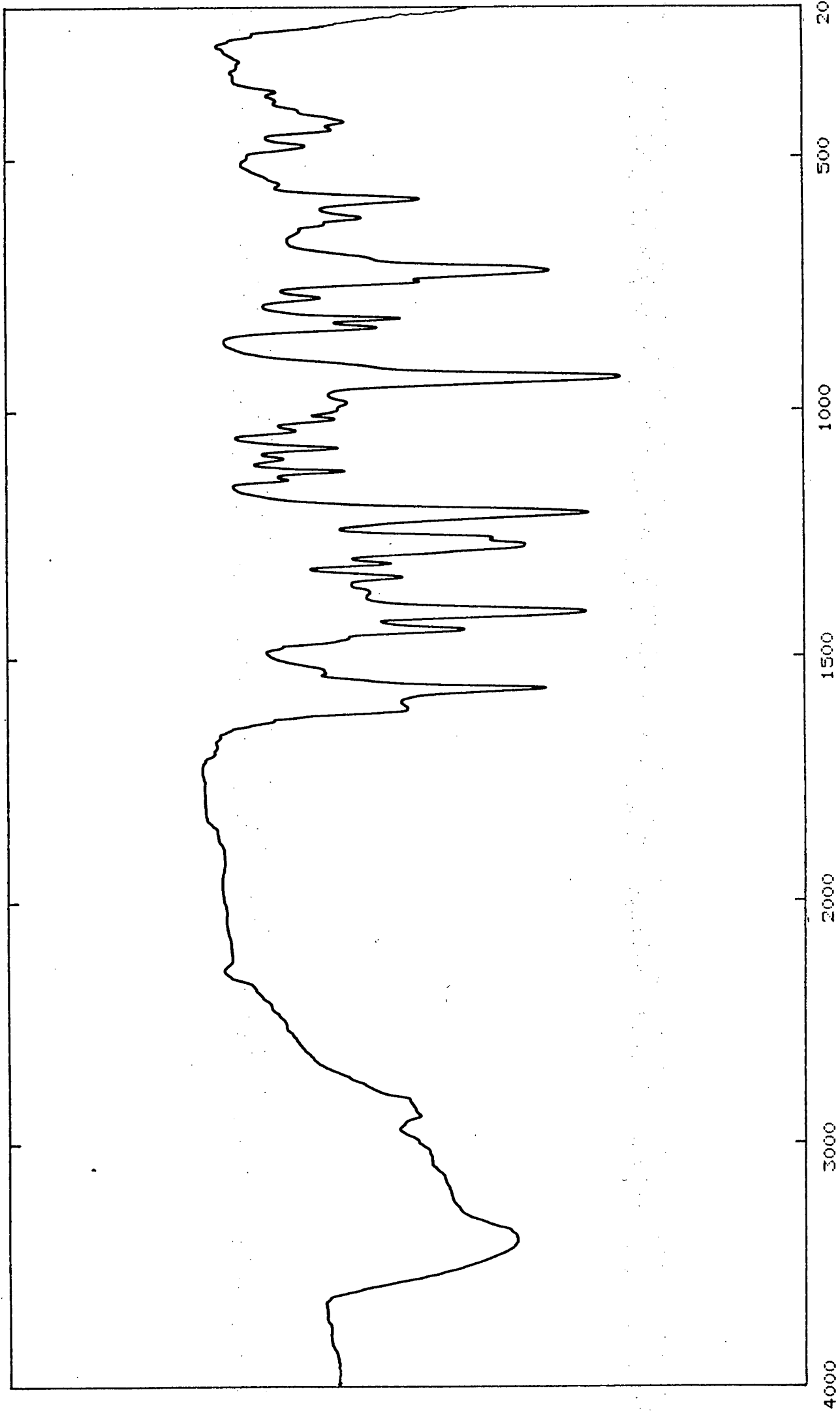


FIG. III.23.- Espectro i.r. de $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2$ entre los valores de número de ondas $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$
8 8 2 2

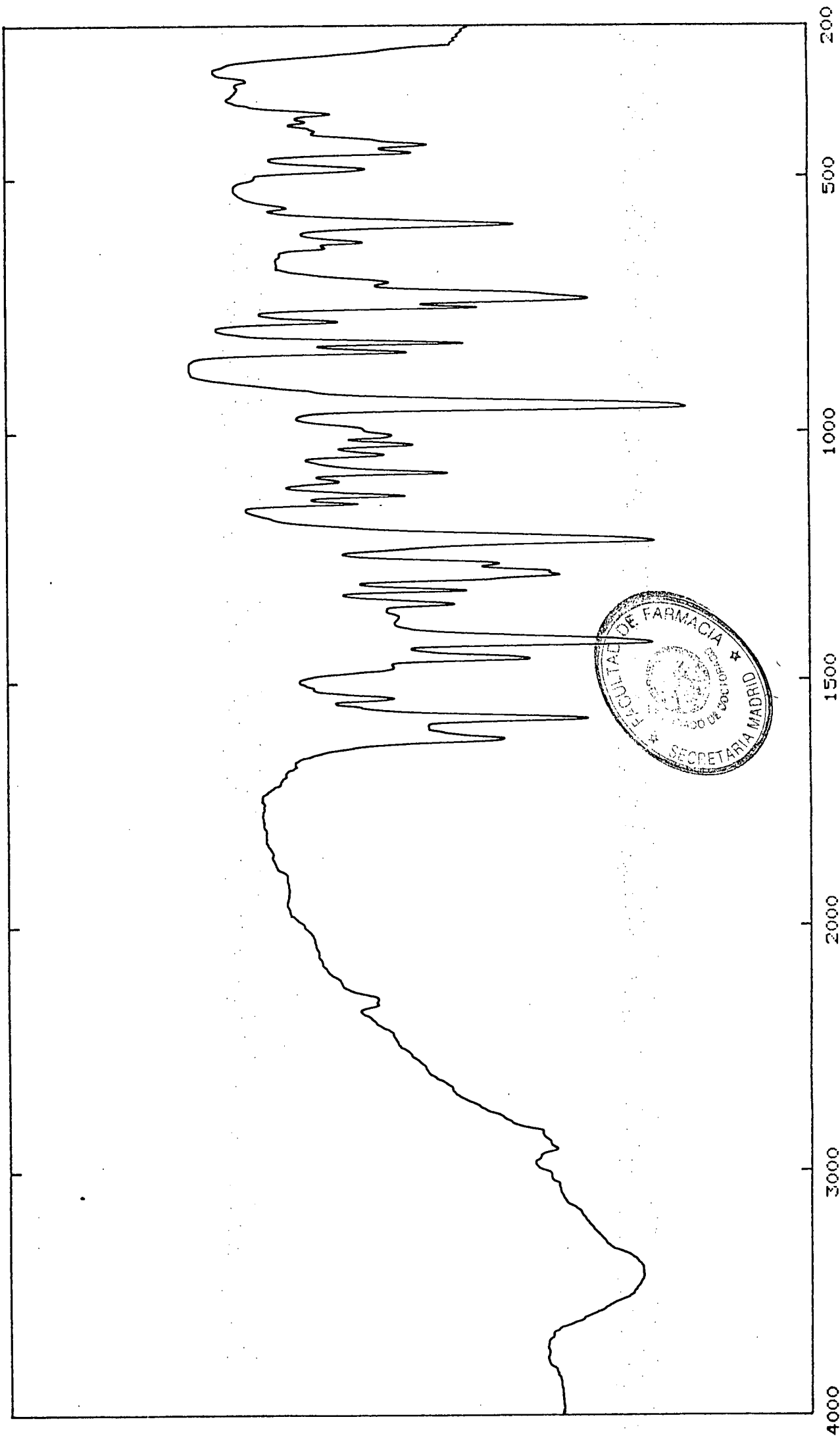


FIG. III.24.- Espectro i.r. de VO(C H NO) . NC H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
8 8 2 2 5 5

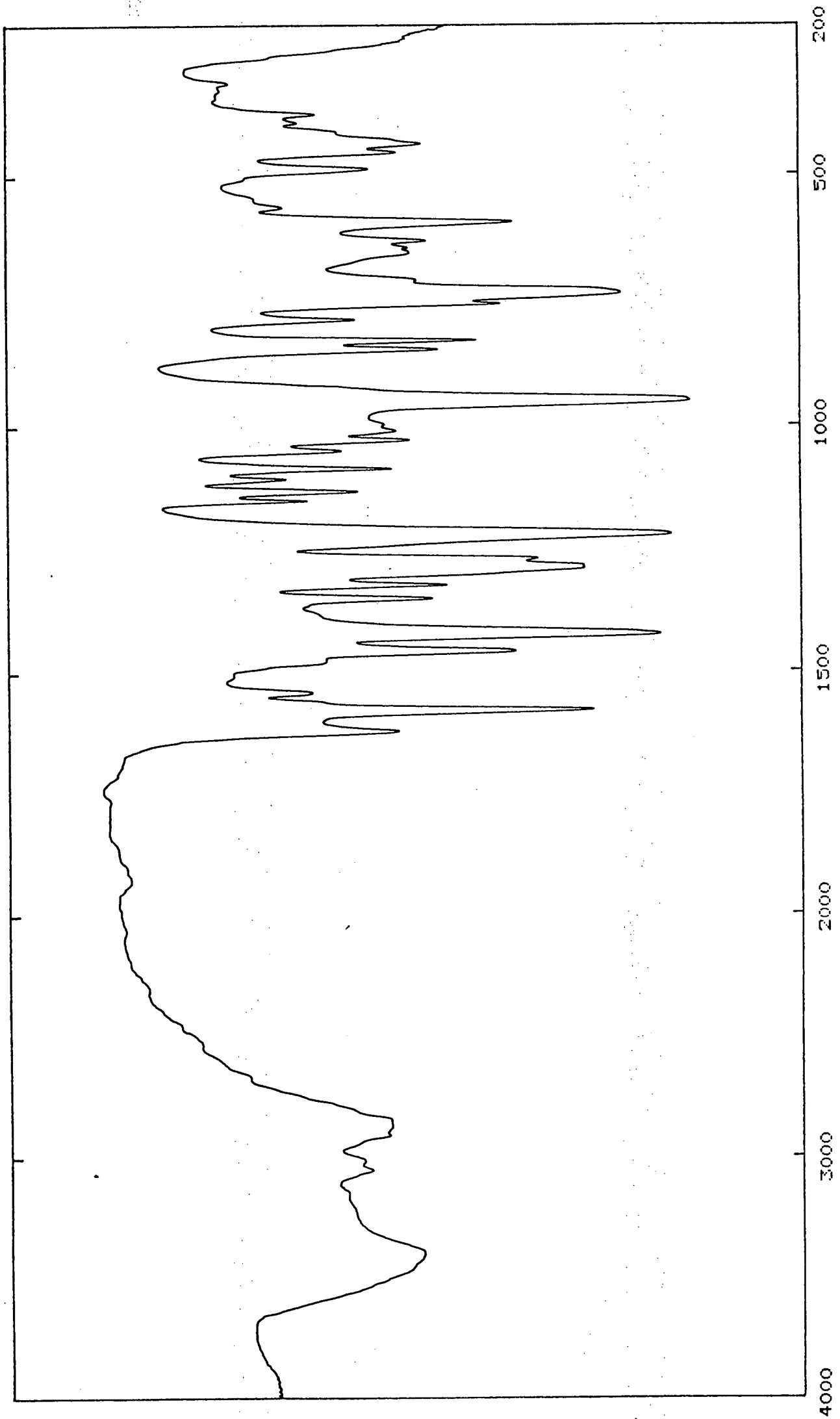


FIG. III.25.- Espectro i.r. de $\text{VO(OH)} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}

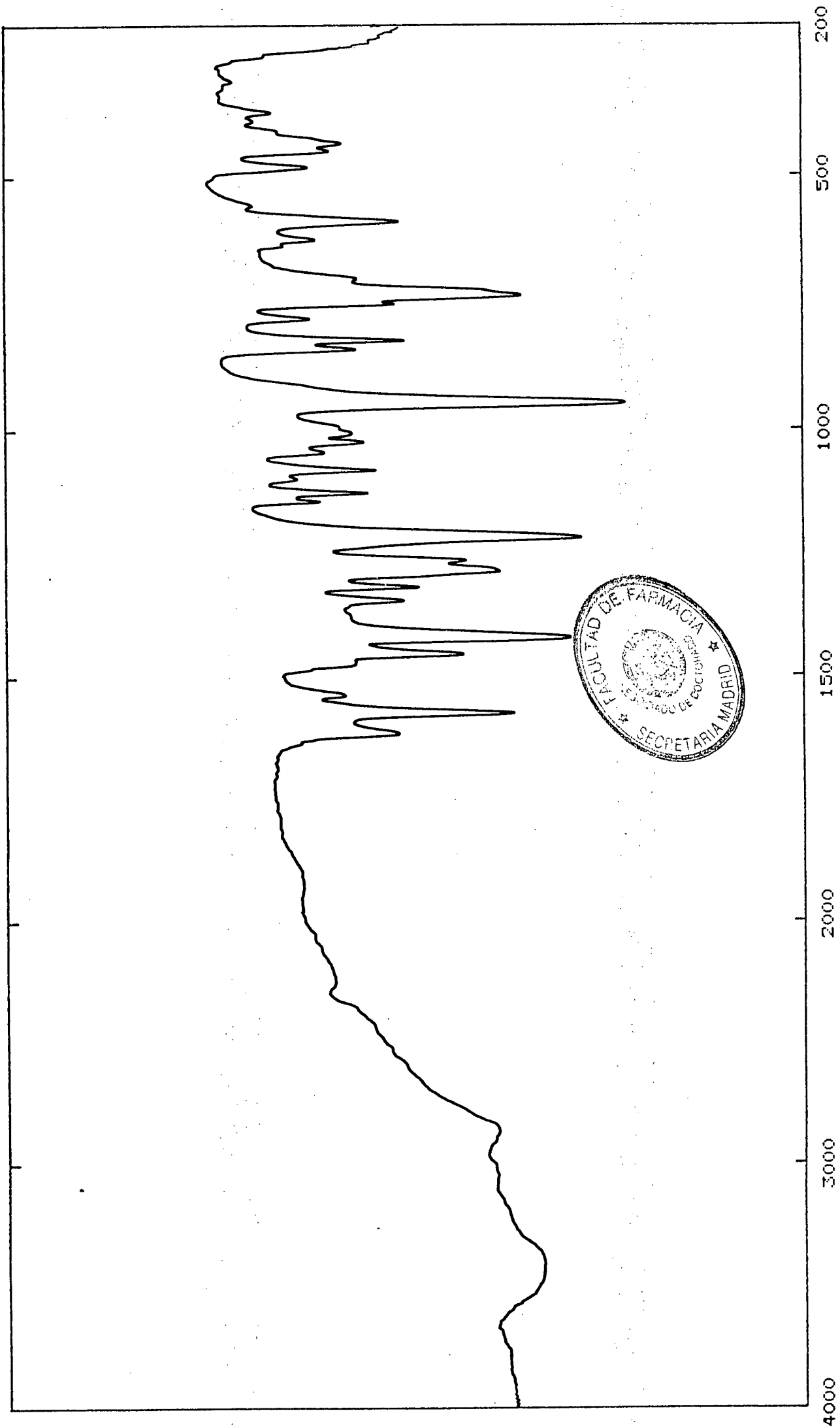


FIG. III.26.- Espectro i.r. de VCl₃(C H ND) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
8 8 2 2

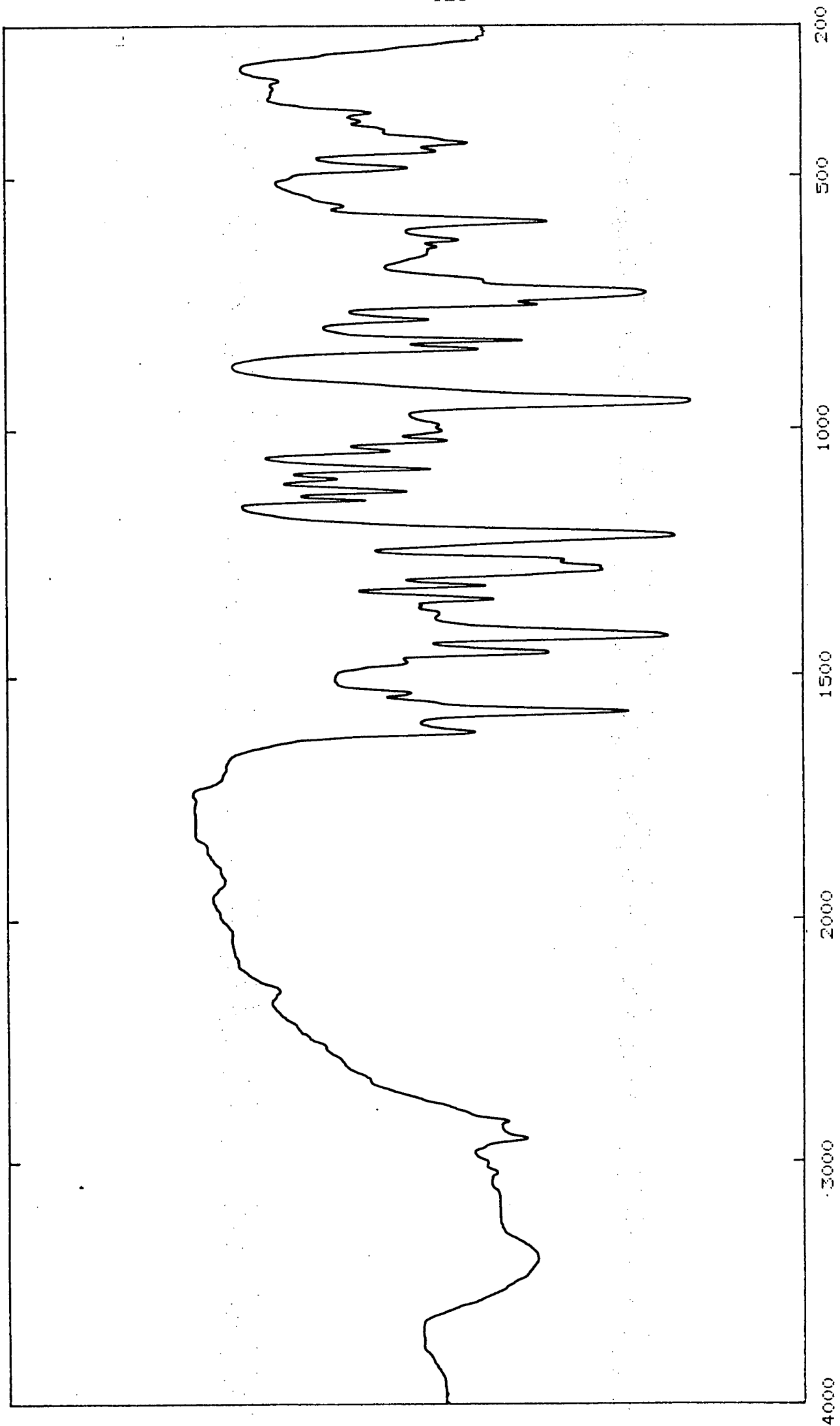


FIG. III.27. - Espectro i.r. de VO(OCH)_3 (C H N O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}
3 8 8 2 2

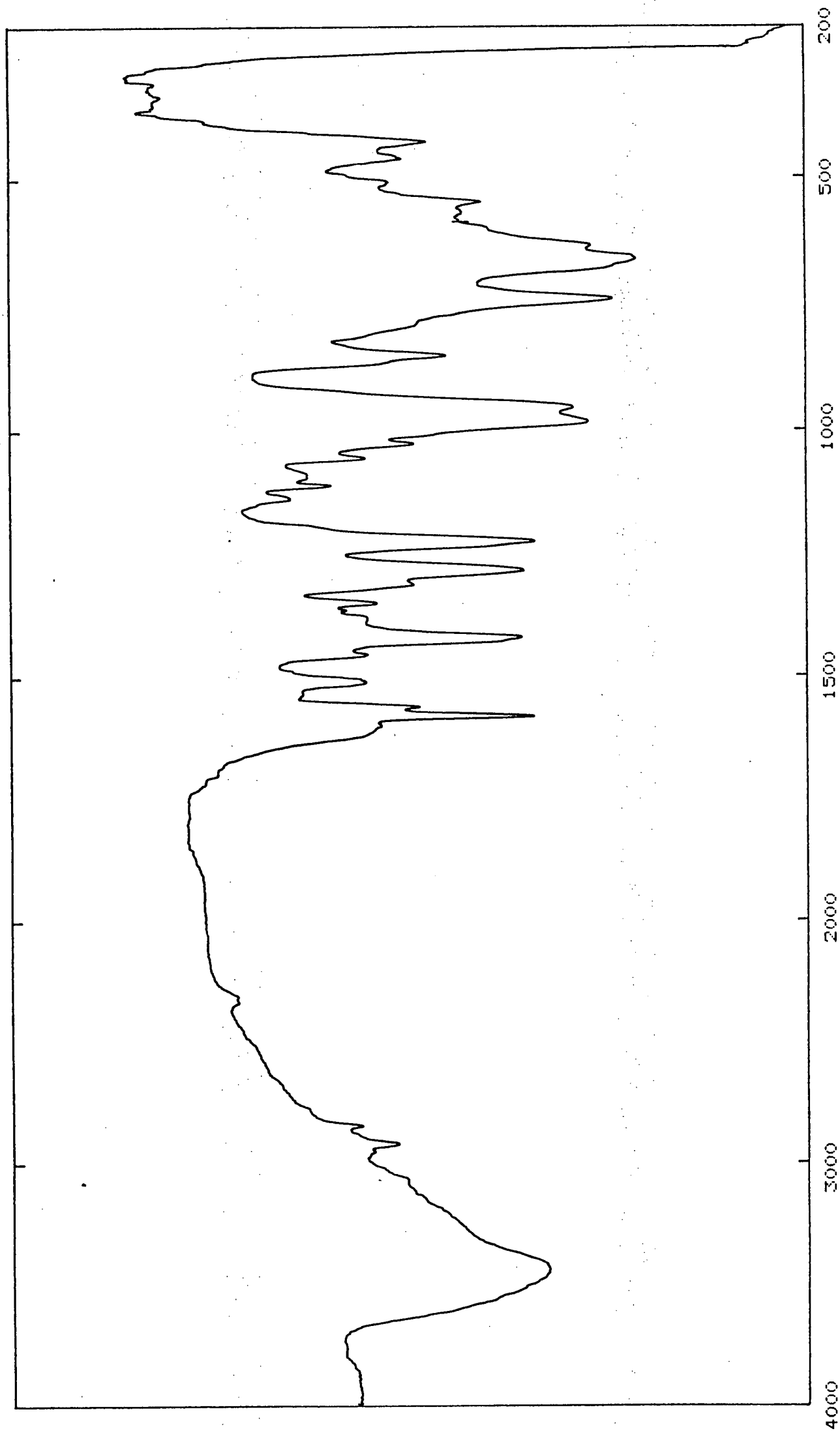


FIG. III.28.- Espectro i.r. de VDC1 (C₂H₄NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹

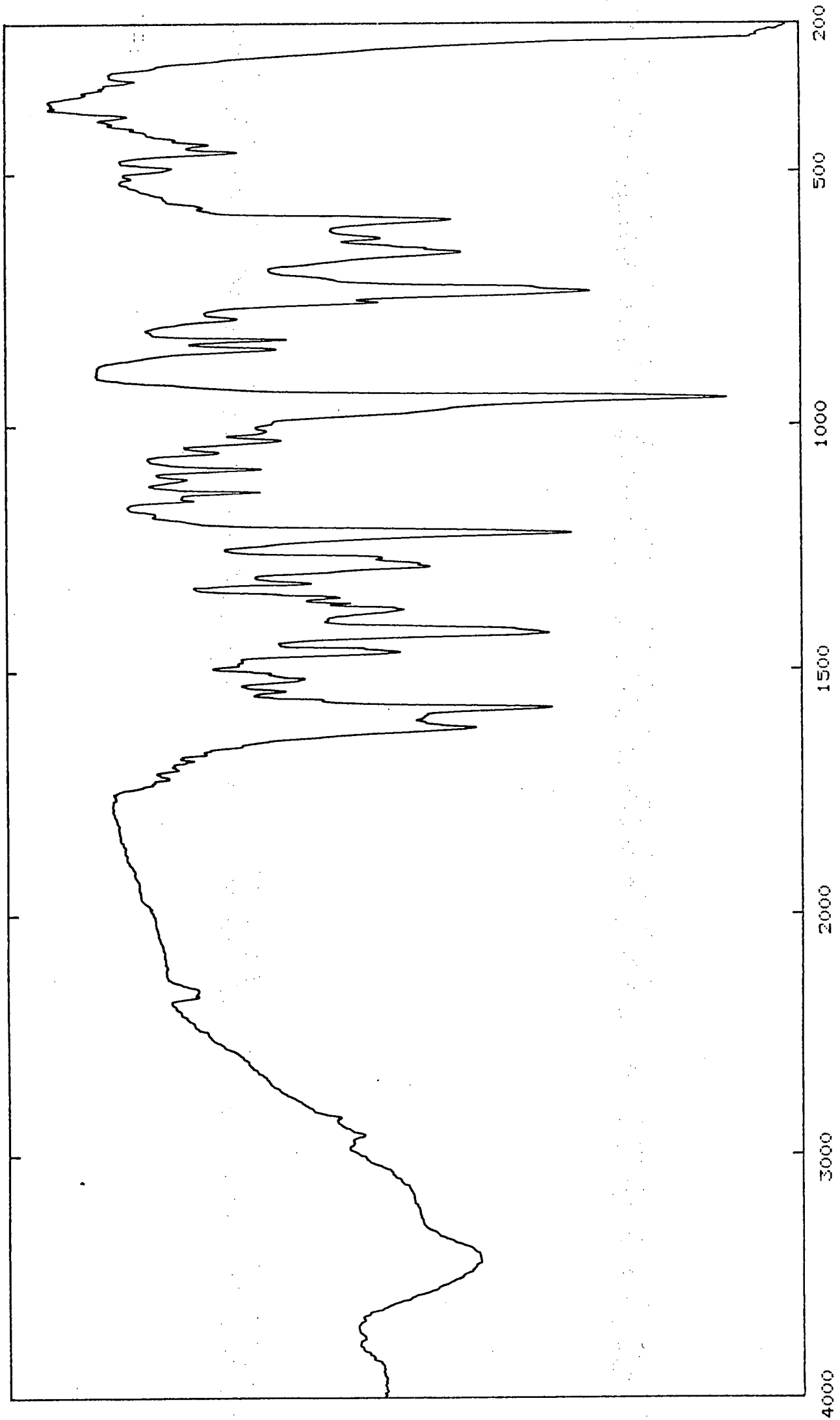


FIG. III.29.- Espectro i.r. de $\text{VO(OH)(OCH}_3\text{)}_3 \cdot 8.62$ entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}

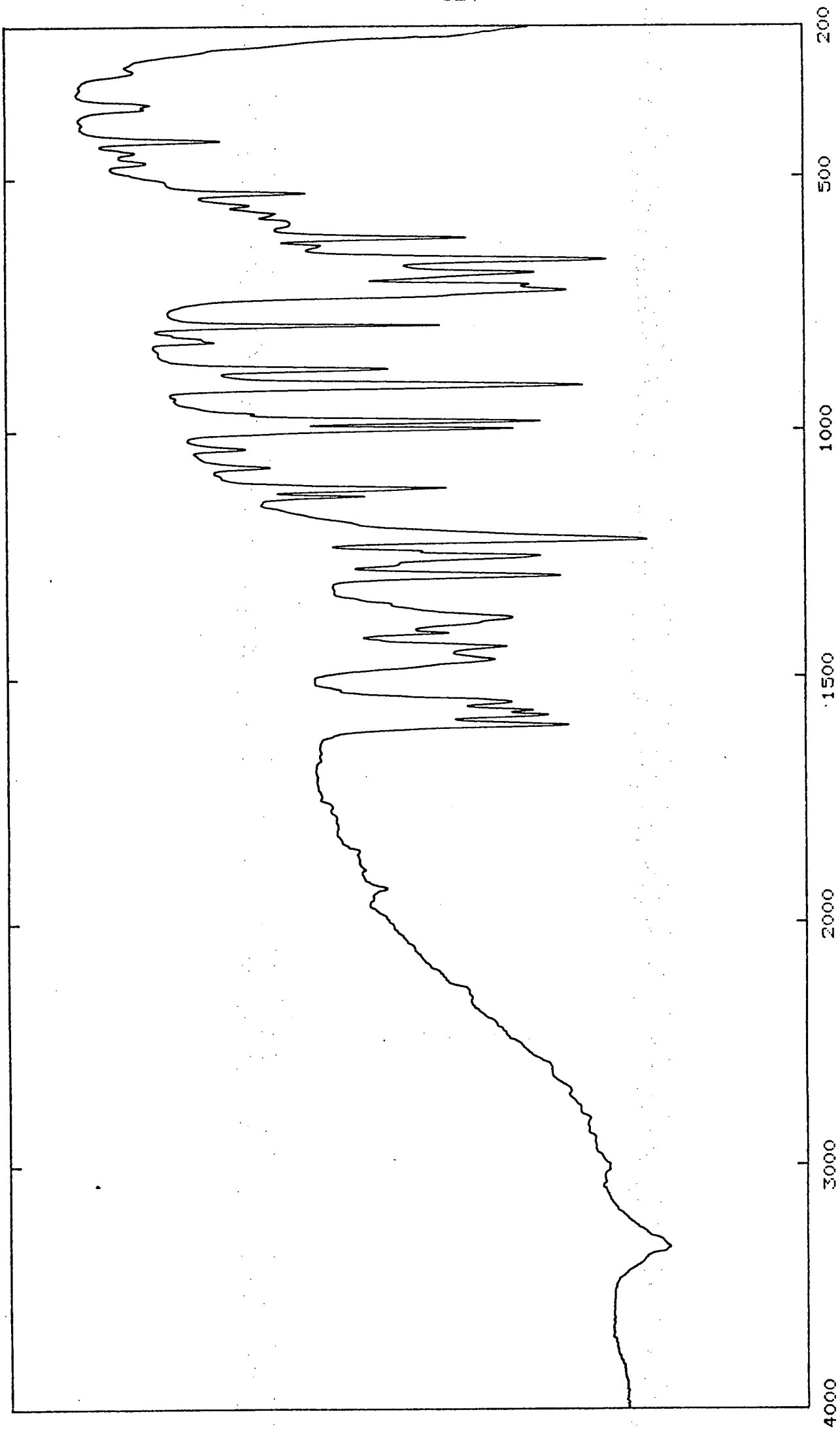


FIG. III.30.- Espectro i.r. de C₁₃H₁₁NO entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
13 11 2

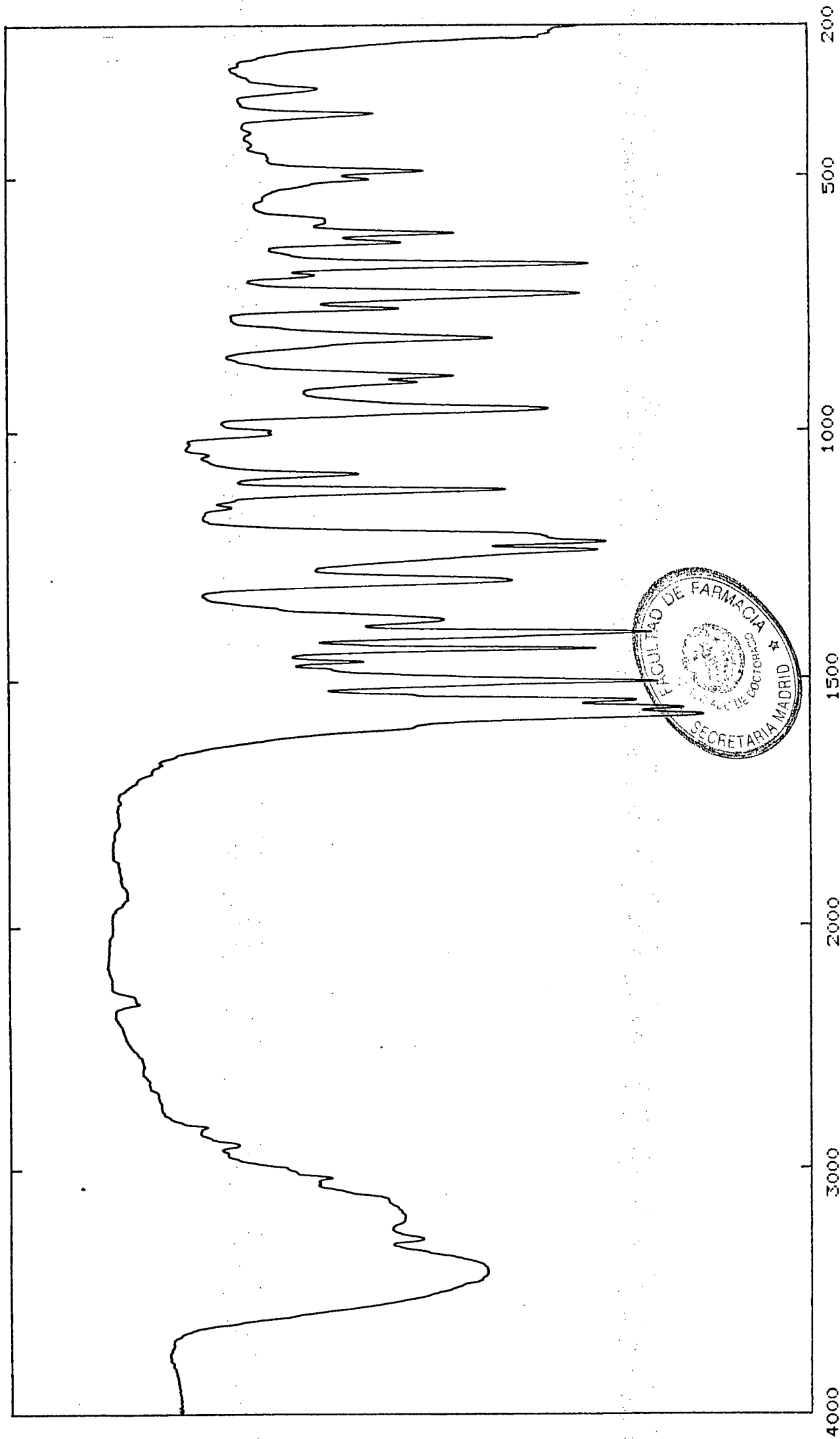


FIG. III.31.- Espectro i.r. de VO(C H ND) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
13 10 2 2

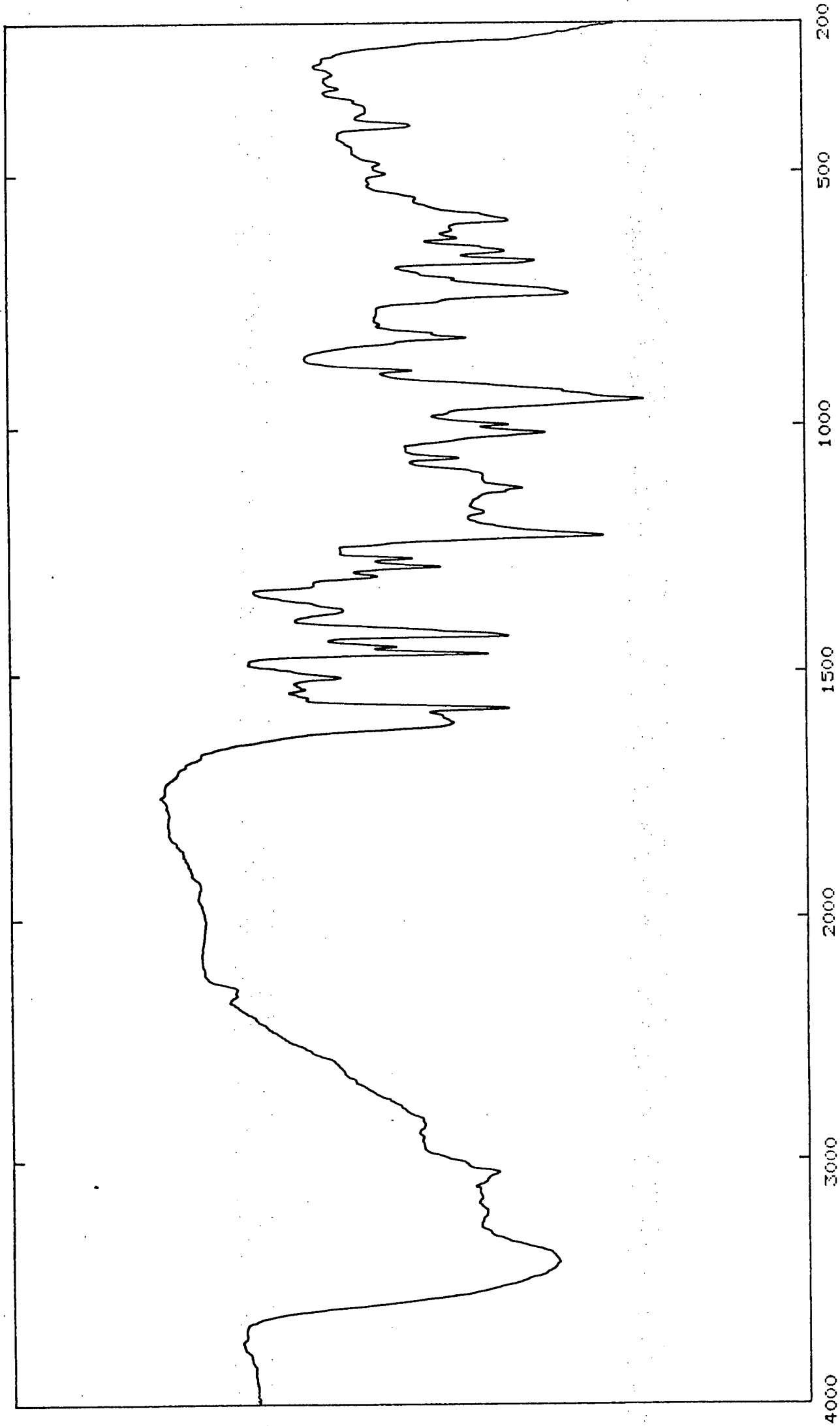


FIG. III.32.- Espectro i.r. de VO(C H NO).NC H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
13 10 2 2 5 5

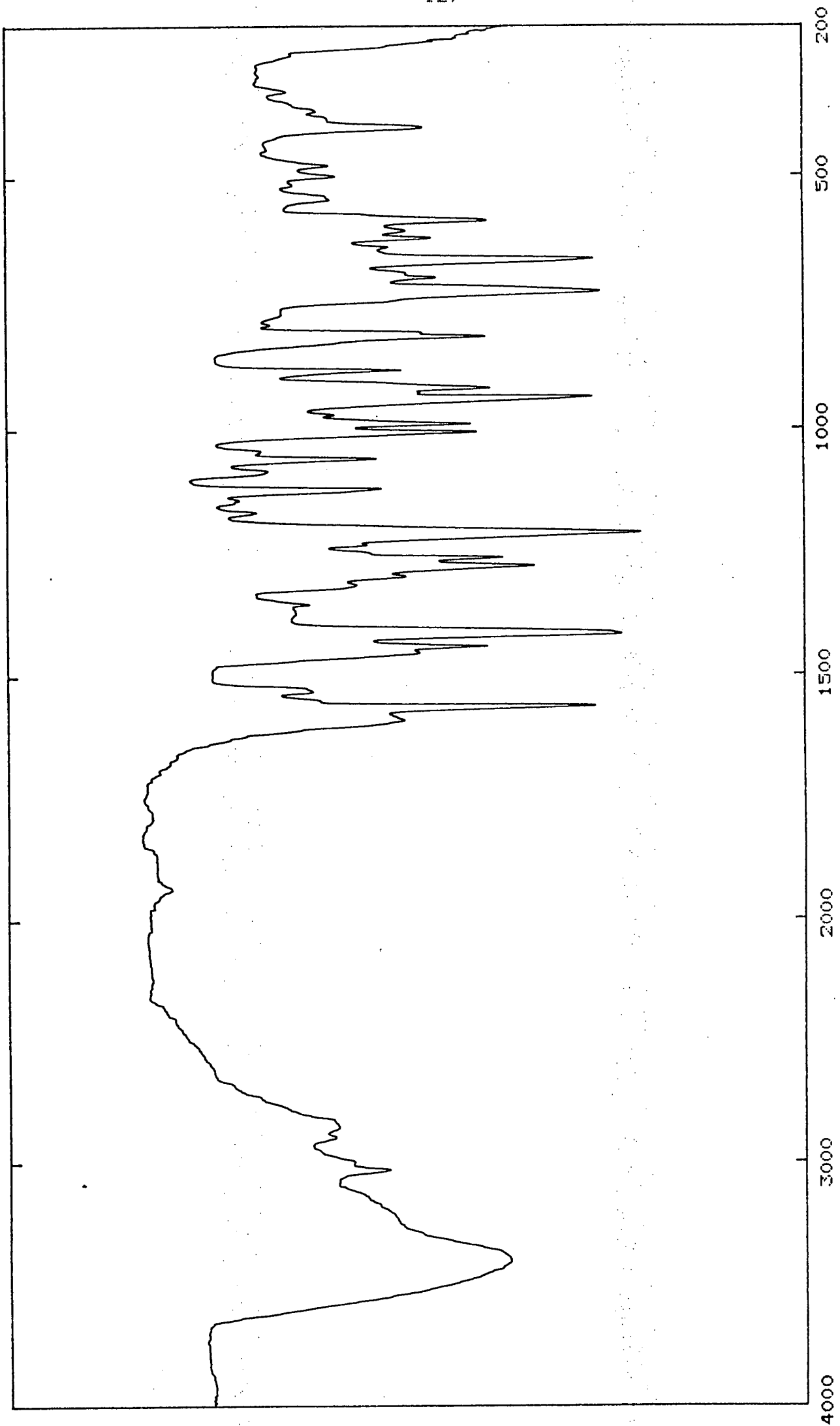


FIG. III.33.- Espectro i.r. de VO(OH)₃ entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
13 10 2 2

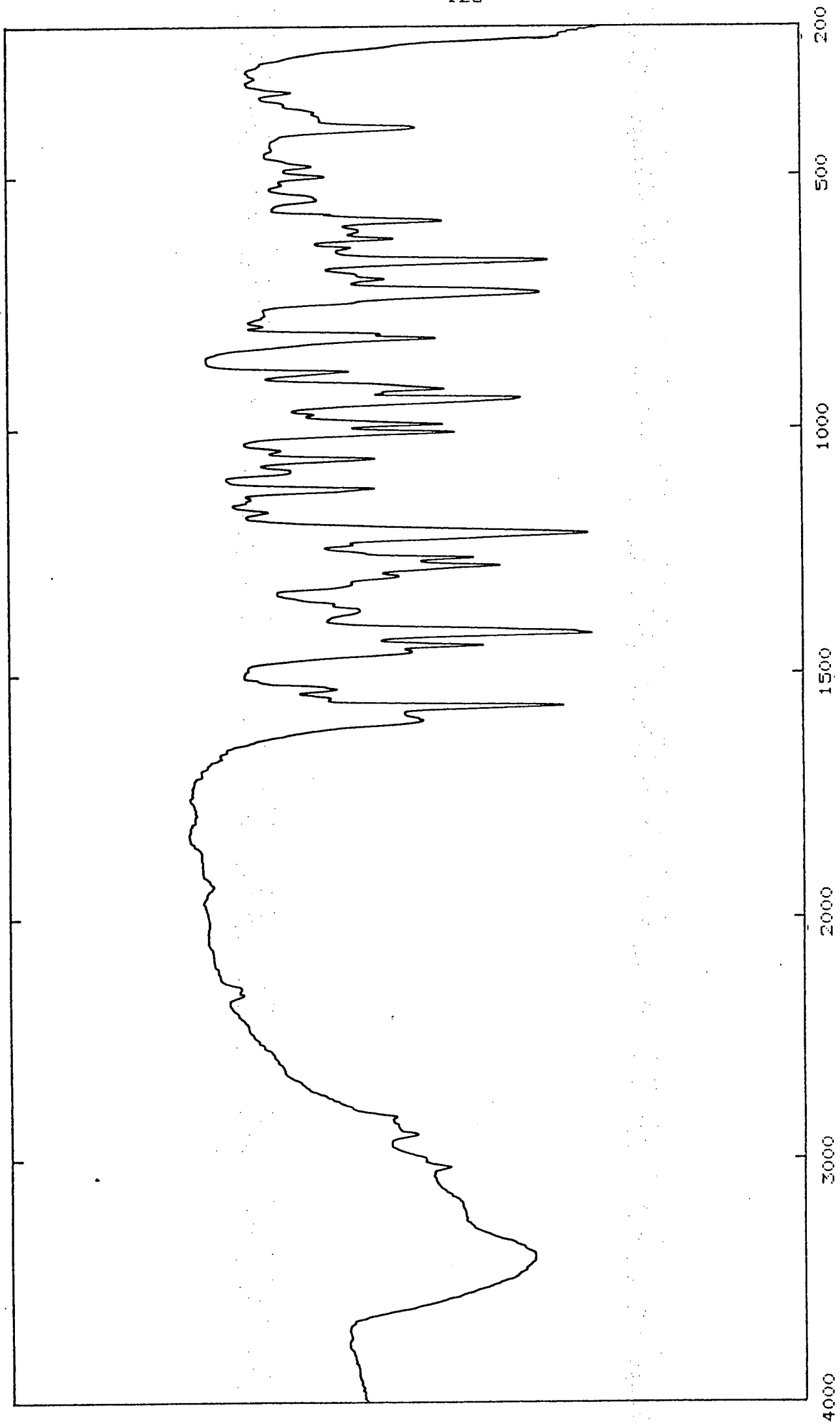


FIG. III.34.- Espectro i.r. de $\text{VCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})$ entre los valores de número de ondas $4000-200 \text{ cm}^{-1}$
13 10 2 2

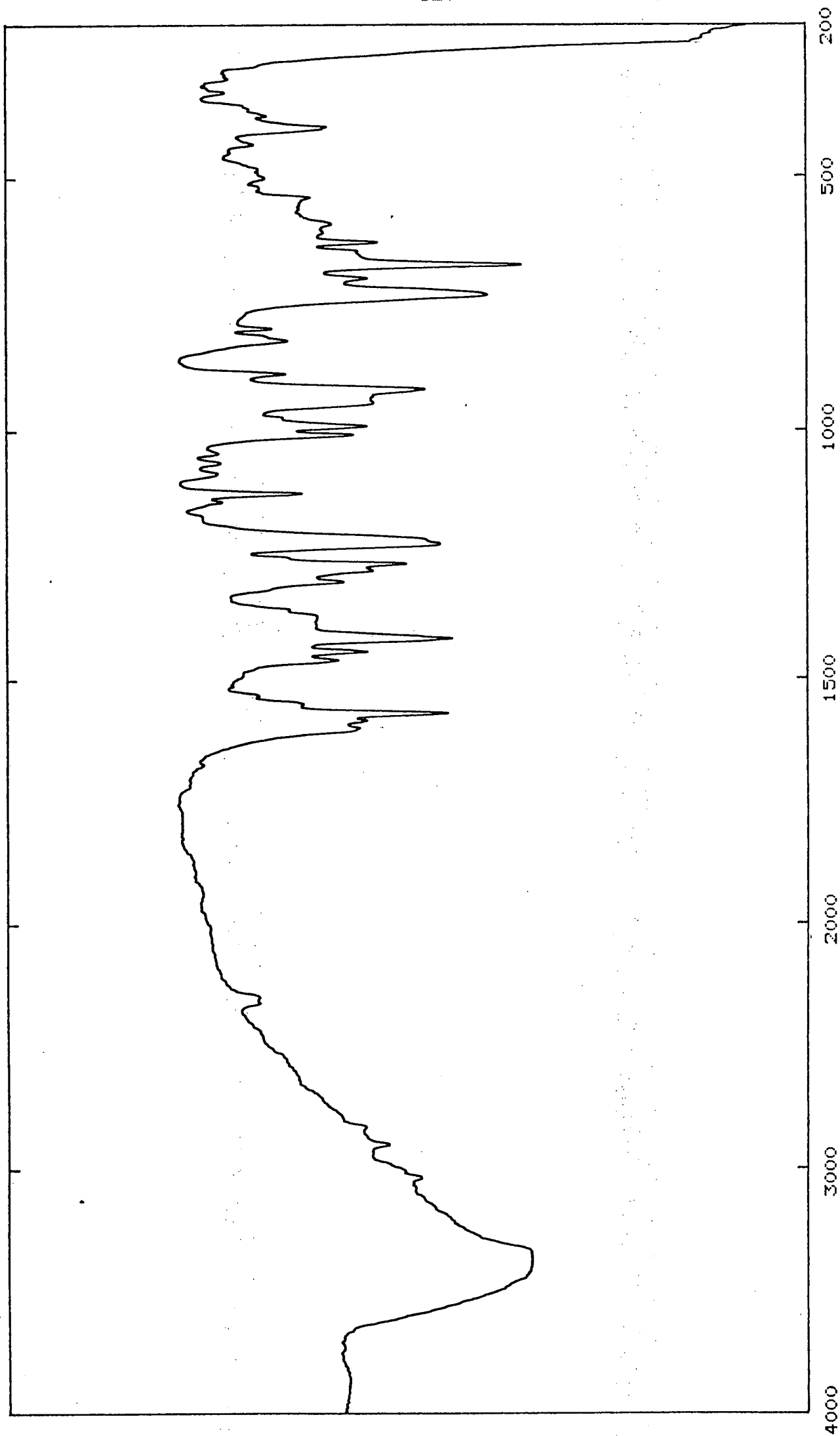


FIG. III.35.- Espectro i.r. de VO(OCH)₃ (C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹

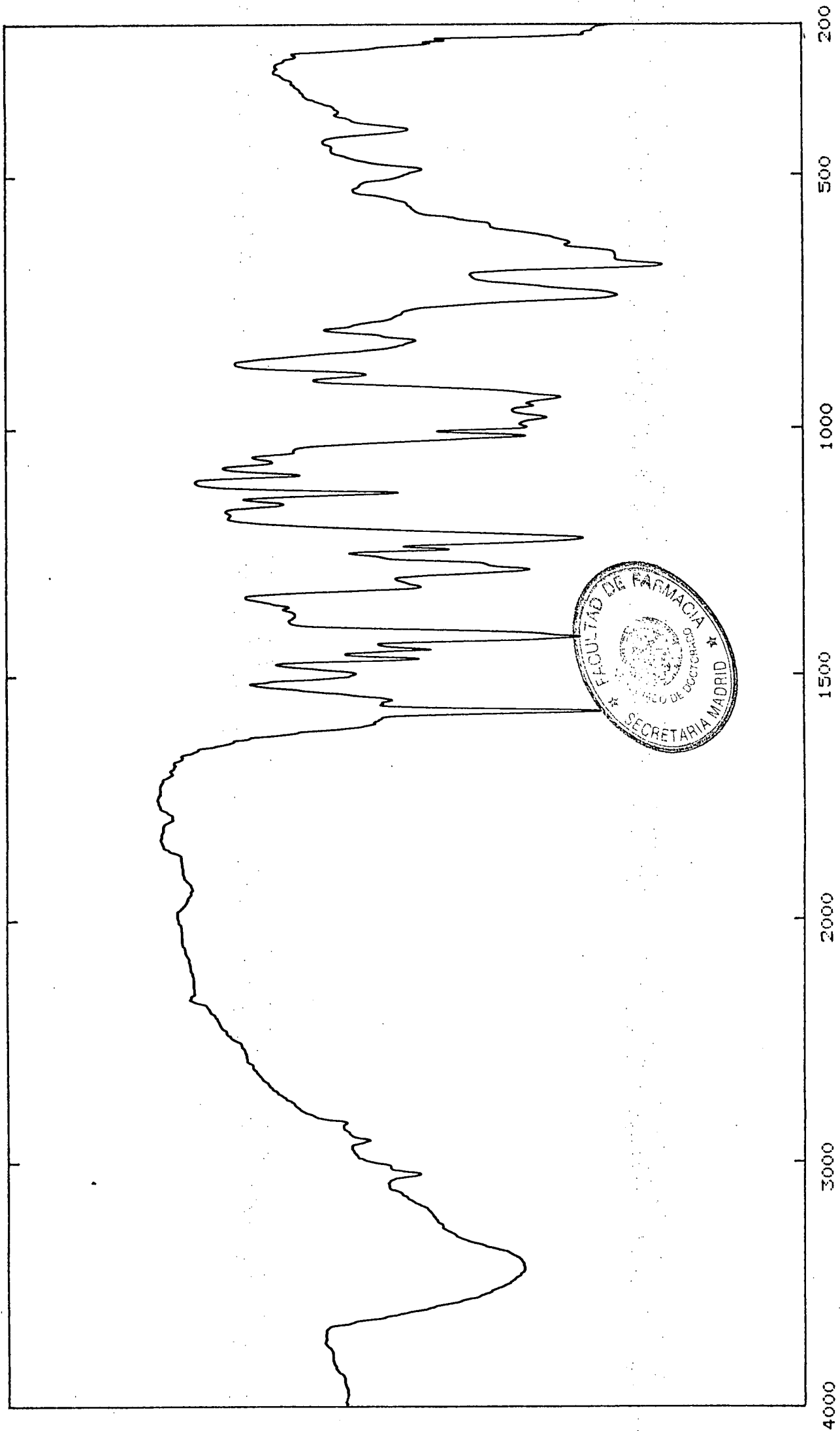


FIG. III.36.- Espectro i.r. de VD(OH) (C H NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
2 13 10 2

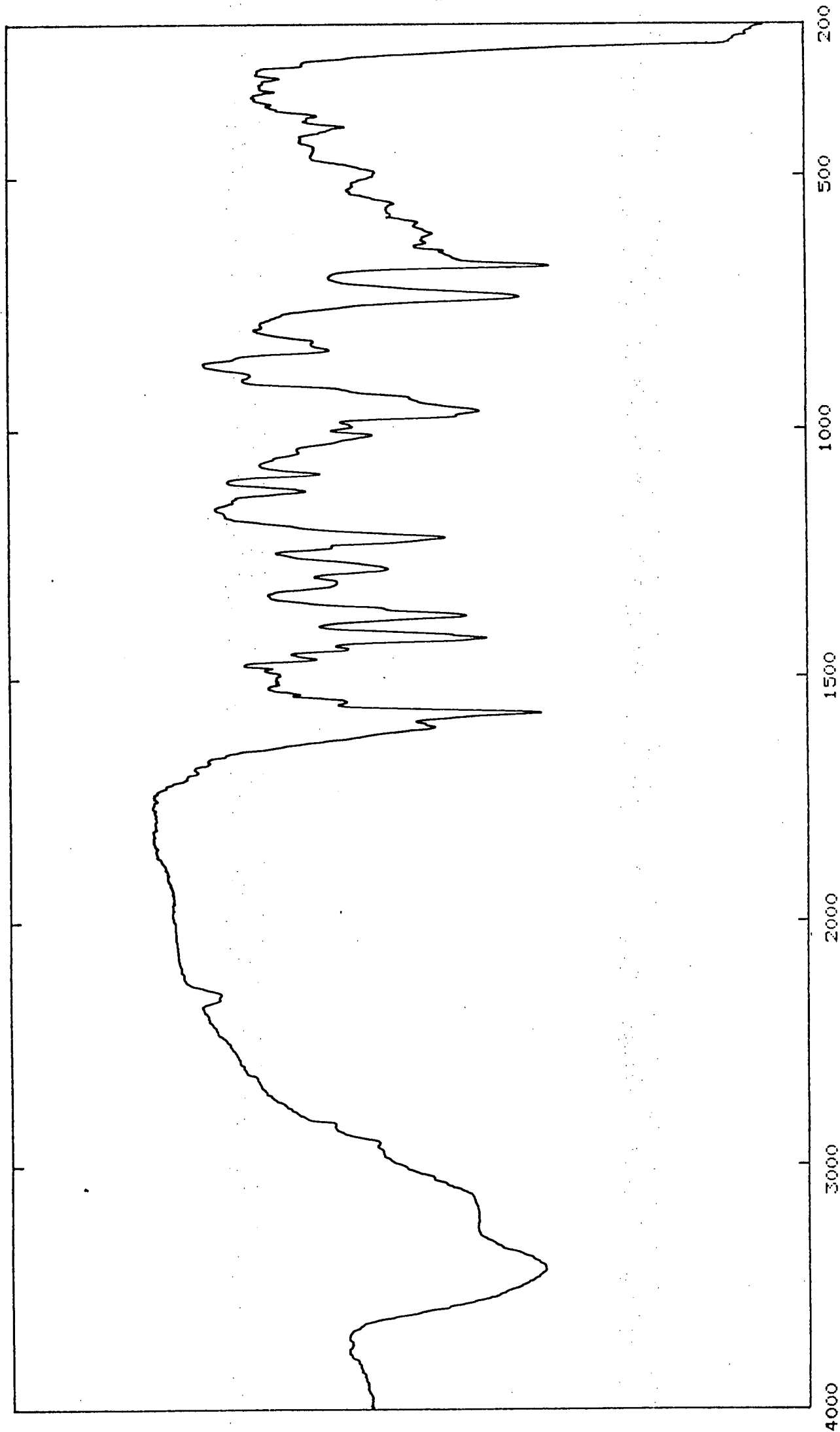


FIG. III.37.- Espectro i.r. de VOCl_2 (C. H. NO) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}
2 13 10 2

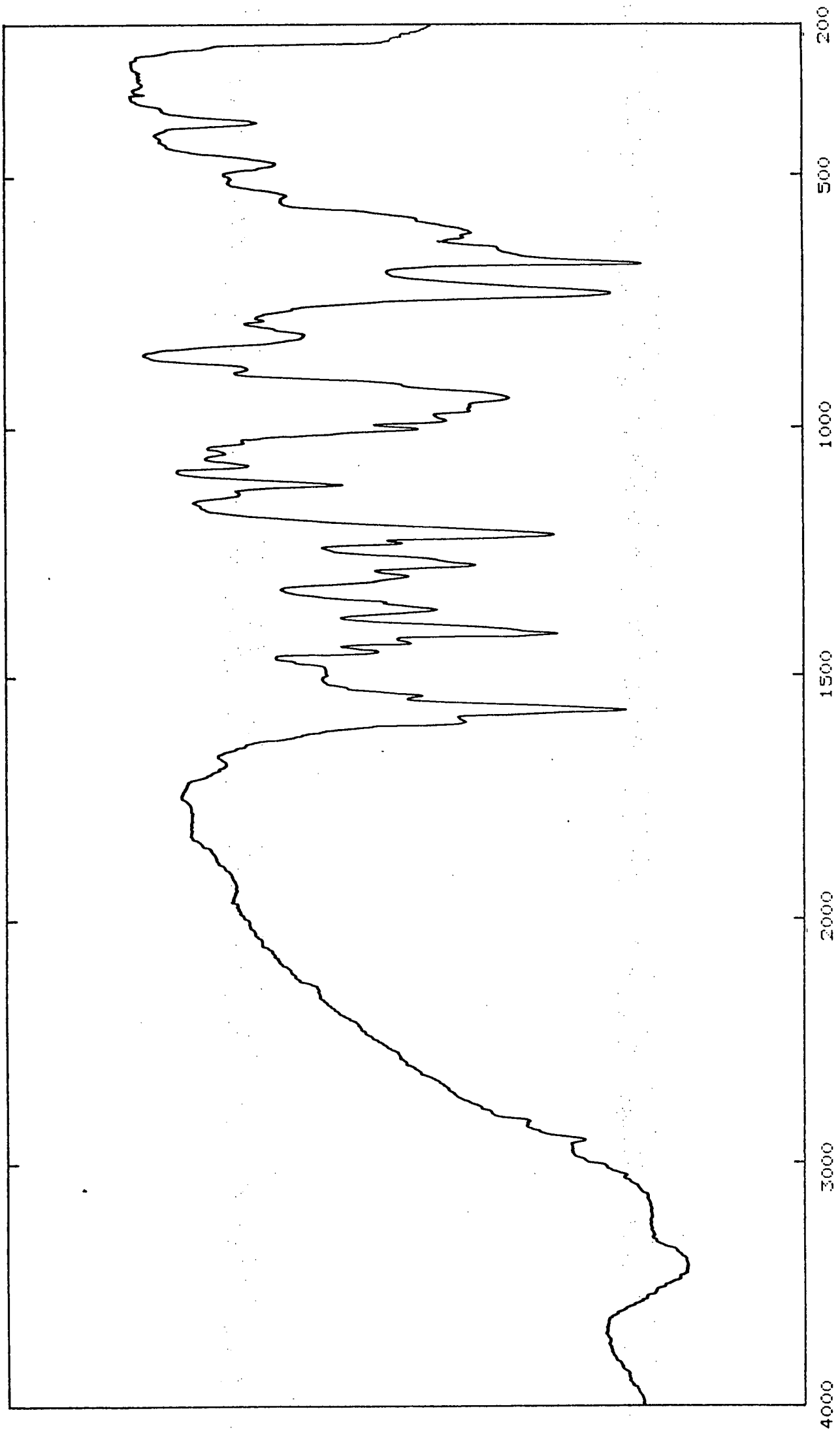


FIG. III.38.- Espectro i.r. de VO(OH)(OCH₃)₃ · 13 H₂O entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹

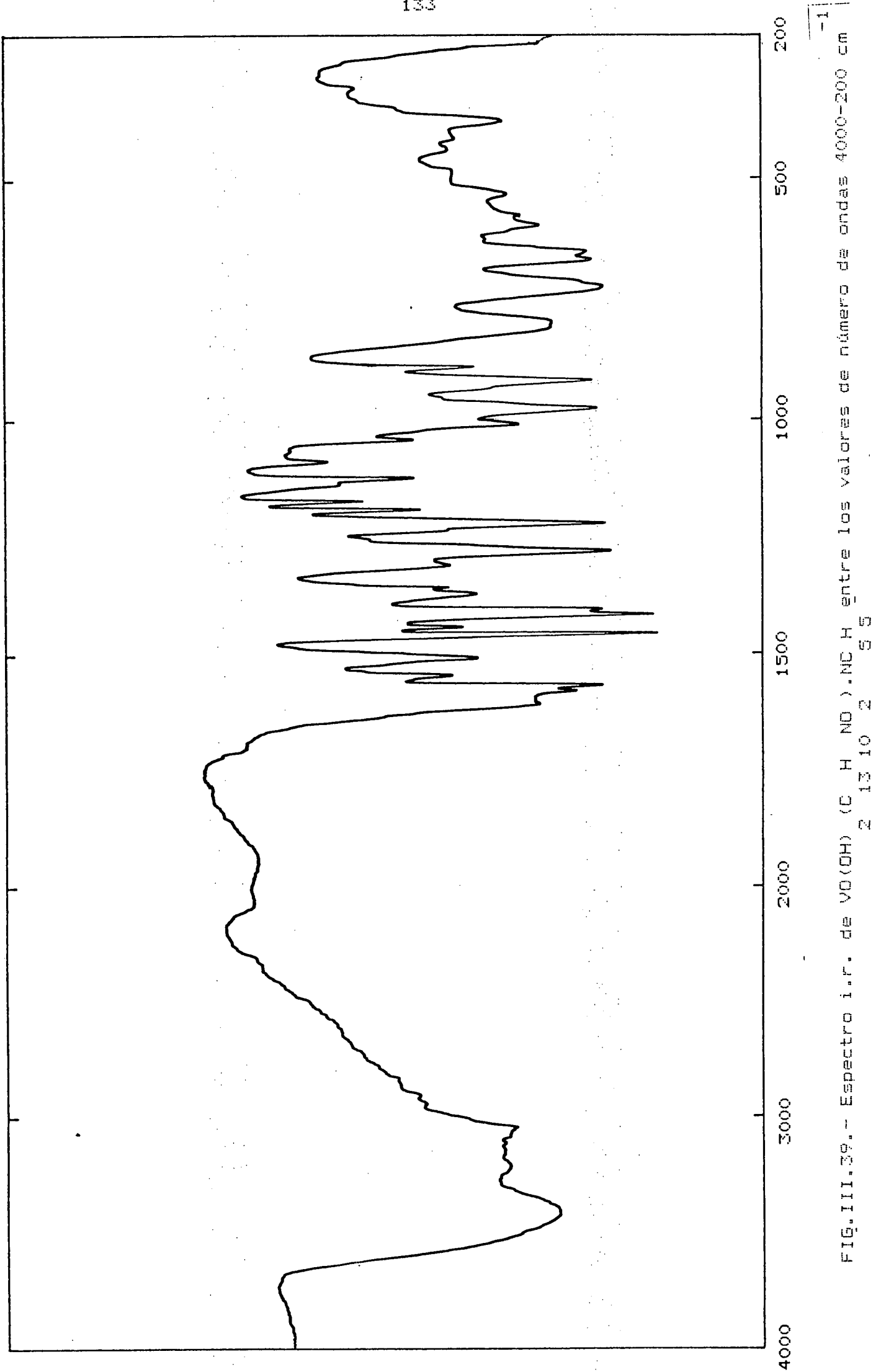


FIG. III.39.- Espectro i.r. de VO(OH)₂ (C H NO). NC H entre los valores de número de ondas 4000-200 cm^{-1}

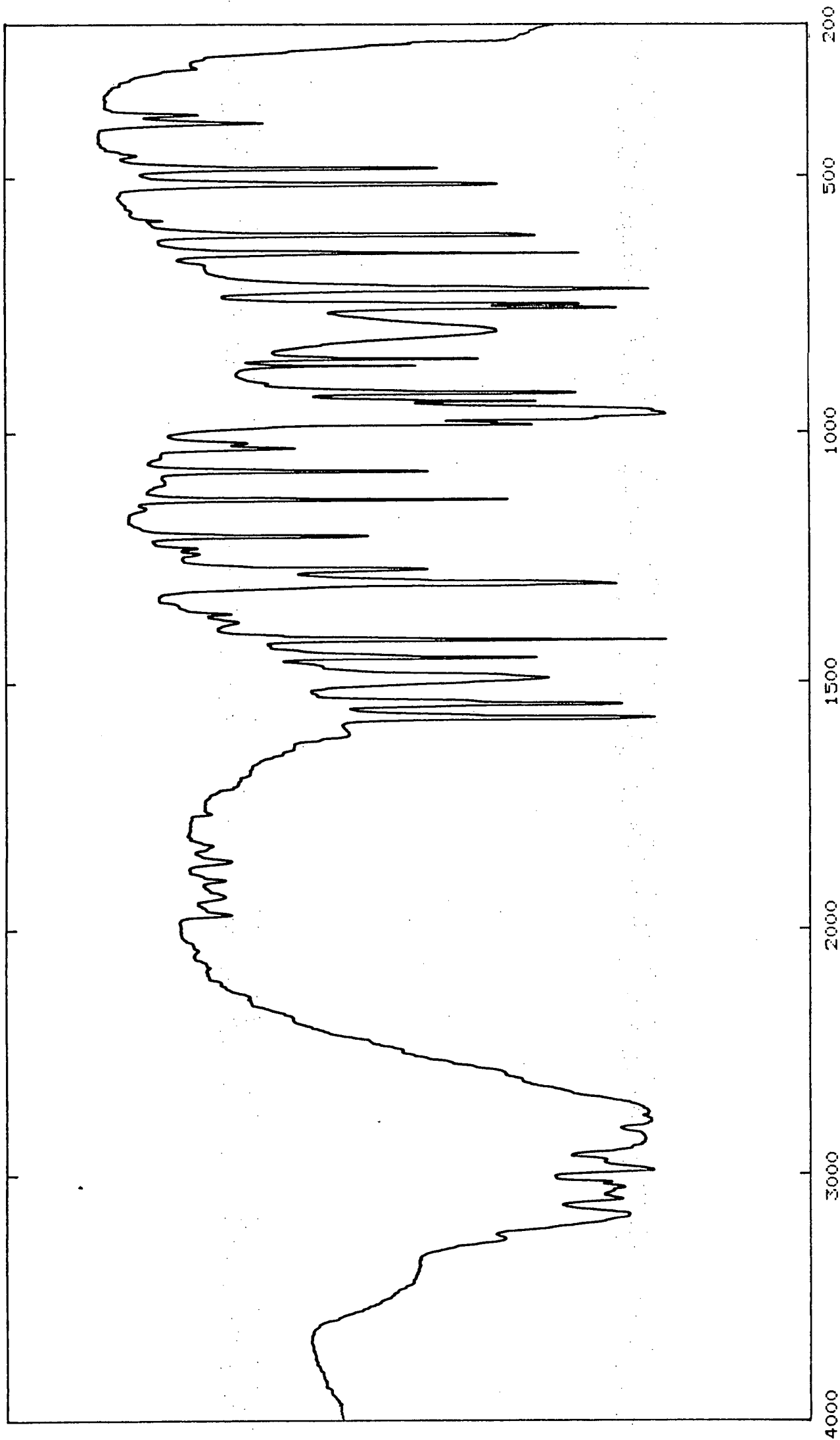


FIG. III.40.- Espectro i.r. de C H N O entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
6 6 2

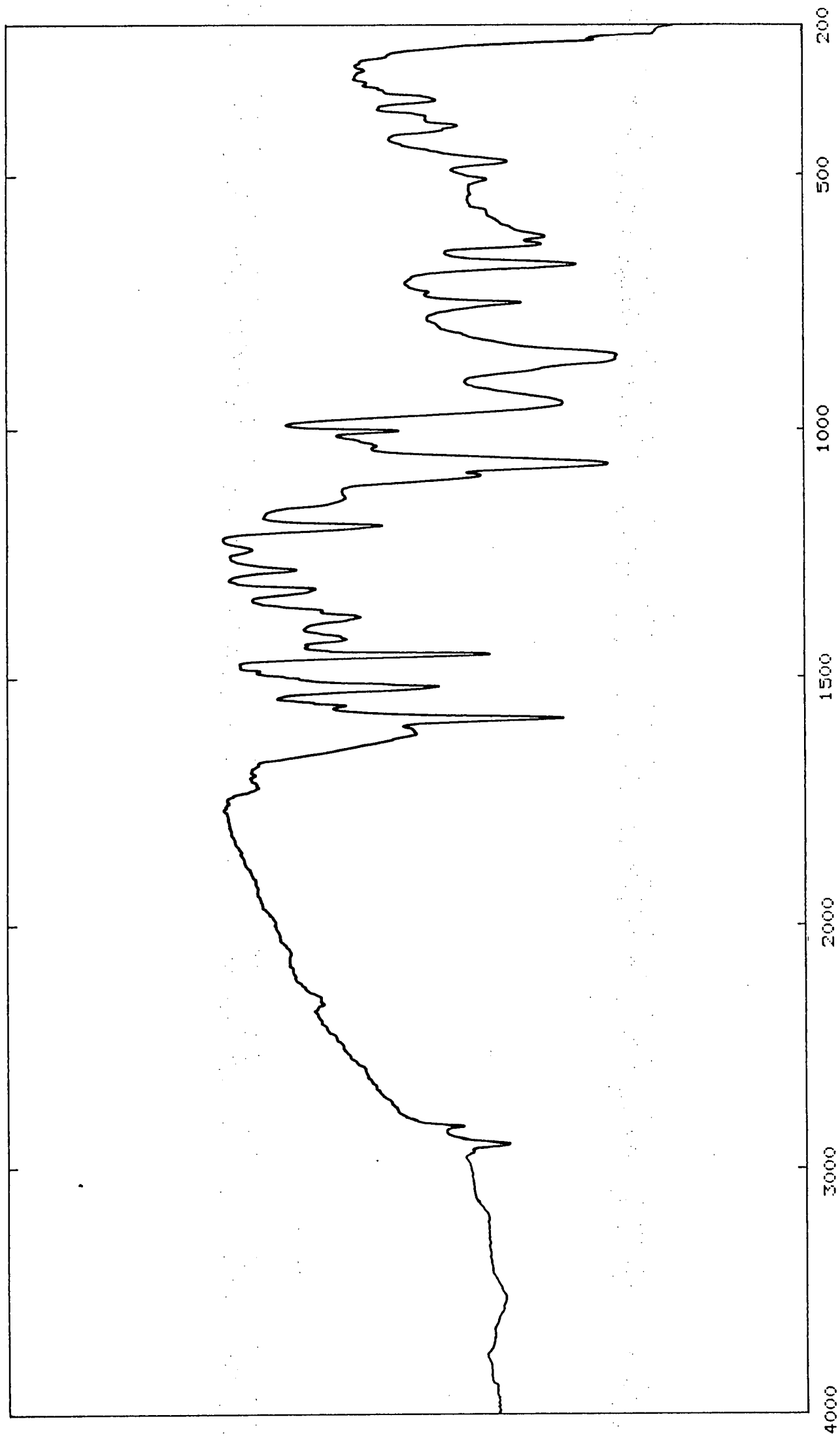


FIG. III.41.- Espectro i.r. de VO(C H N O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
6 5 2 2

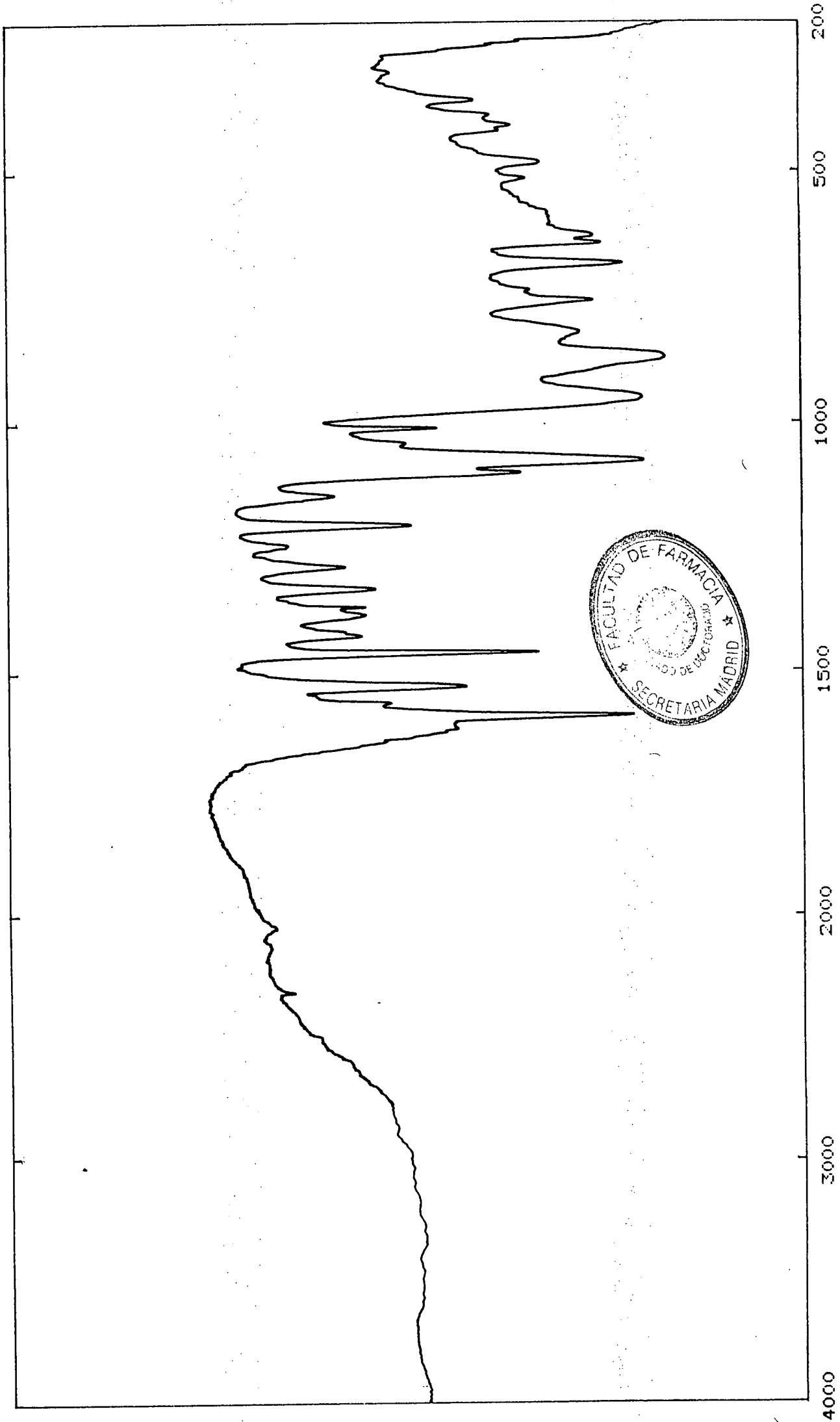


FIG. III.42.- Espectro i.r. de VO(OH) (C H N O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm.⁻¹.
2 6 5 2

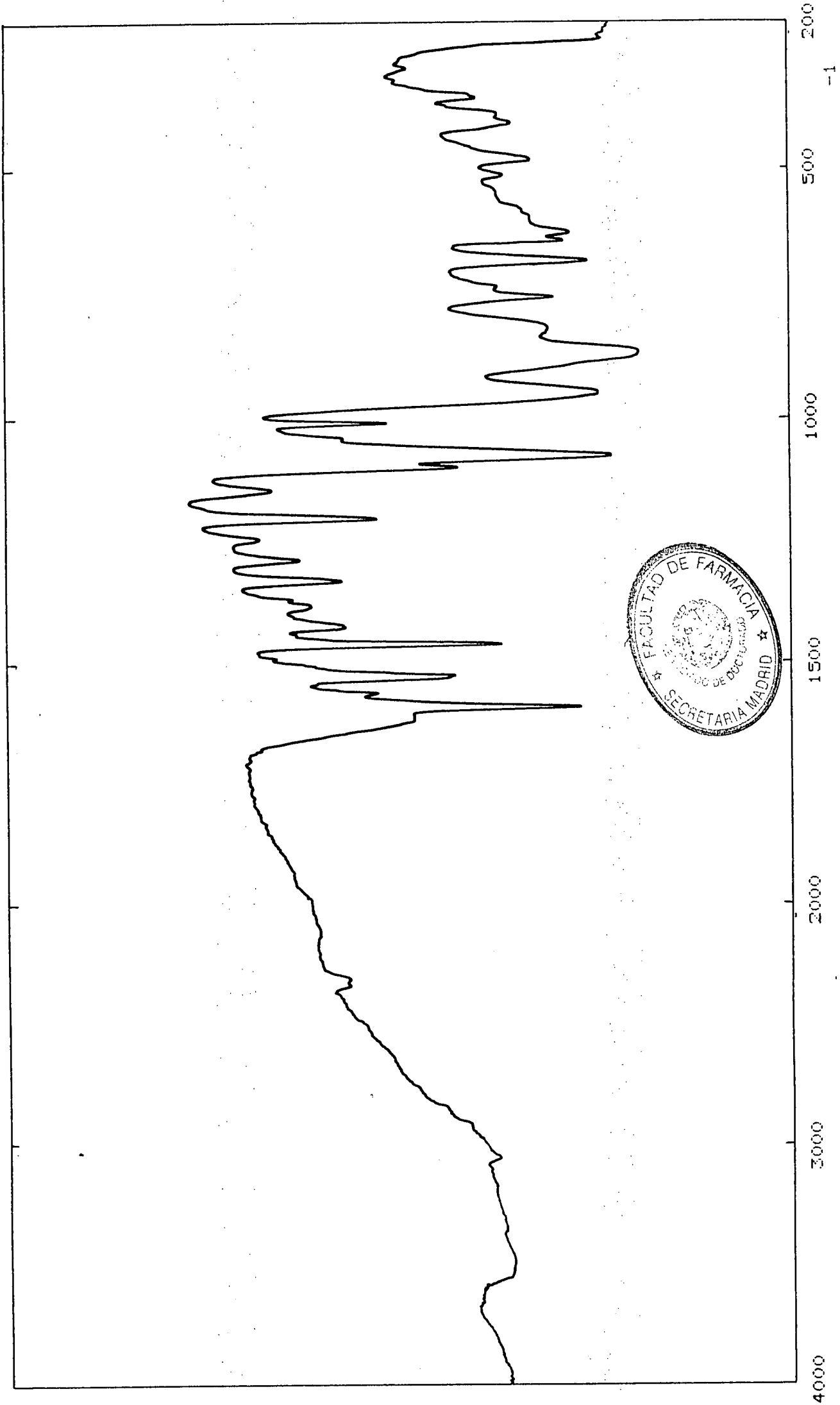


FIG. III.43.- Espectro i.r. de VO(OH)(OCH₃)(C₆H₅) entre los valores de número de ondas 4000-2000 cm⁻¹.
3 6 5 2

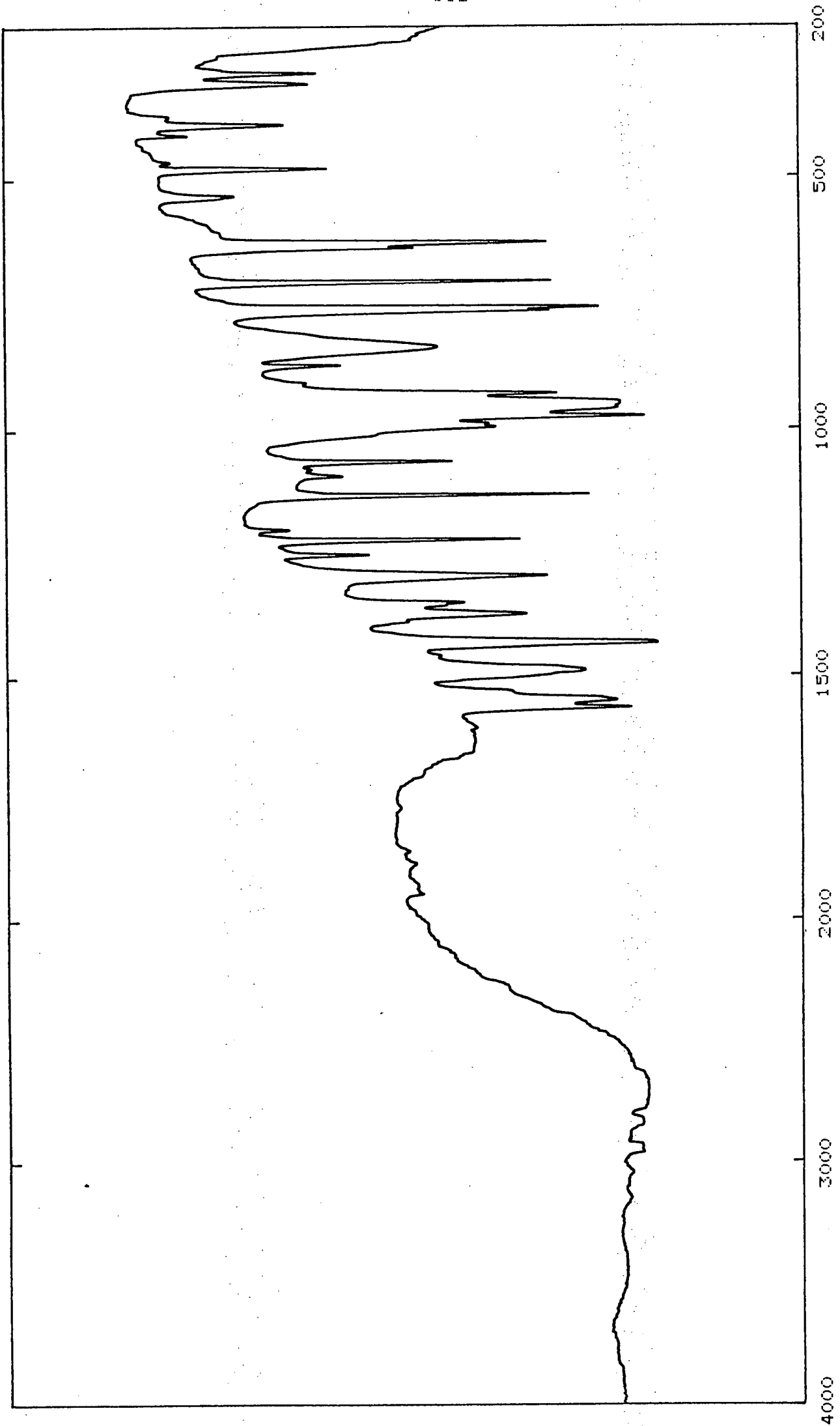


FIG. III.44.- Espectro i.r. de C H N O entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
7 8 2

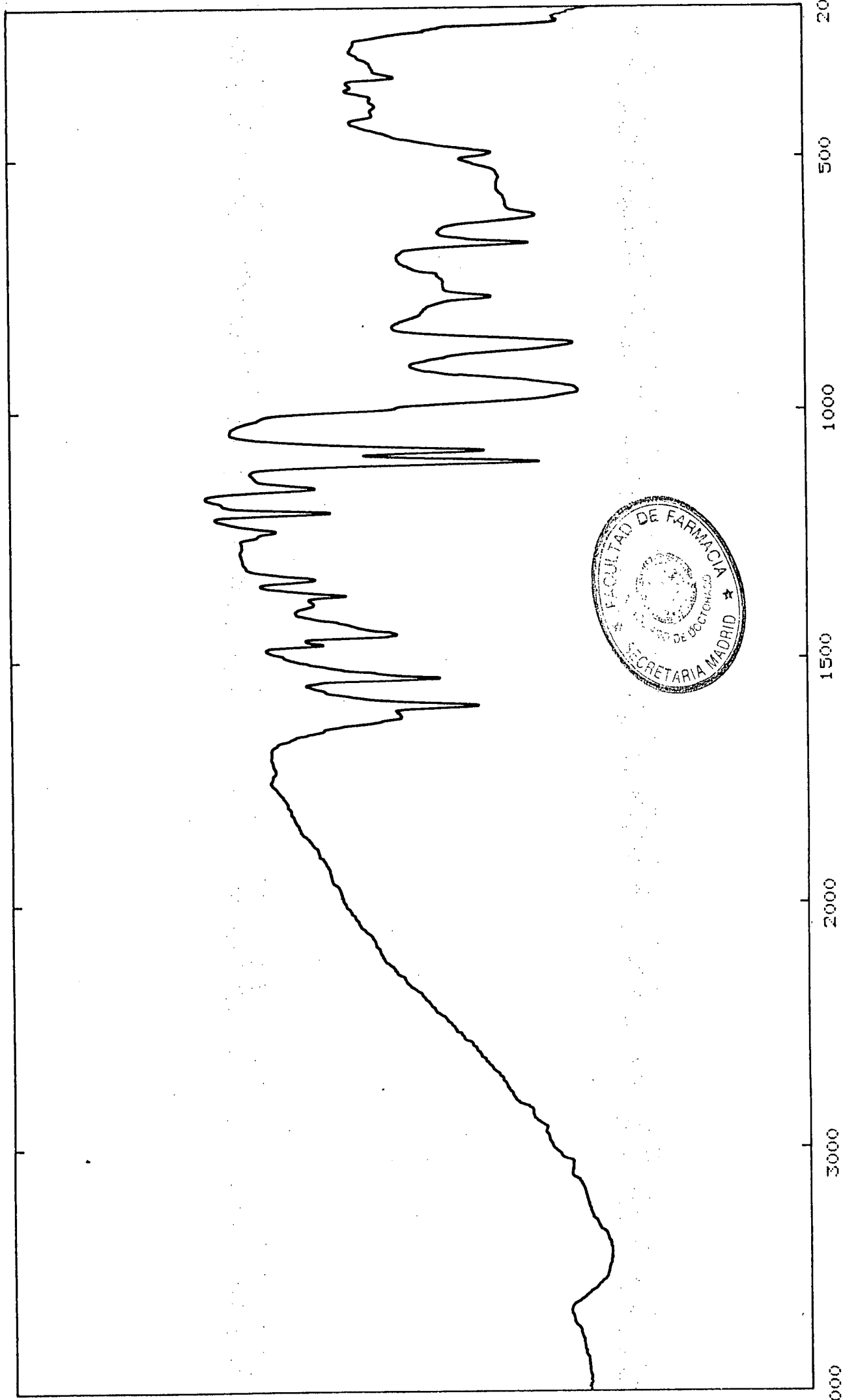


FIG. III.45.- Espectro i.r. de VO(C.H.N.O) entre los valores de número de ondas 4000-200 cm⁻¹
7 7 2 2

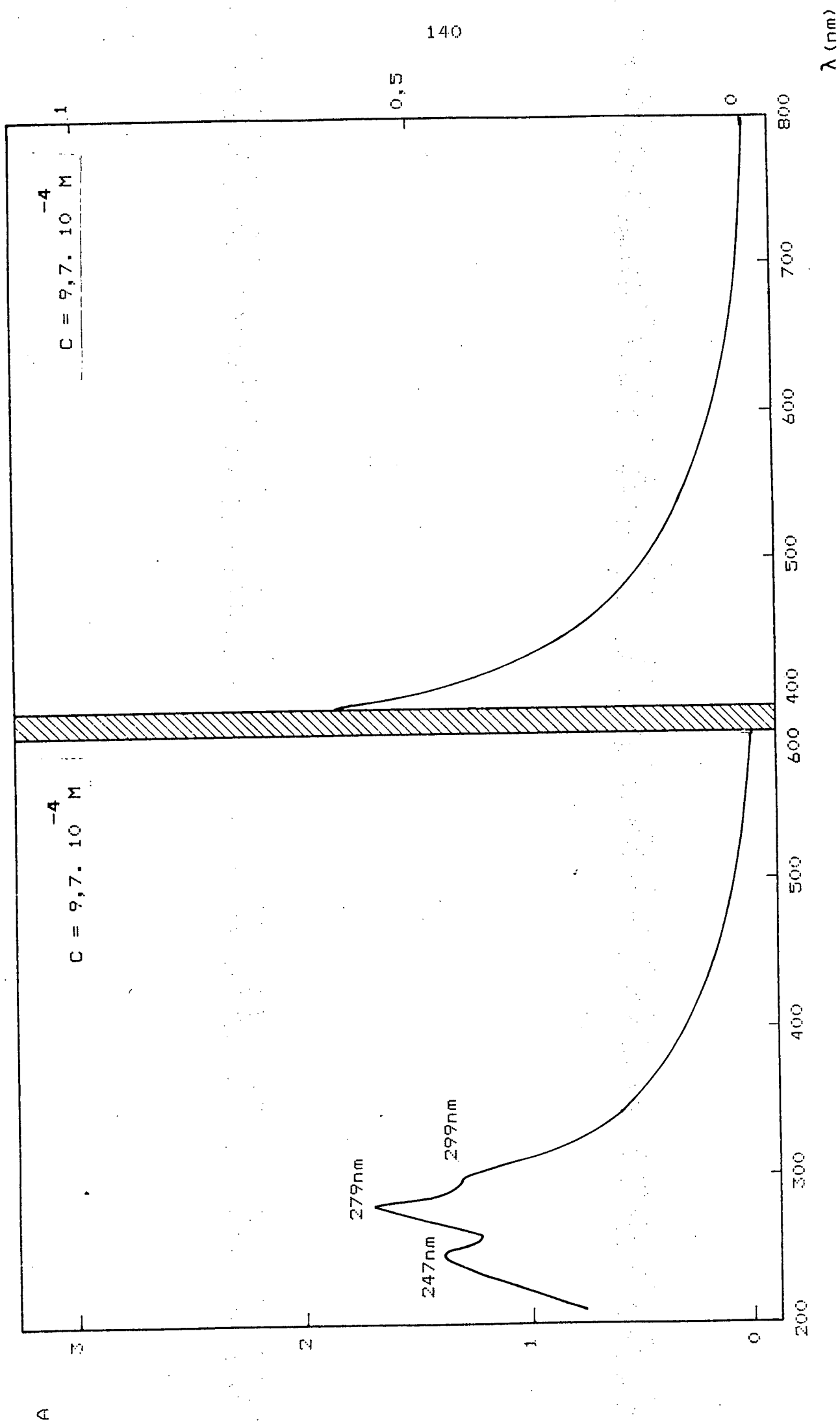


FIG. III.46.- Espectro electrónico de C₄H₉NO en DMSO.

4 9 2

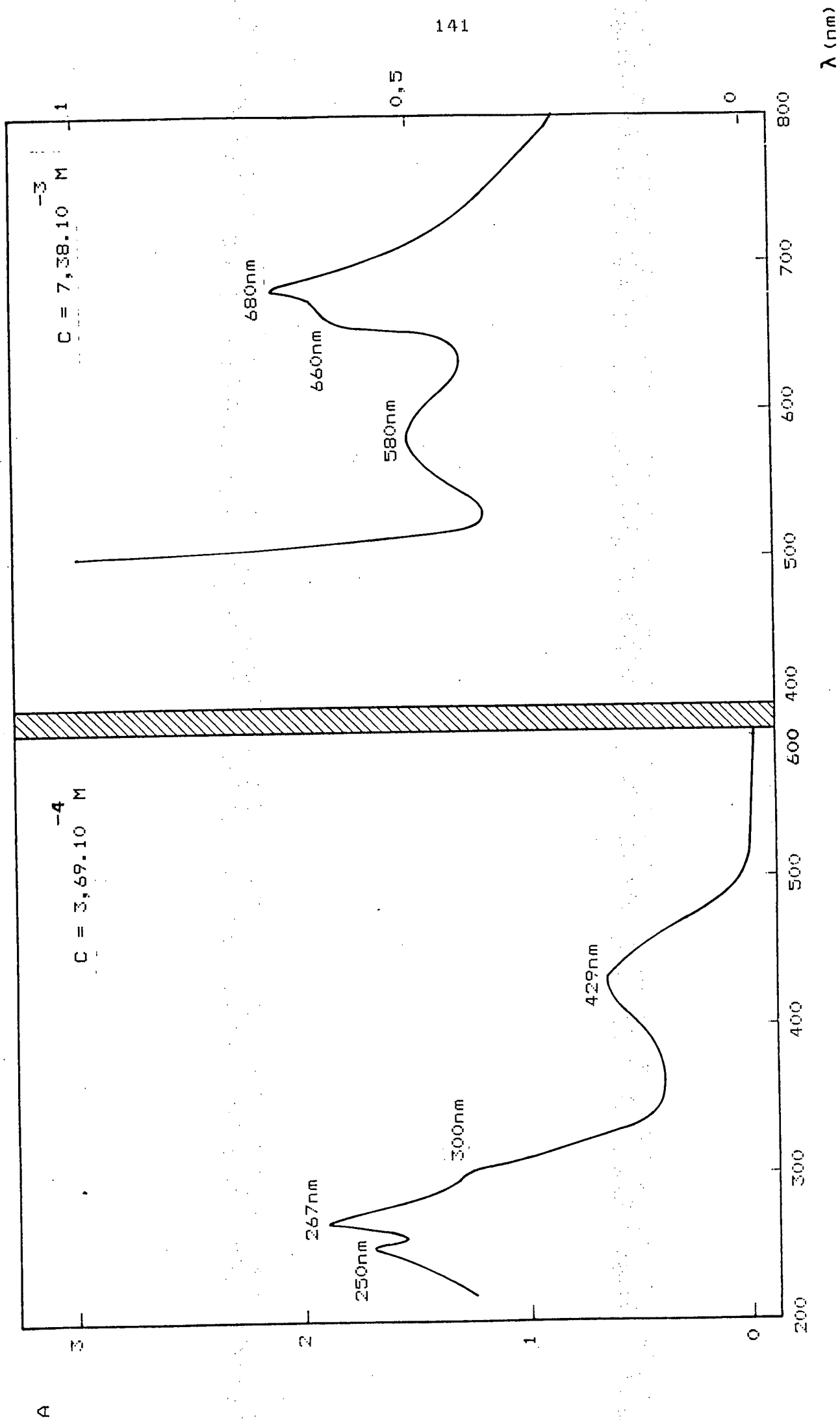


FIG. III.47.- Espectro electrónico de VO(CH₃NO₂) en DMSO
4 8 2 2

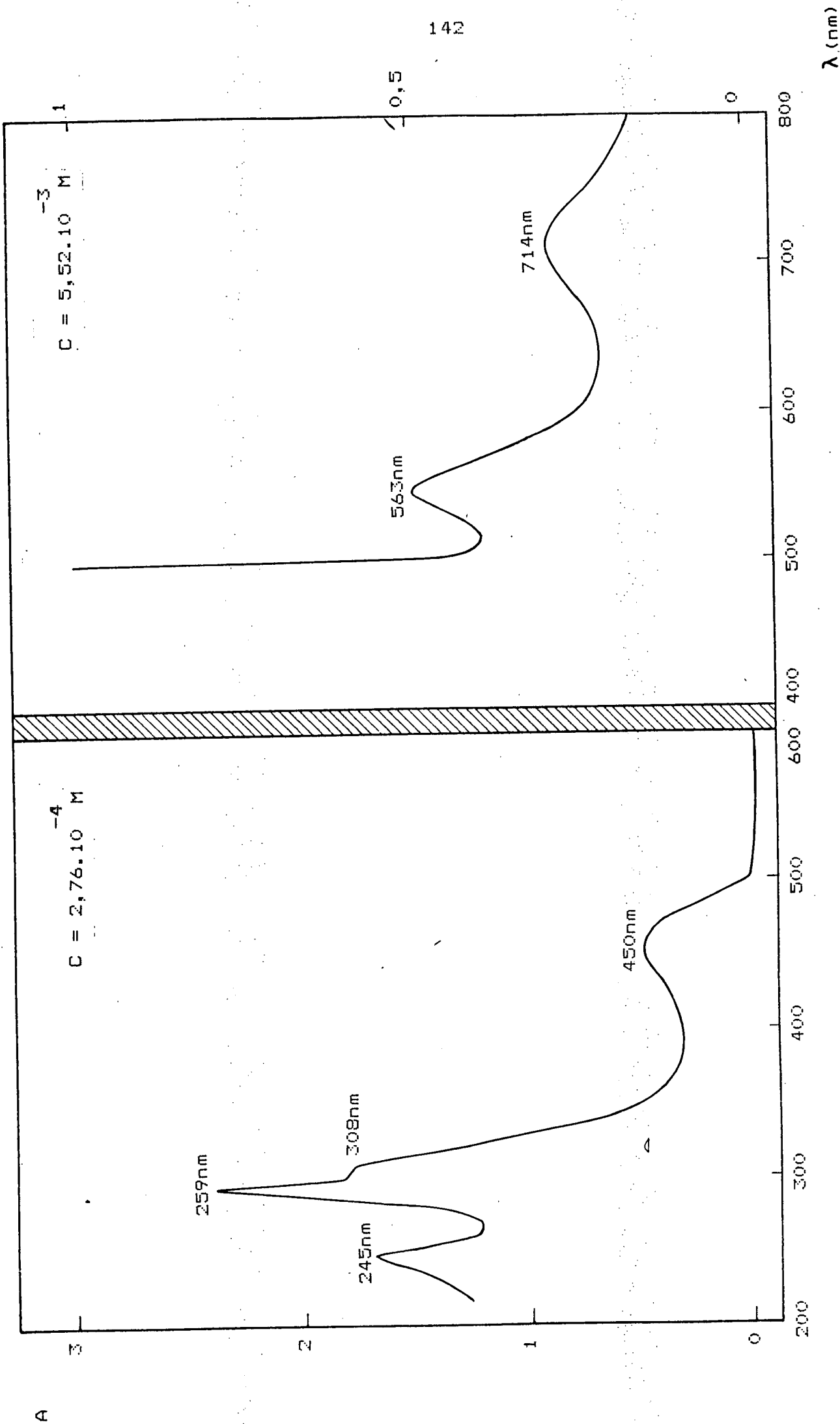


FIG.III.48.- Espectro electrónico de VO(CHNO)₂·nH₂O en DMSO
4 8 2 2 5 5

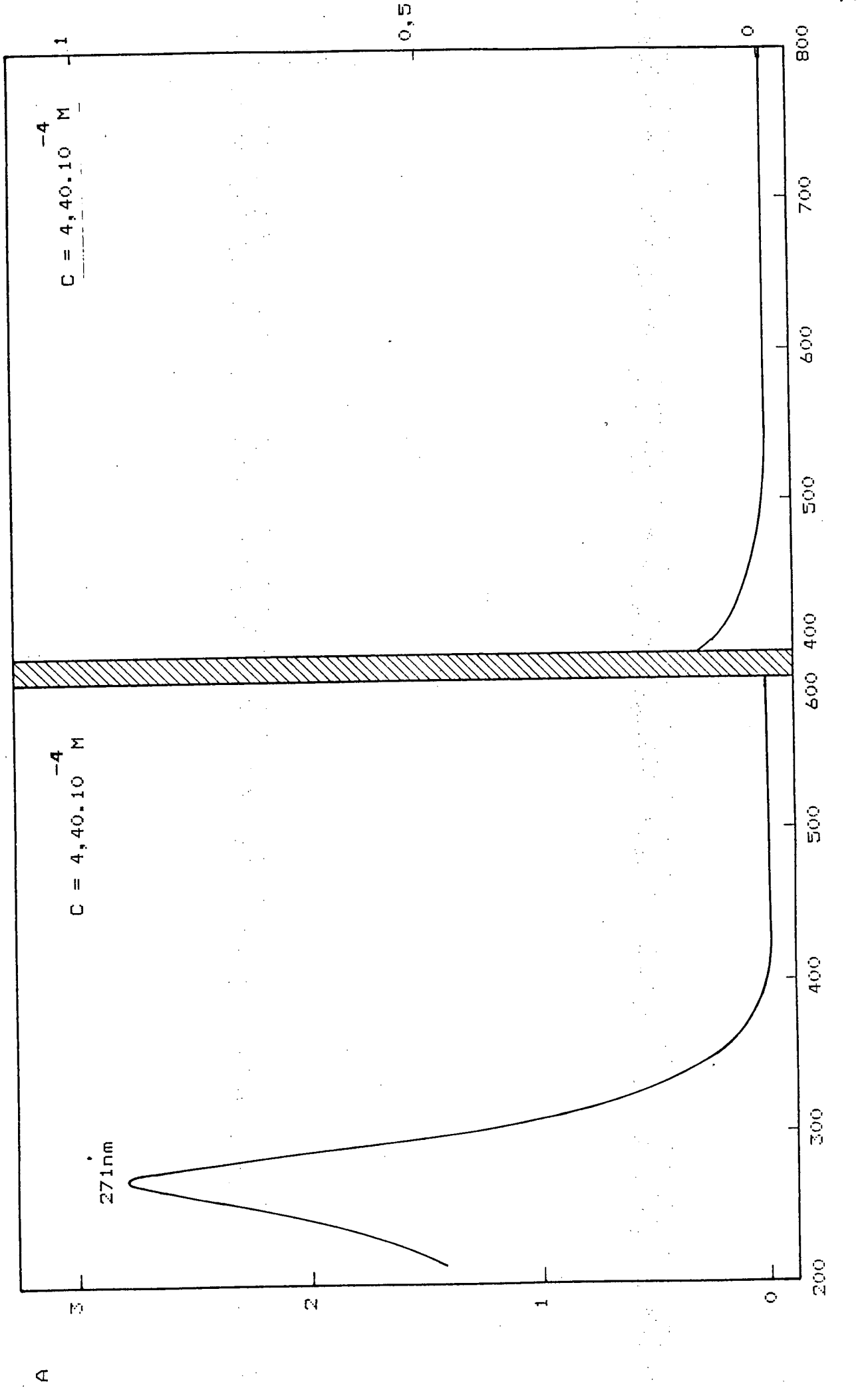


FIG. III.49.- Espectro electrónico de C₁₄H₁₃NO en DMSO
14 13 2

λ (nm)

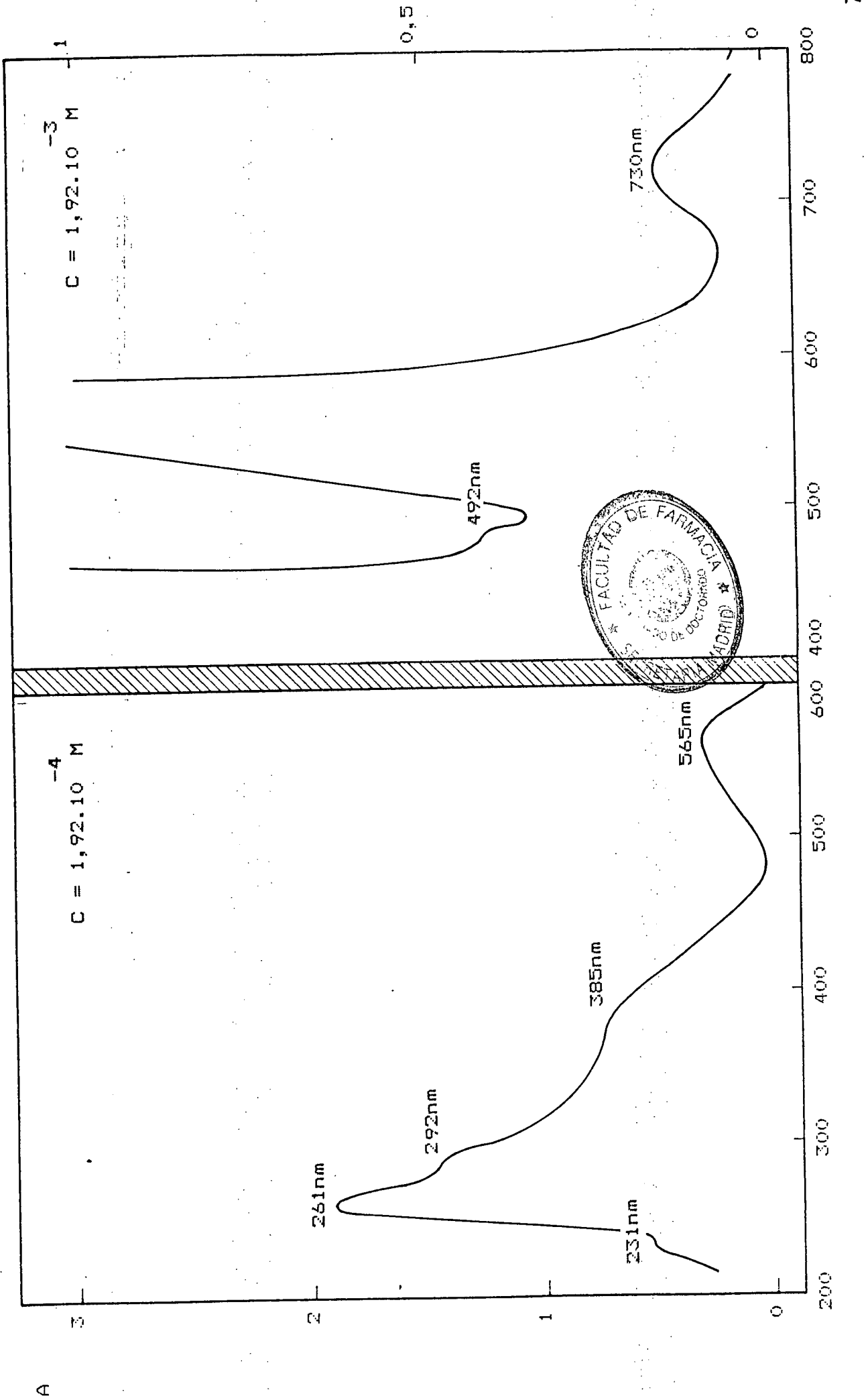


FIG. III.50.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en DMSO
14 12 2 2

λ (nm)

A

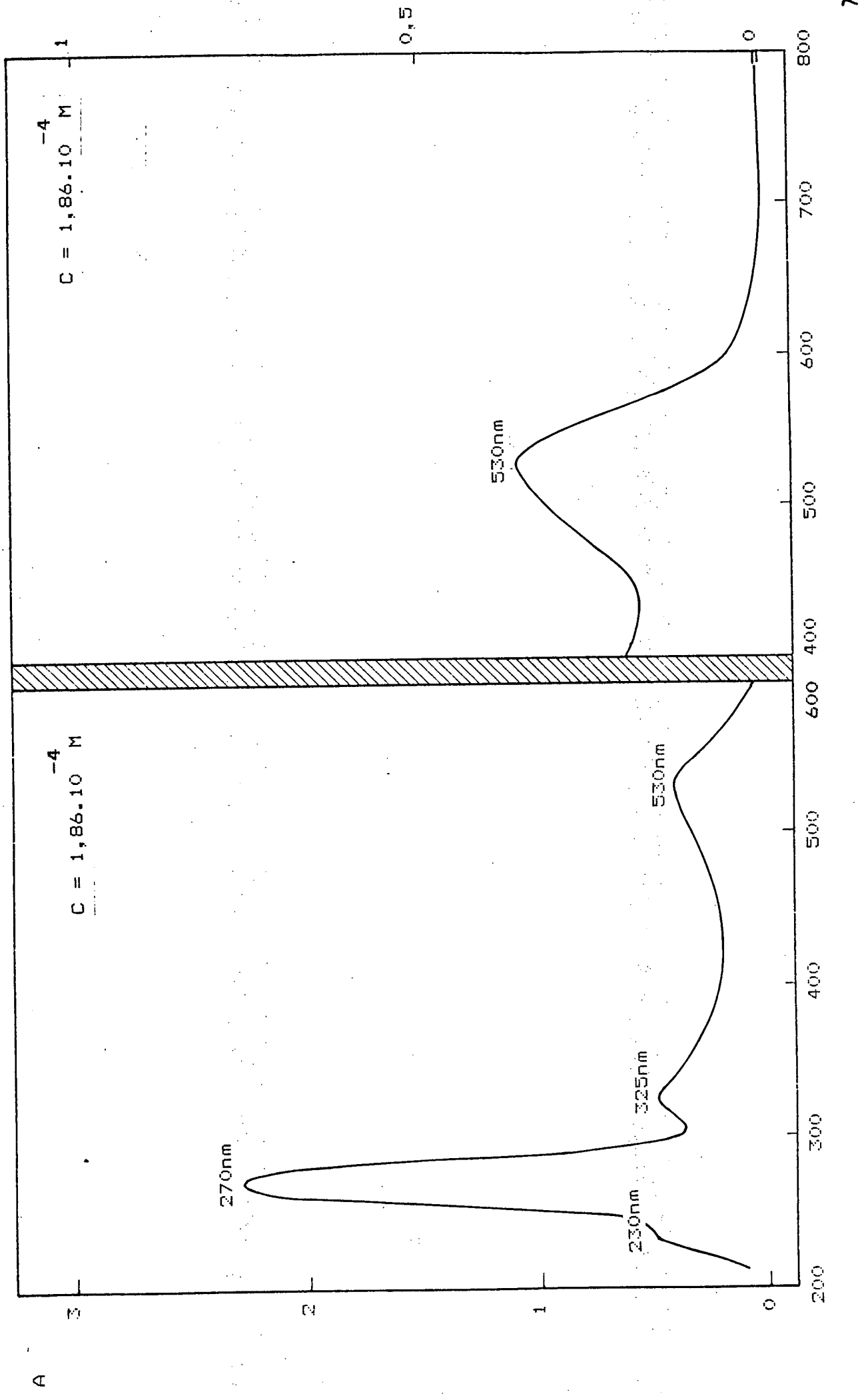
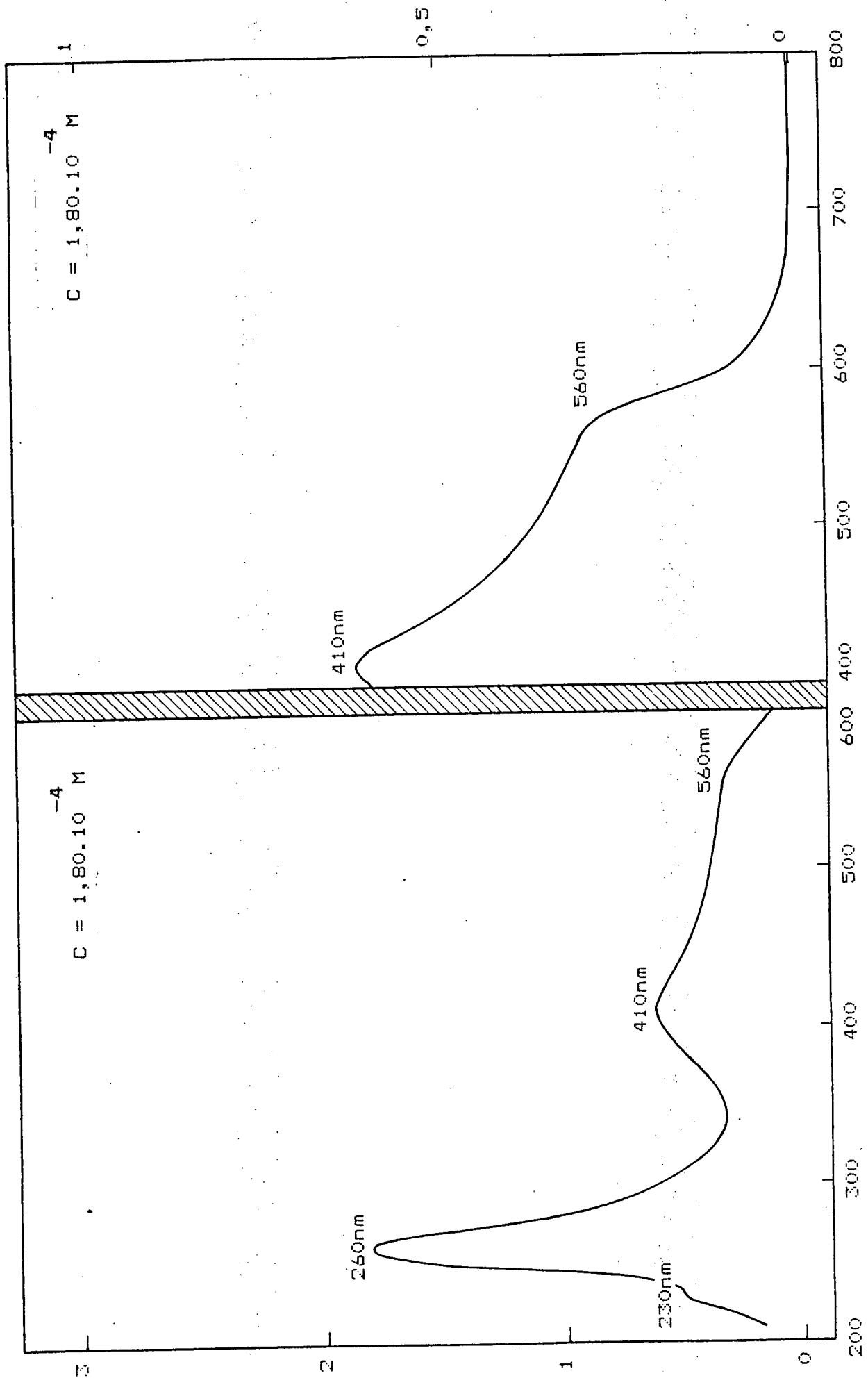


FIG. III.51.- Espectro electrónico de VO(OH)_3 (C. H. NO.) en DMSO
14 12 2 2

λ (nm)



λ (nm)

FIG. III.52.- Espectro electrónico de VDCI ($C = 1,80 \cdot 10^{-4} M$) en DMSO
14 12 2 2

A

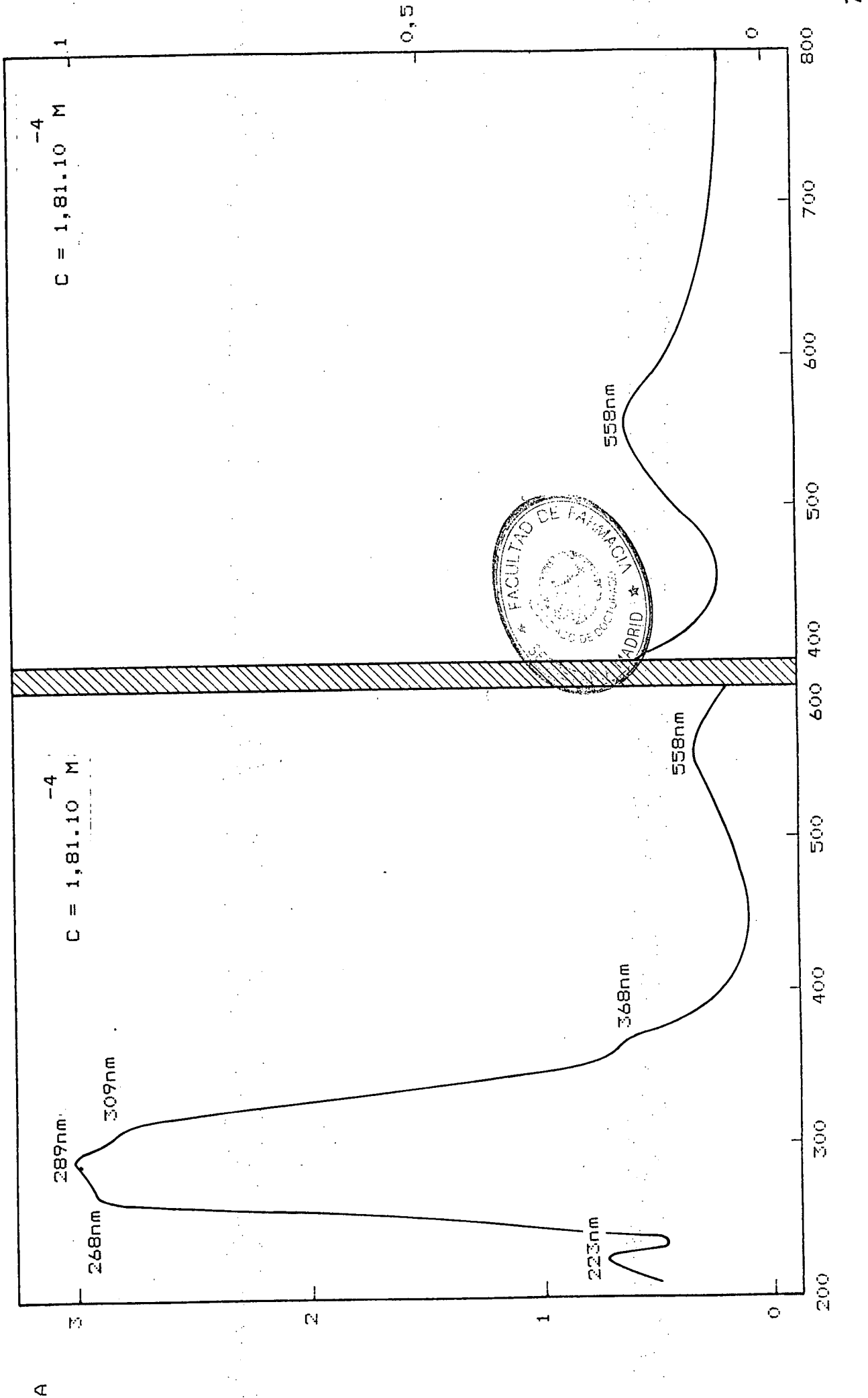
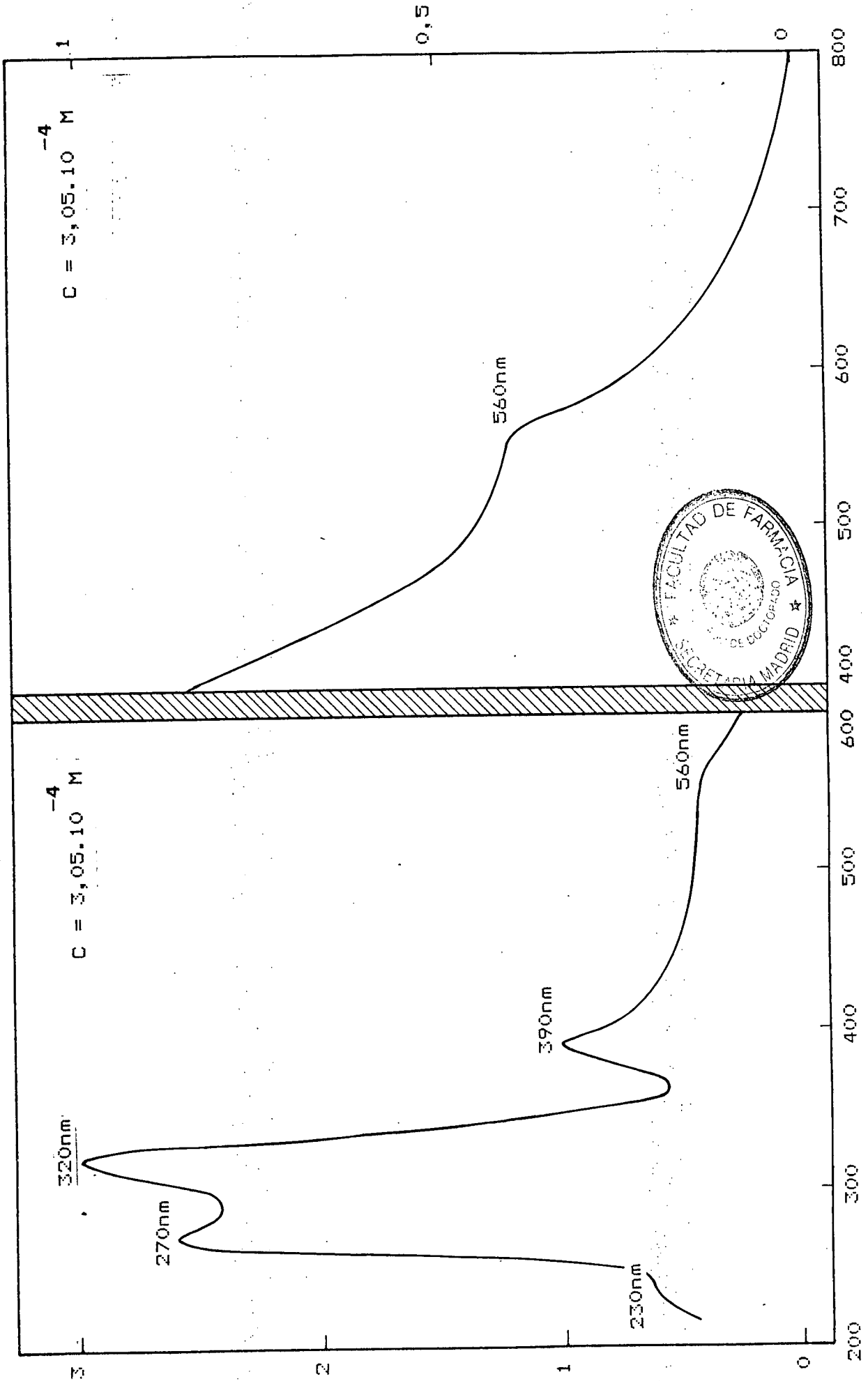


FIG. III.53.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{OCH})_3$ (C H NO) en DMSO
3 14 12 2 2

λ (nm)



λ (nm)

FIG. III.54.- Espectro electrónico de VO(OH) ($C = 3,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO

2 14 12 2

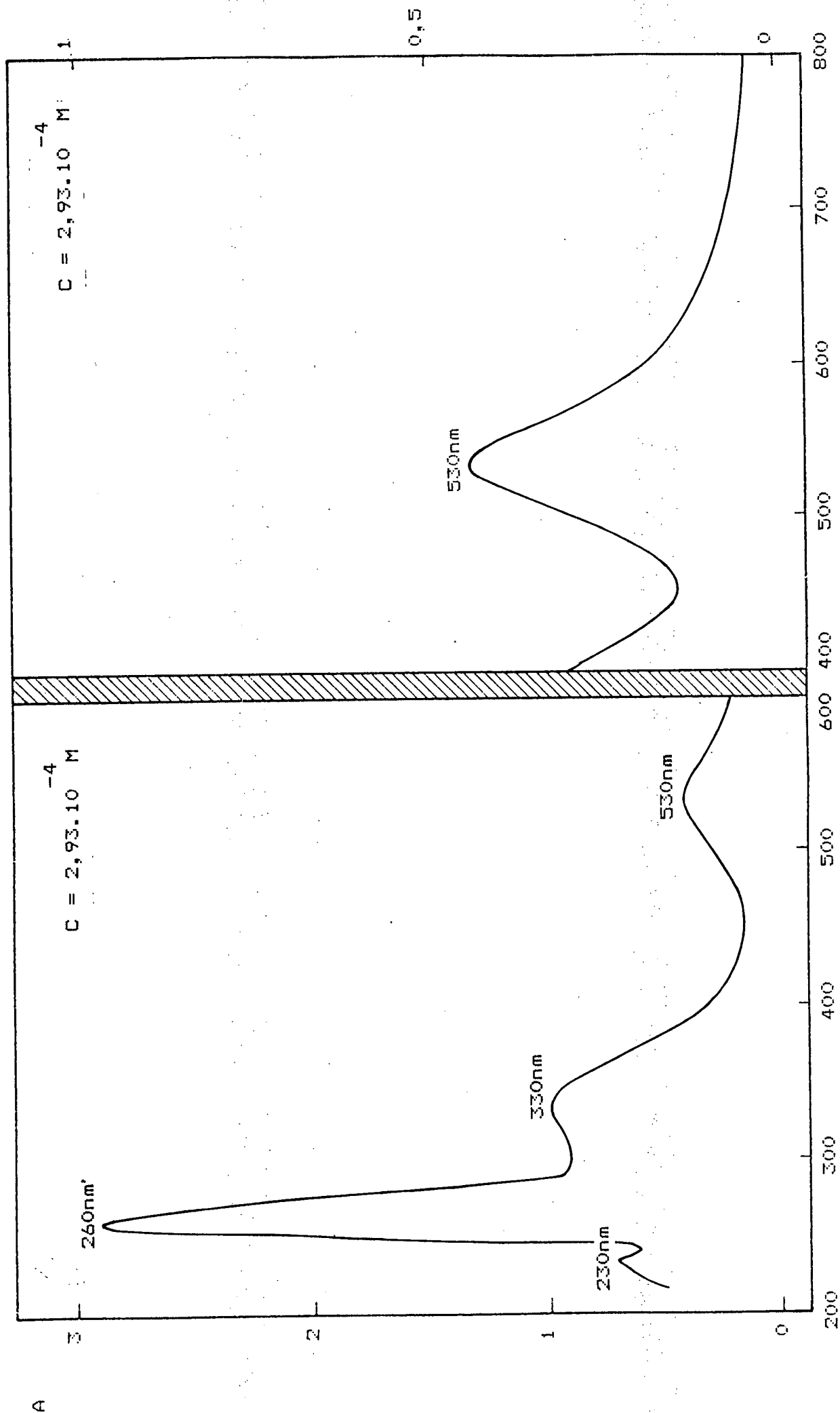


FIG. III.55.- Espectro electrónico de $\text{VO(OH)(OCH}_3\text{)}$ ($\text{C} = 2,93 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO

λ (nm)

3 14 12 2

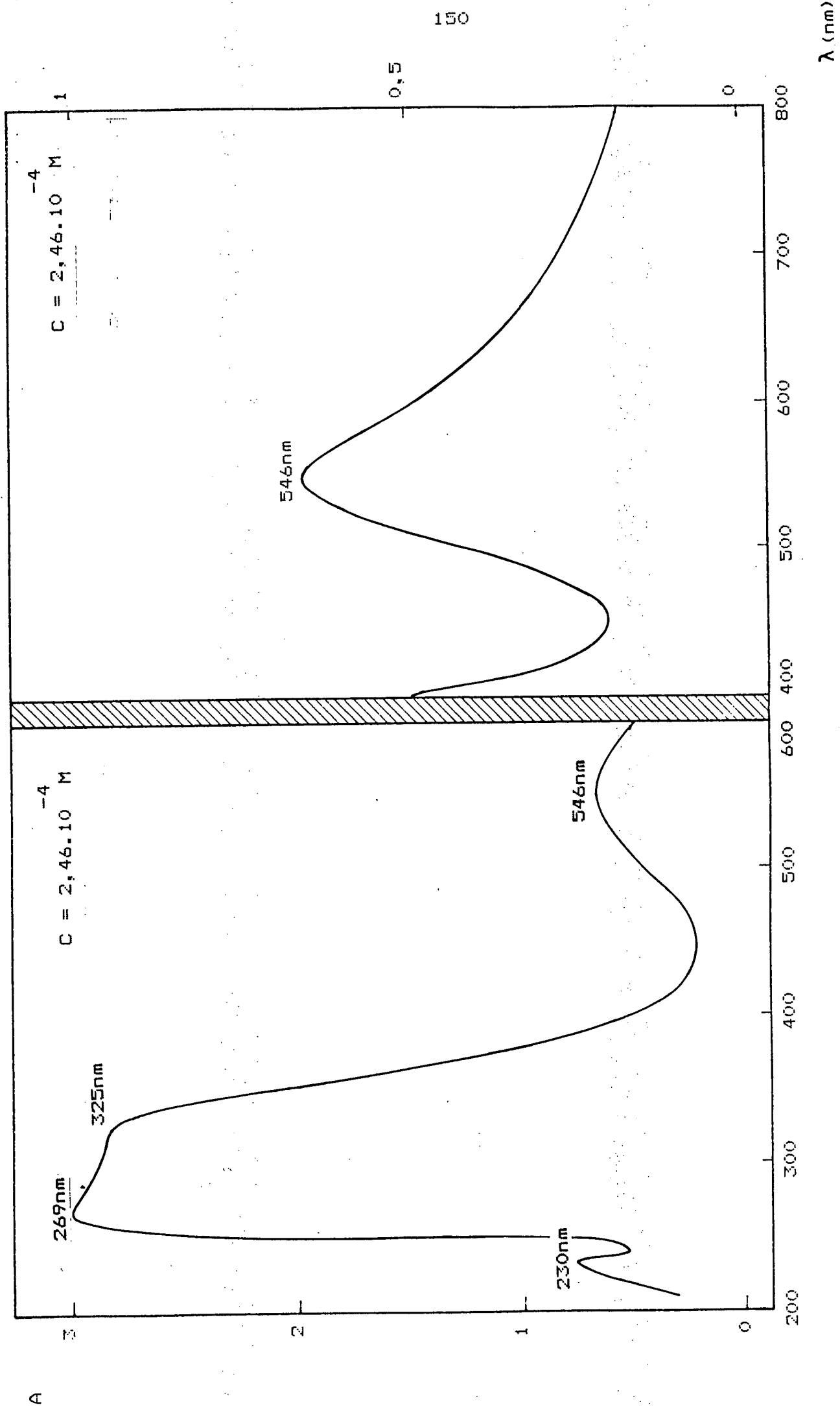


FIG. III.56.- Espectro electrónico de VO(OH) (C H NO).NC H en DMSO

2 14 12 2 5 5

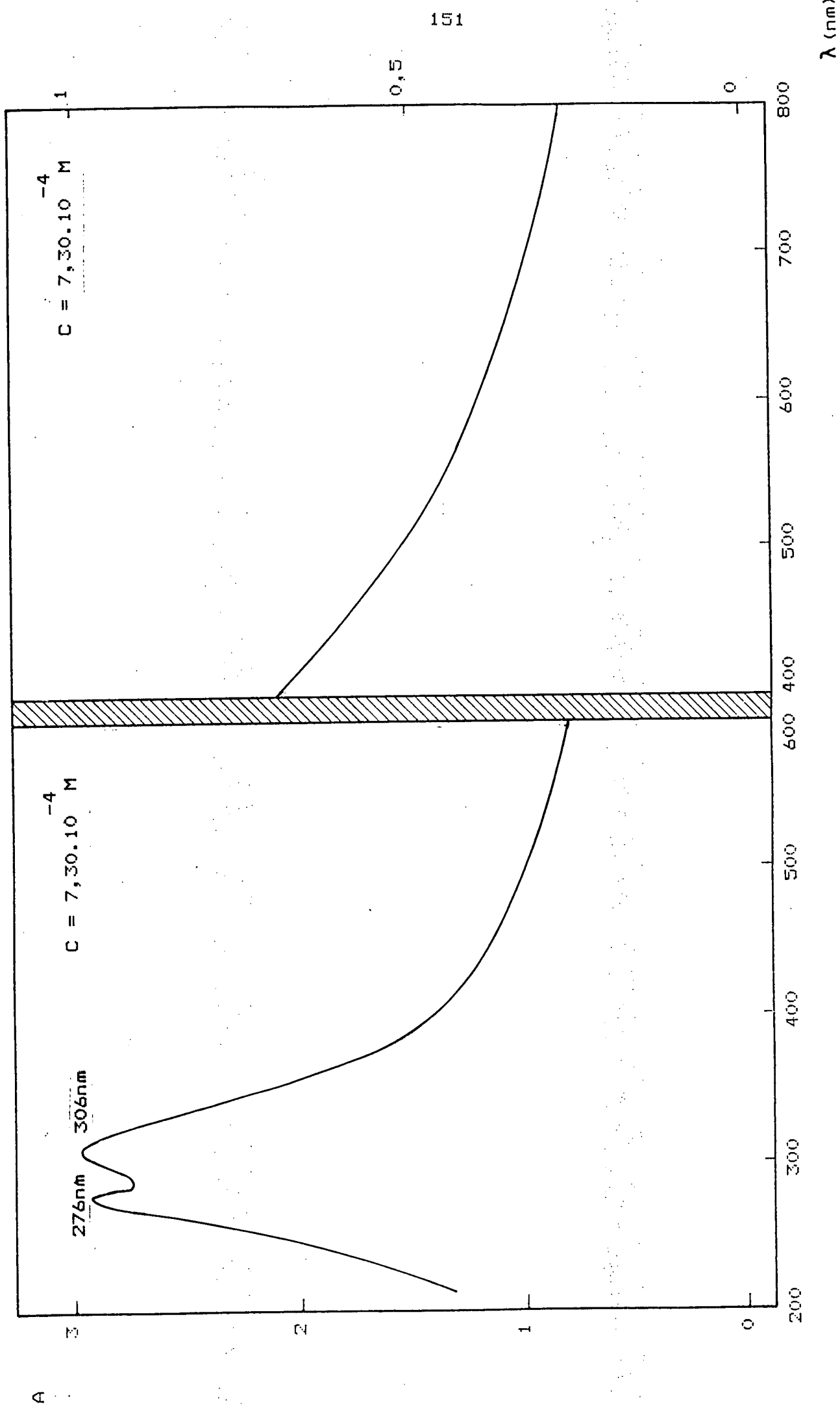


FIG. III.57.- Espectro electrónico de CHNO en DMSO

772

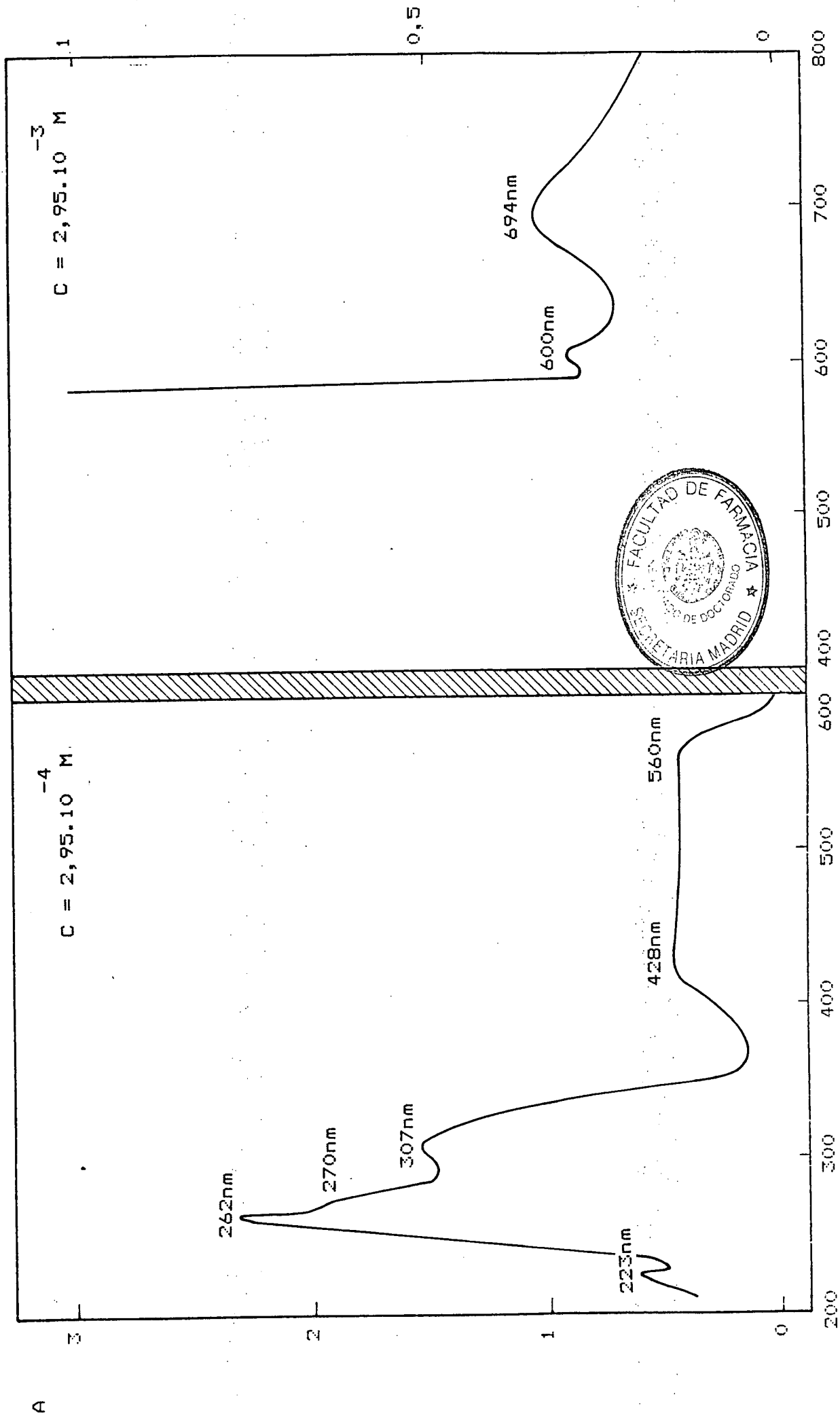


FIG. III.58.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{CH}_3)_2$ en DMSO
7 6 2 2

λ (nm)

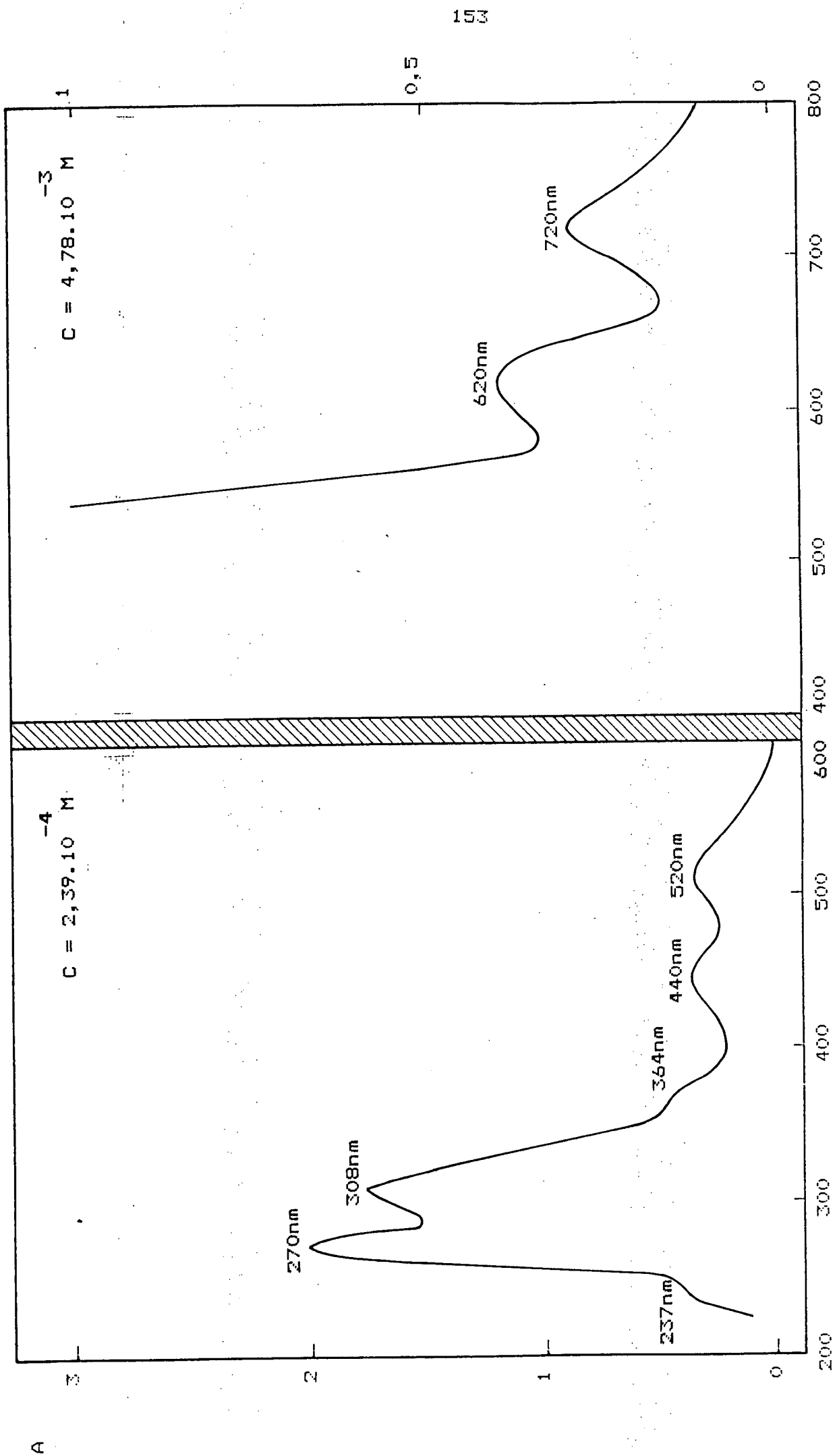
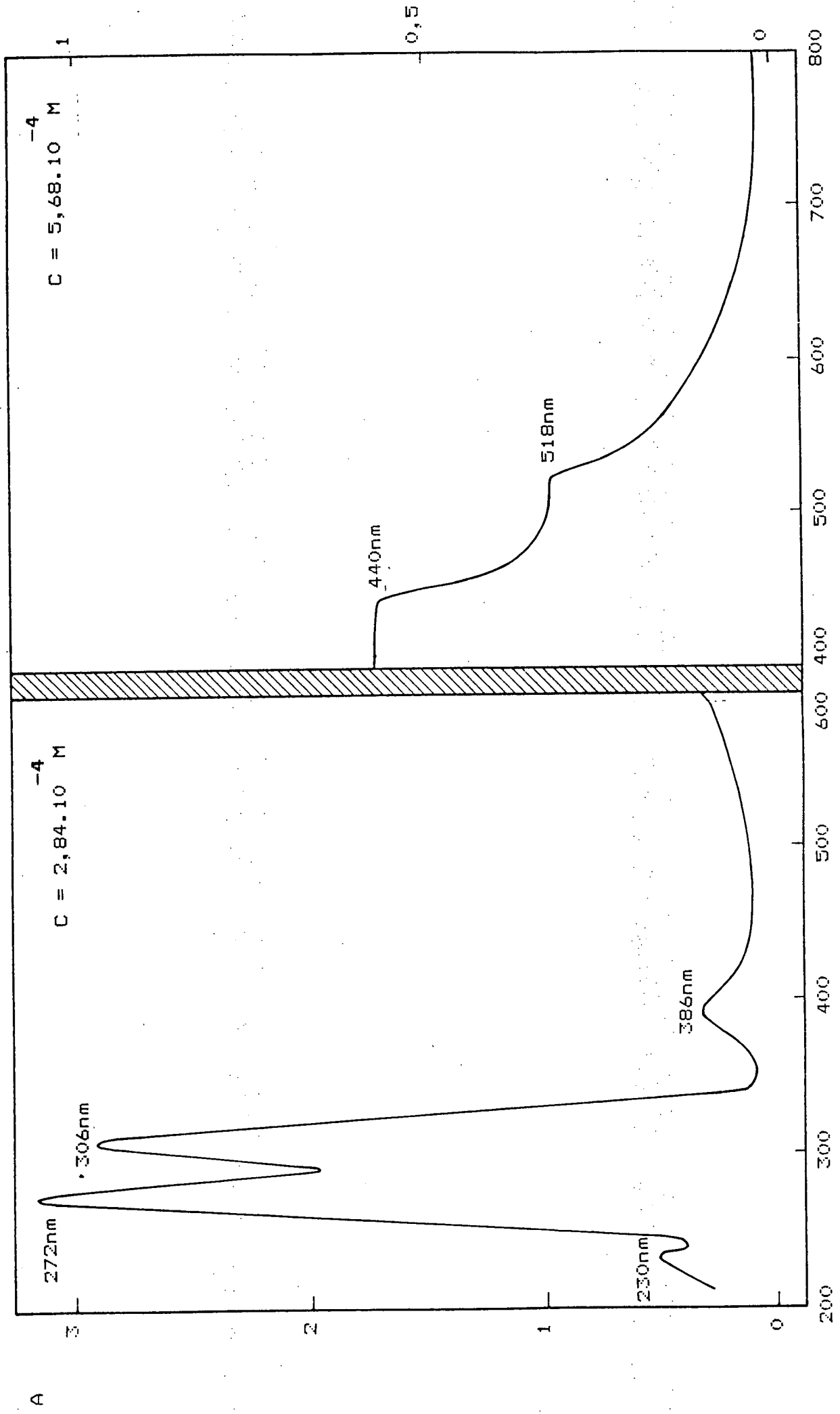


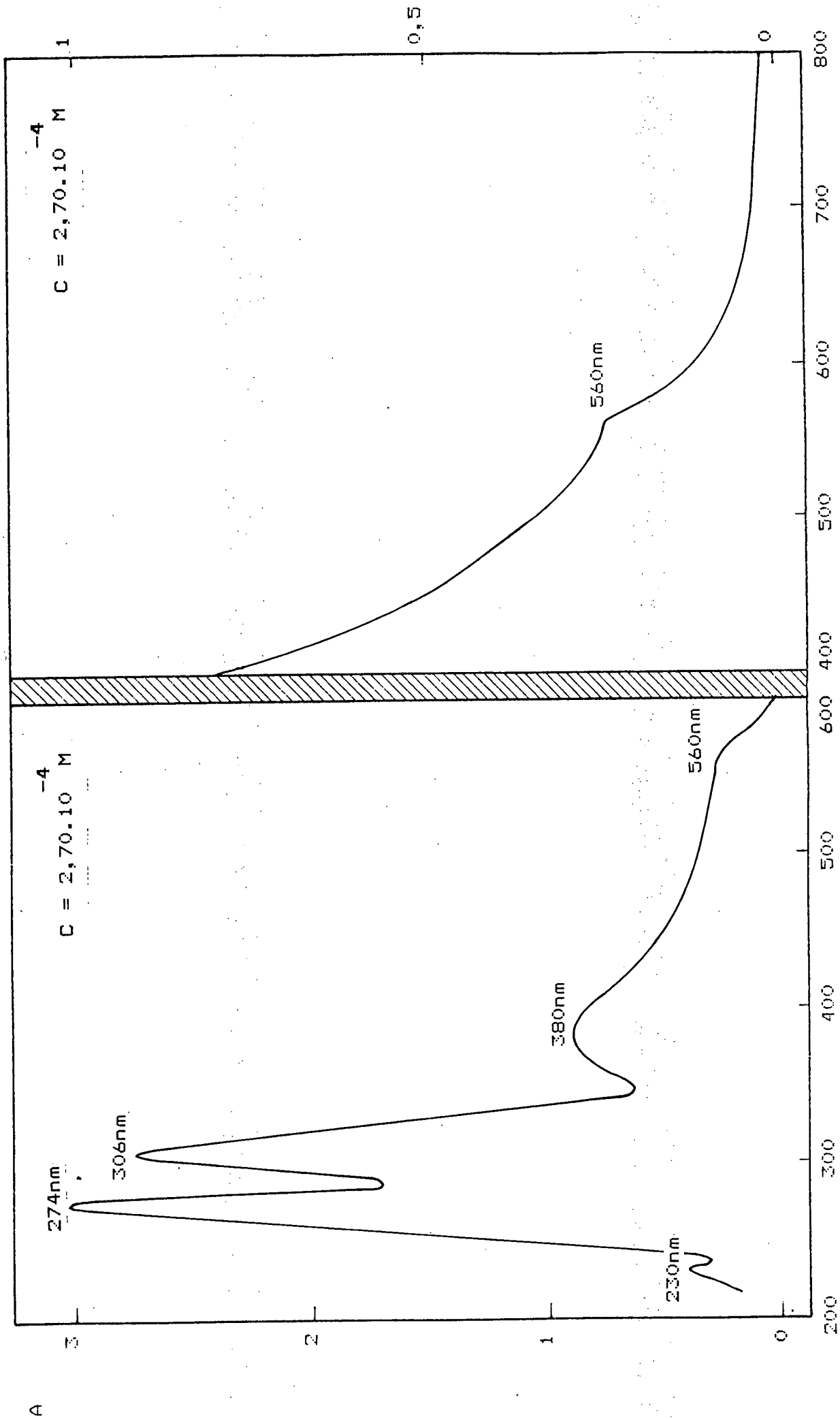
FIG. III.59.- Espectro electrónico de VO(CHNO)₂·nH₂O en DMSO
7 6 2 2 5 5



λ (nm)

FIG. III.60. - Espectro electrónico de VO(OH)_3 (C.H.N.O) en DMSO
7 6 2 2

A



λ (nm)

FIG. III.61.- Espectro electrónico de VOD1 (C H NO) en DMSO
7 6 2 2

A

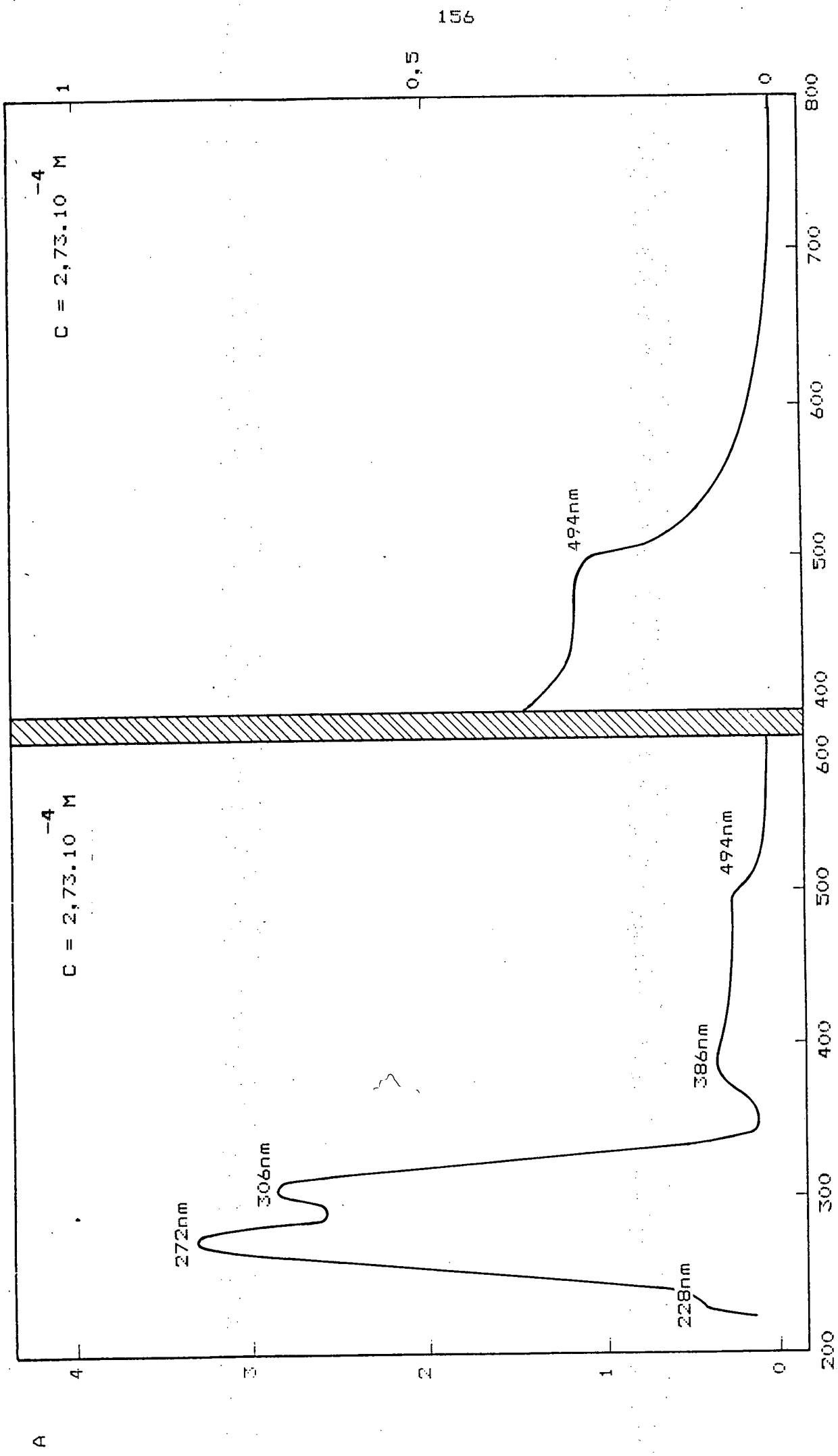
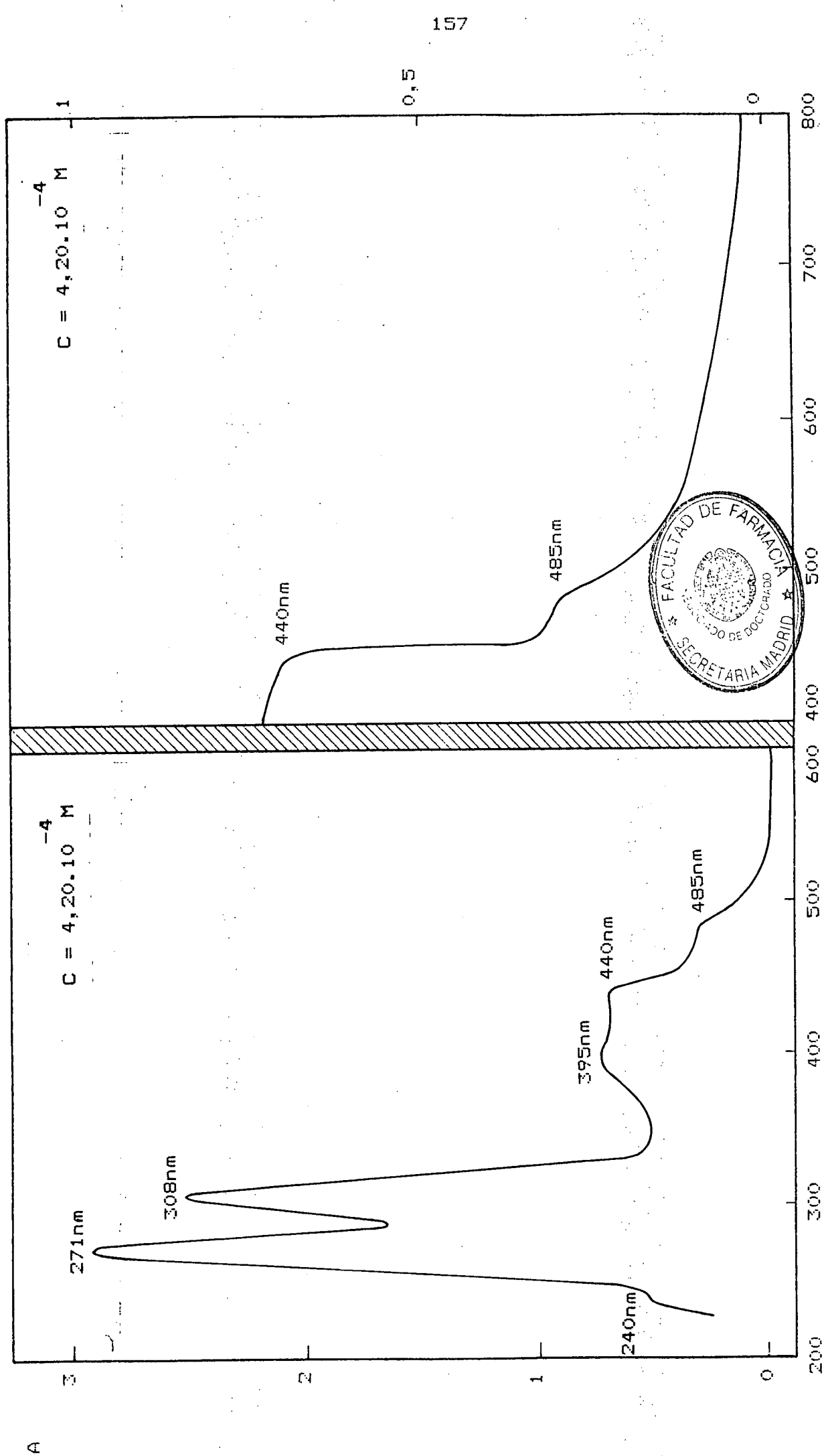


FIG. III.62.- Espectro electrónico de VD(OCH)₃ (C.H.N.O.) en DMSO

3 7 6 2 2



λ (nm)

FIG. III.63.- Espectro electrónico de VO(OH) (C H ND) en DMSO
2 7 6 2

A

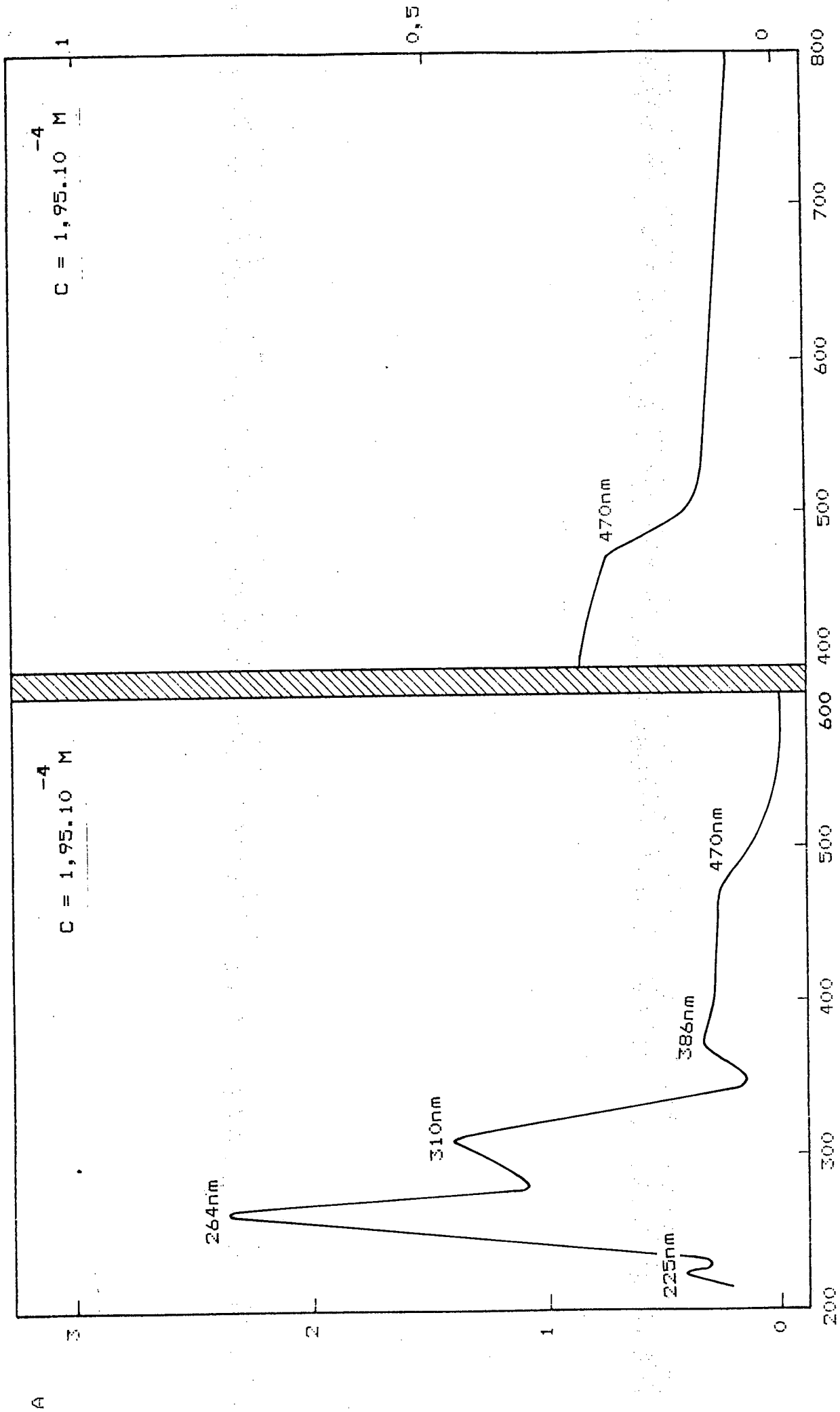
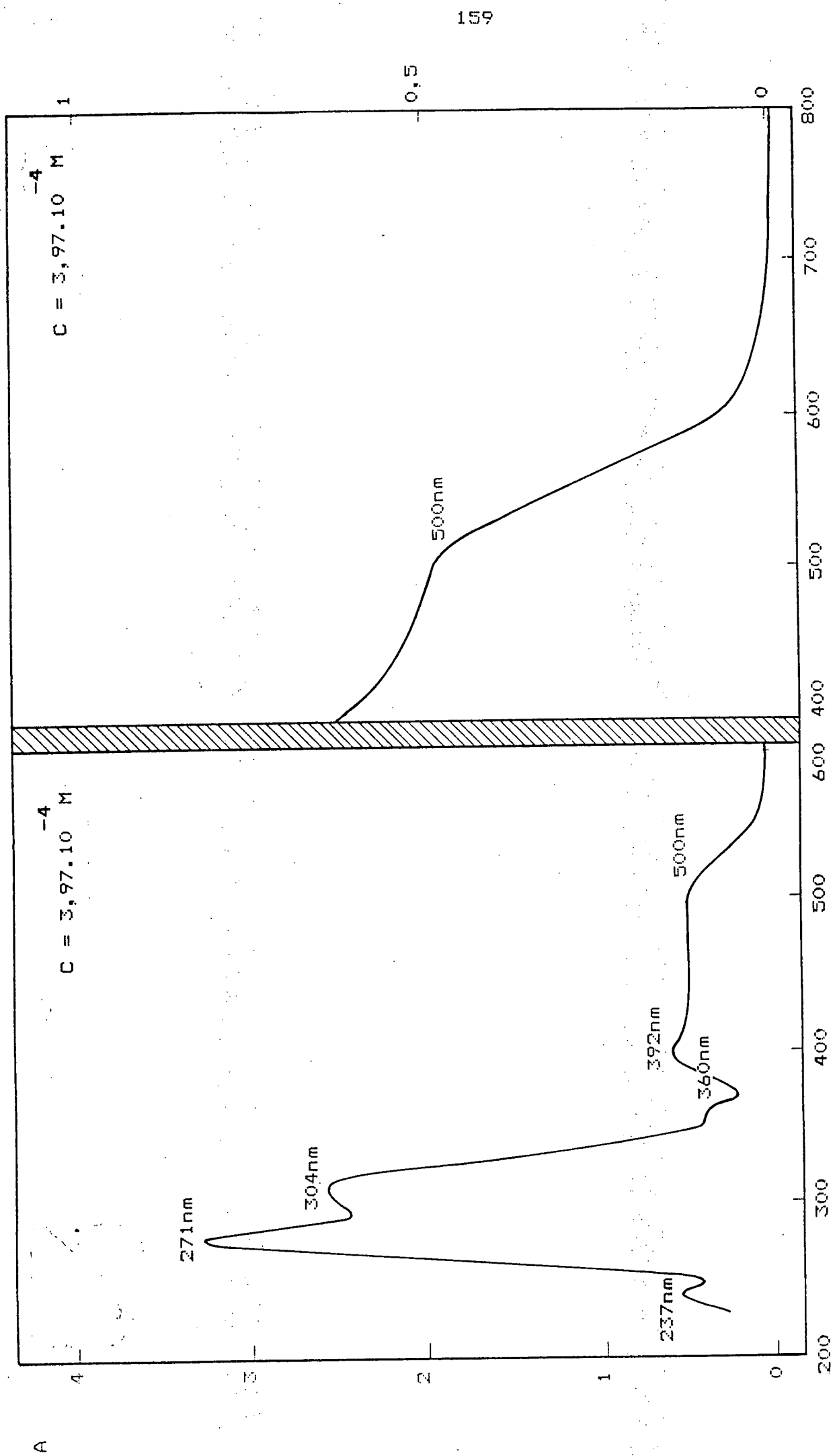


FIG. III.64.- Espectro electrónico de $V D(OH)Cl$ (C.H.N.O.) en DMSO

λ (nm)

A



λ (nm)

FIG. III.65.- Espectro electrónico de VO(OH)_2 (C.H.N.O.) en DMSO

3 7 6 2

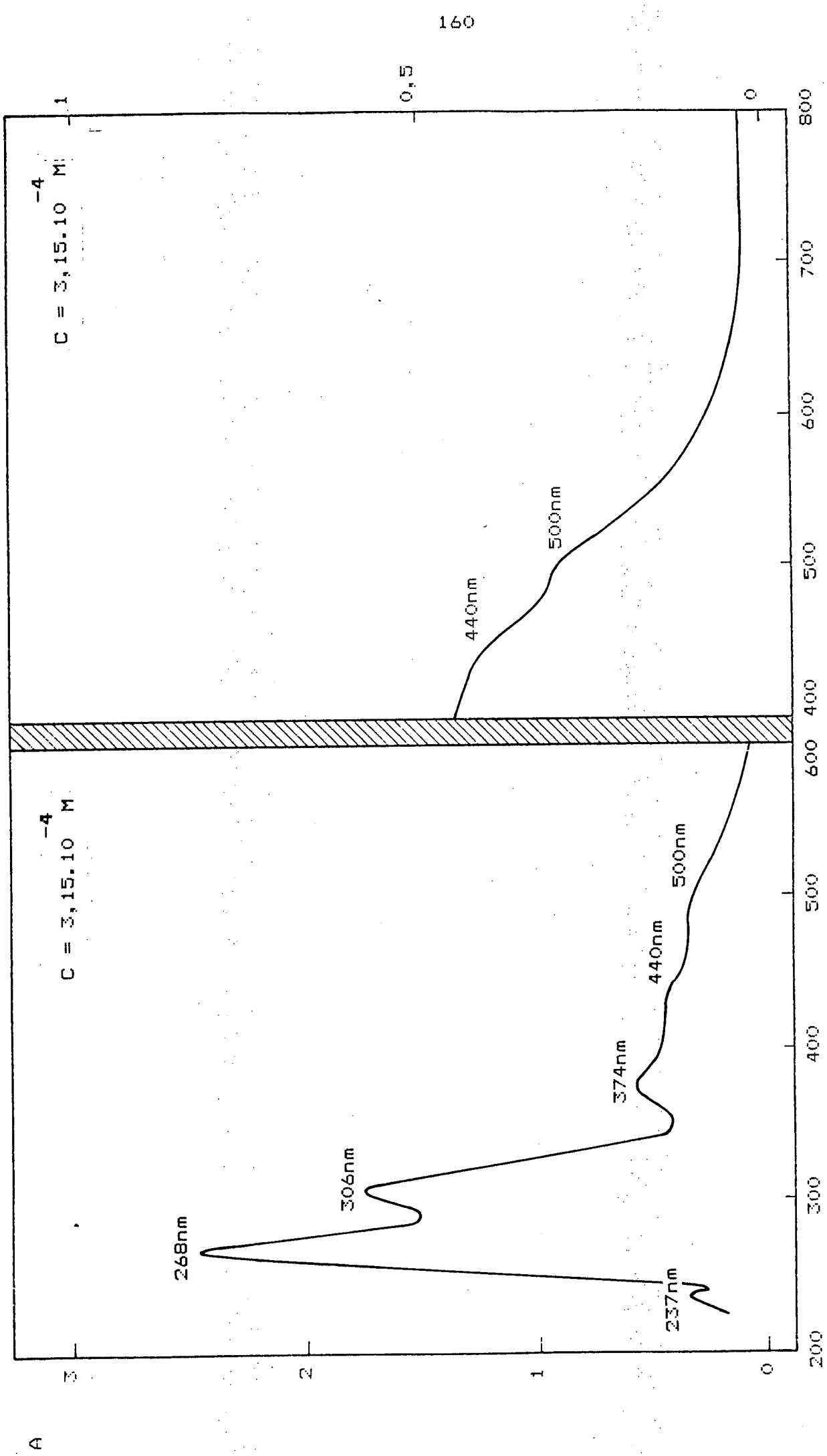
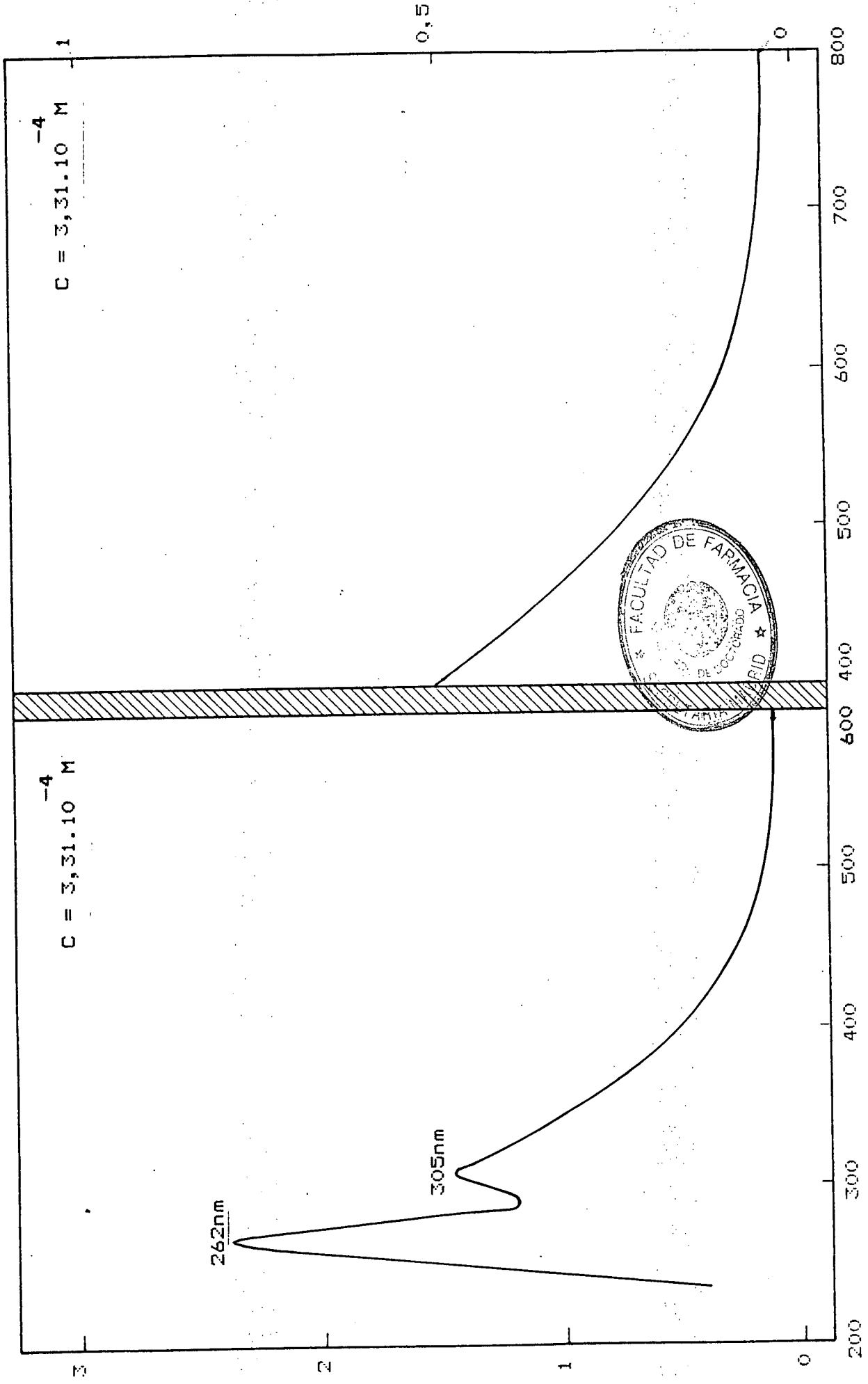


FIG. III.66.- Espectro electrónico de VO(OH) (C.H.N.O).NC.H en DMSO
2 7 6 2 5 5



λ (nm)

FIG. III.67.- Espectro electrónico de CHNO en DMSO
8 9 2

A

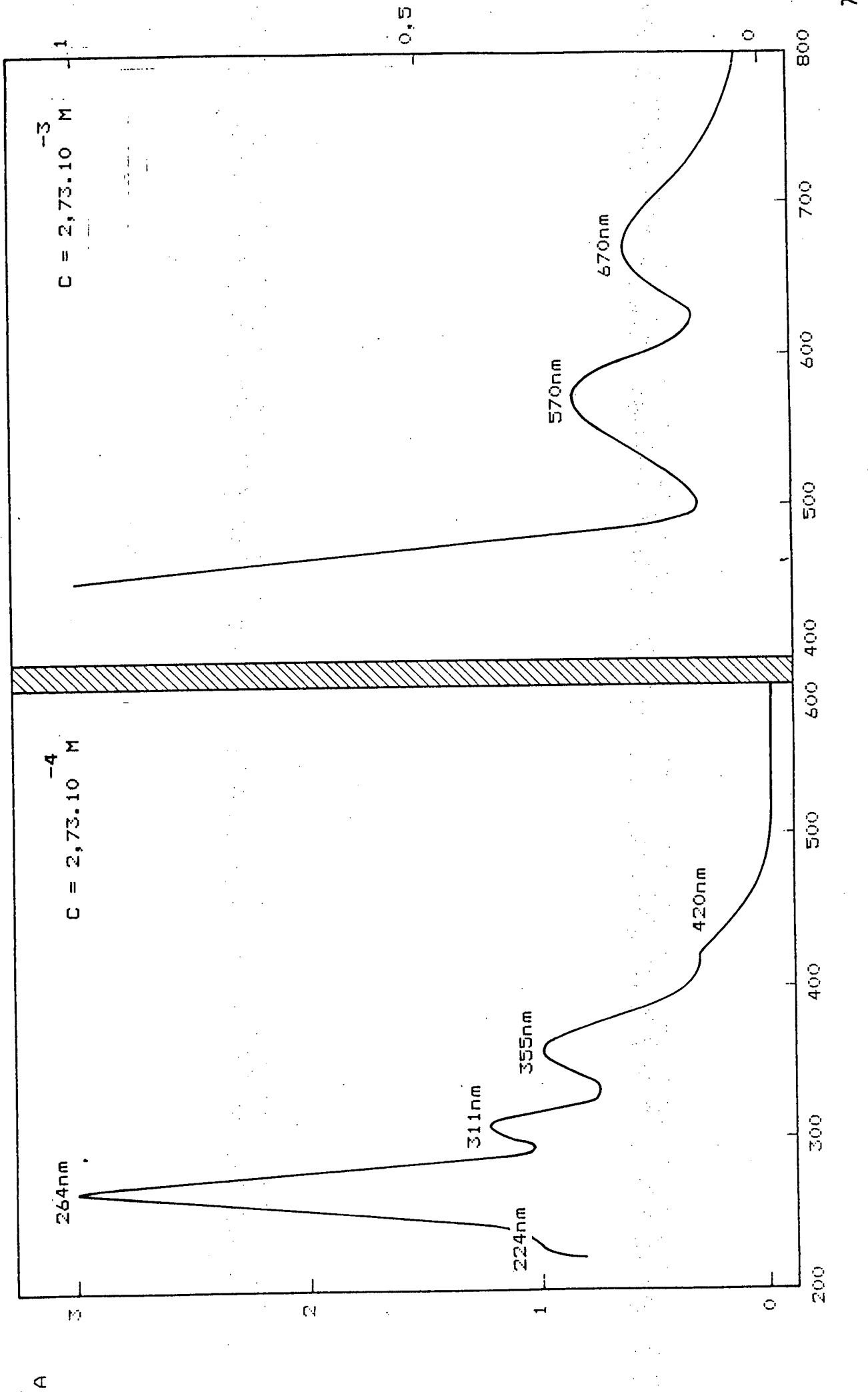


FIG. III.68.- Espectro electrónico de VO(CHND) en DMSO
8 8 2 2

λ (nm)

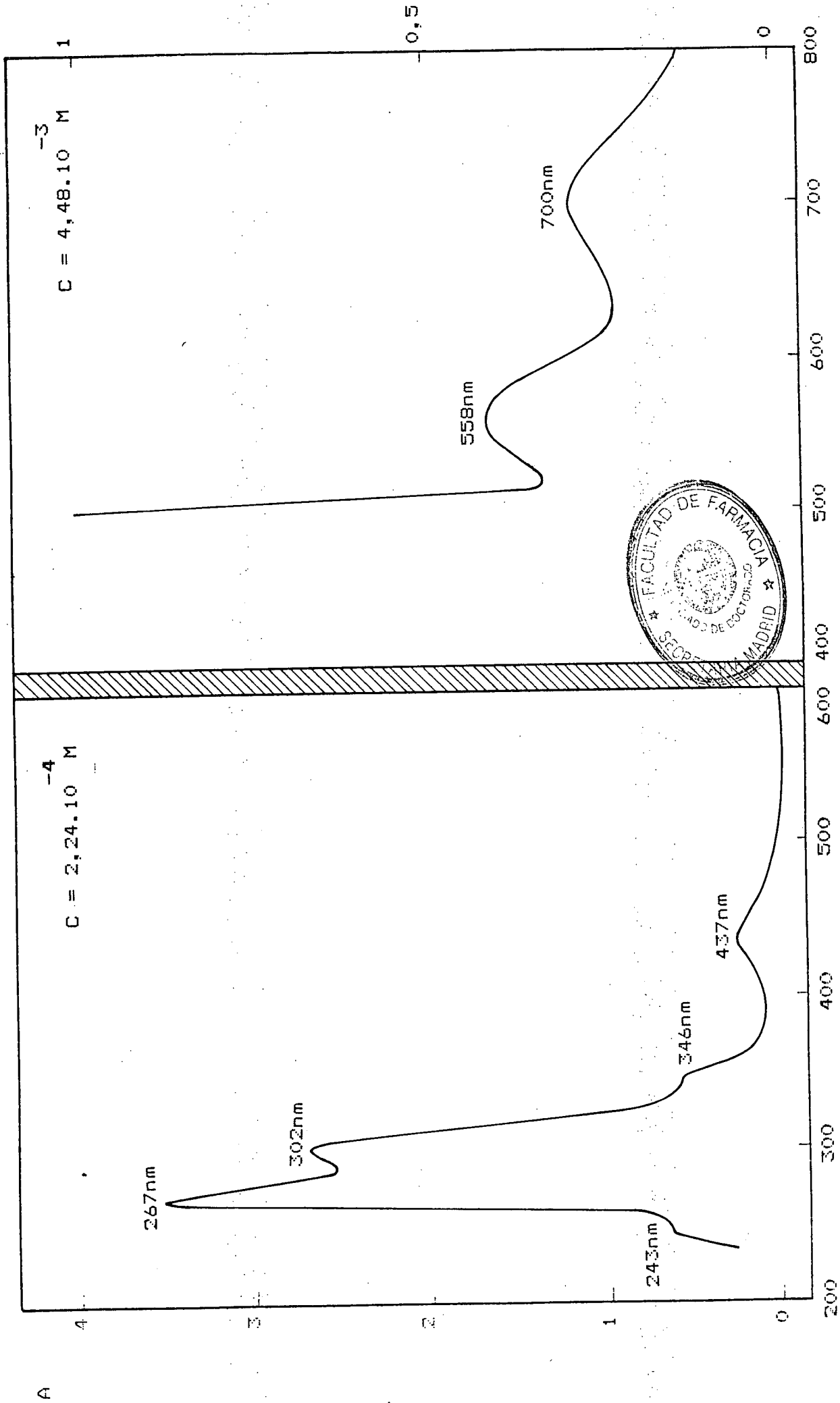
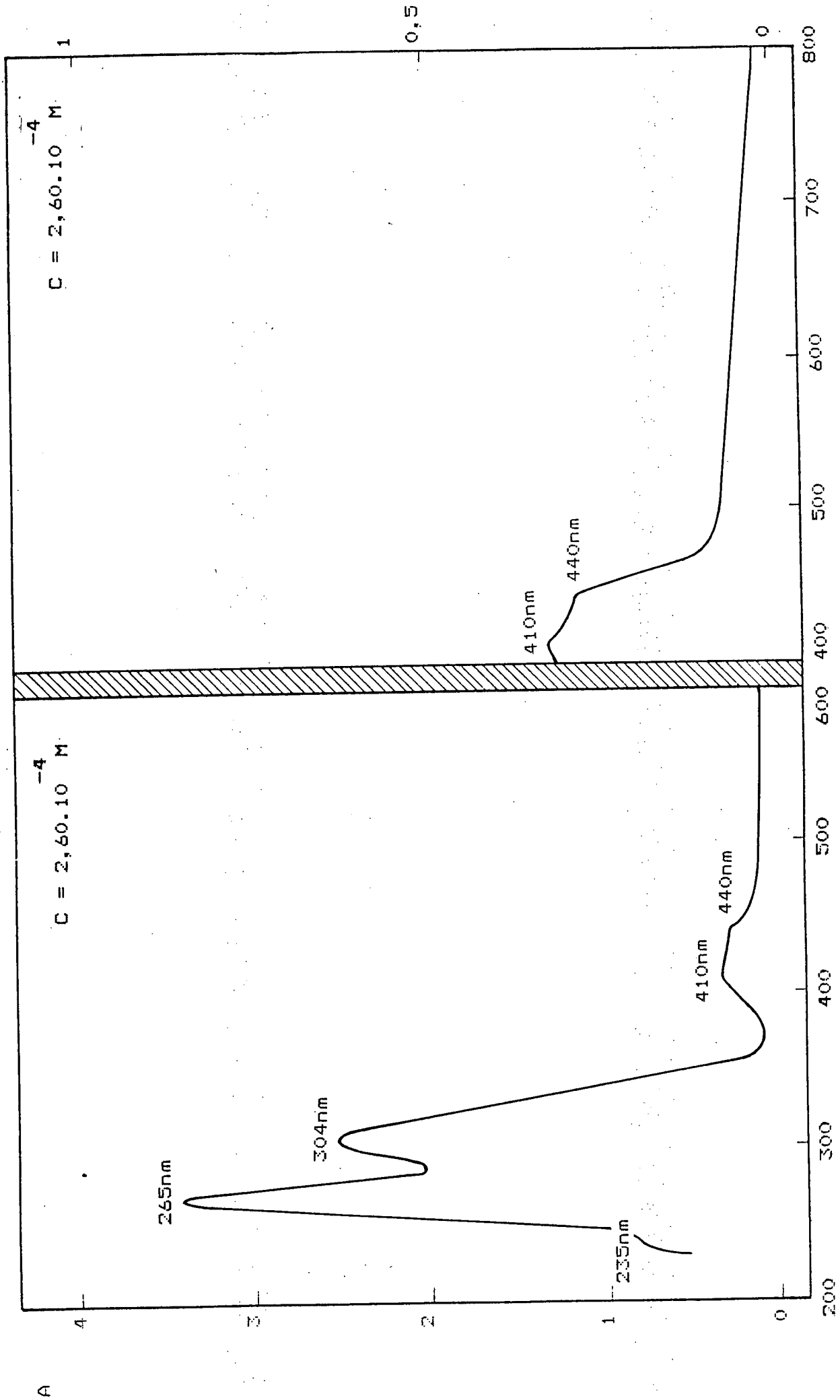


FIG. III.69.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en DMSO
88 22 55

λ (nm)



λ (nm)

FIG. III.70.- Espectro electrónico de VO(OH) (C H NO) en DMSO
8 8 2 2

A

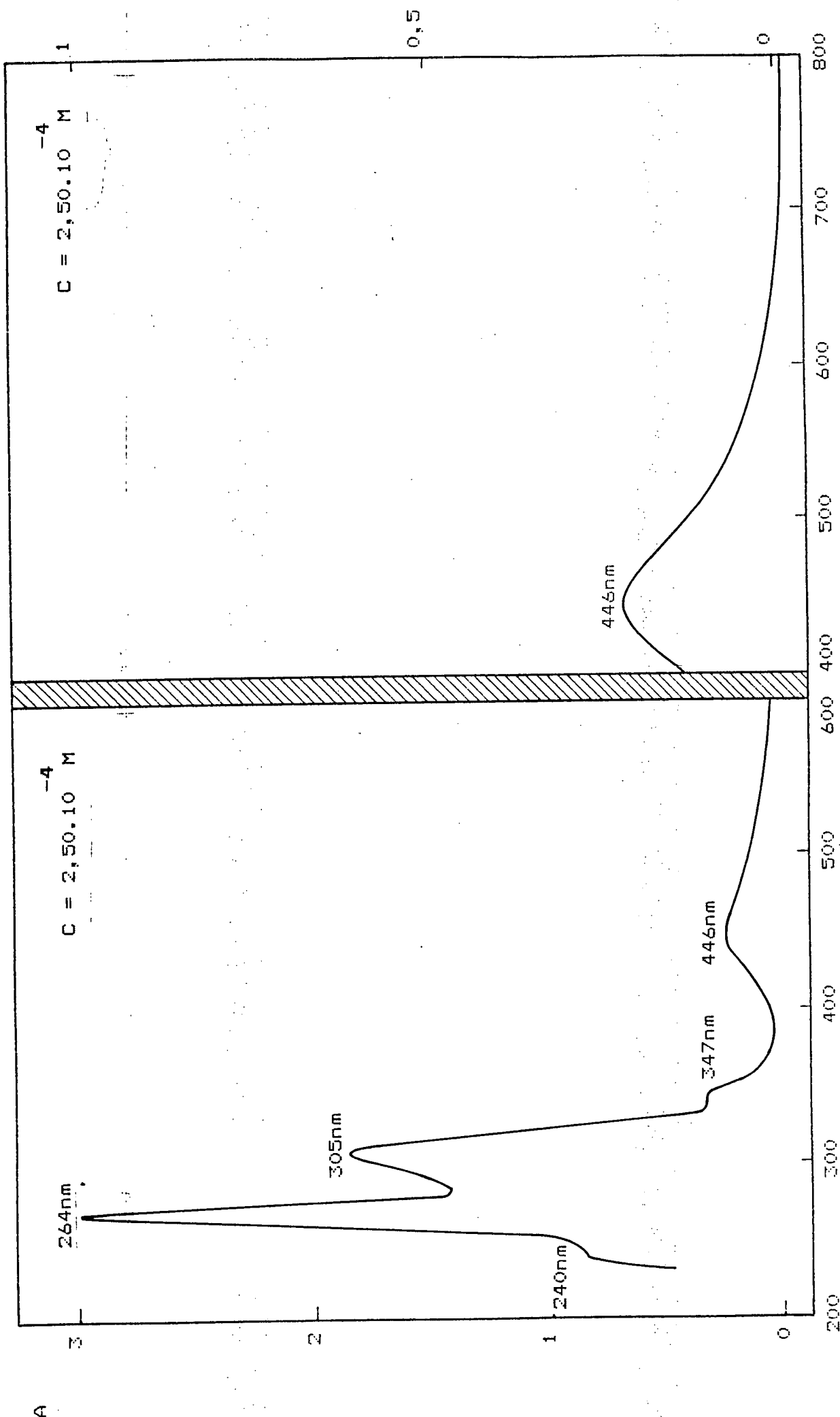
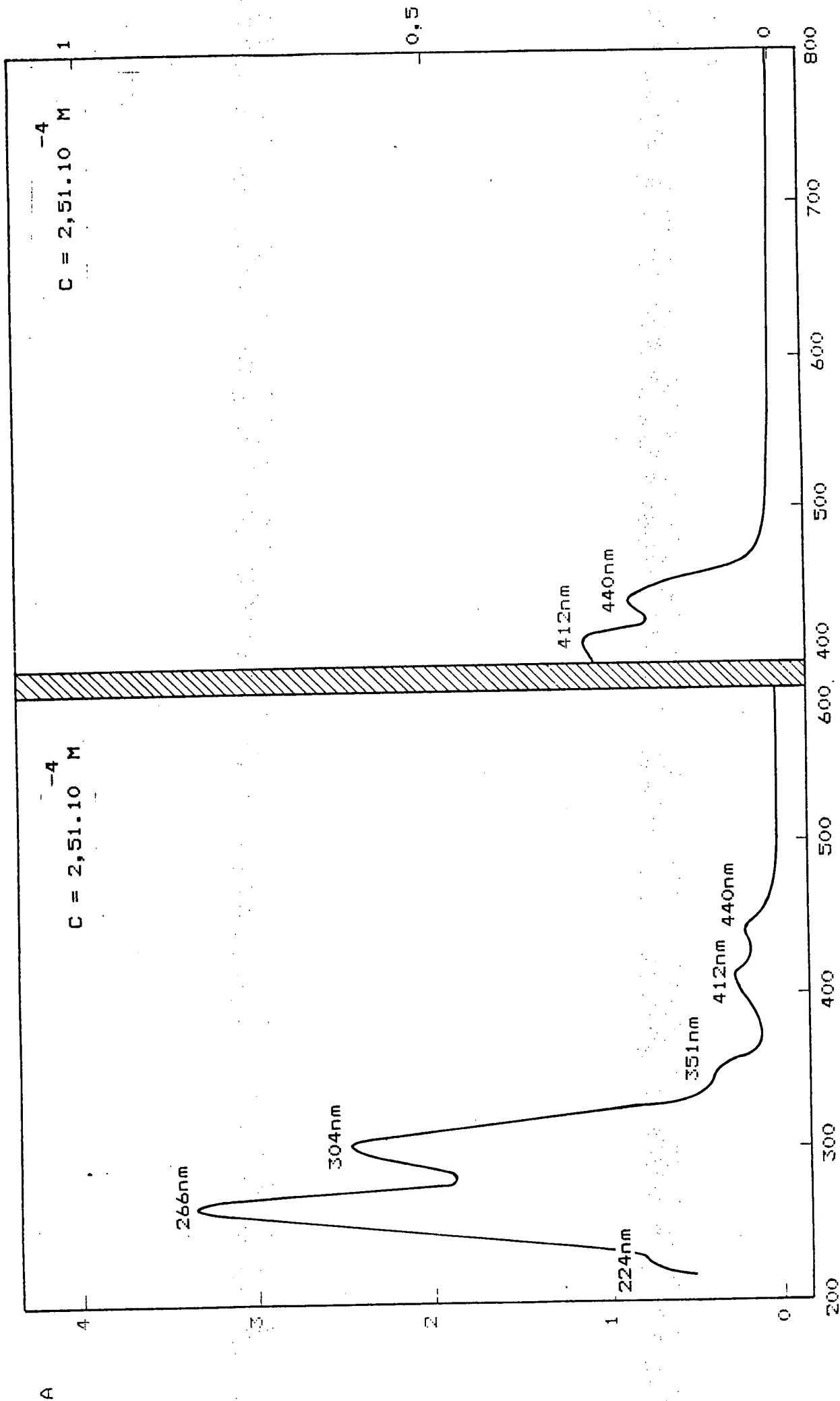


FIG. III.71.- Espectro electrónico de $VCl(C H NO)$ en DMSO
88 2.2

λ (nm)



λ (nm)

FIG.III.72.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{OCH})_3$ (C.H.N.O.) en DMSO

3 8 8 2 2

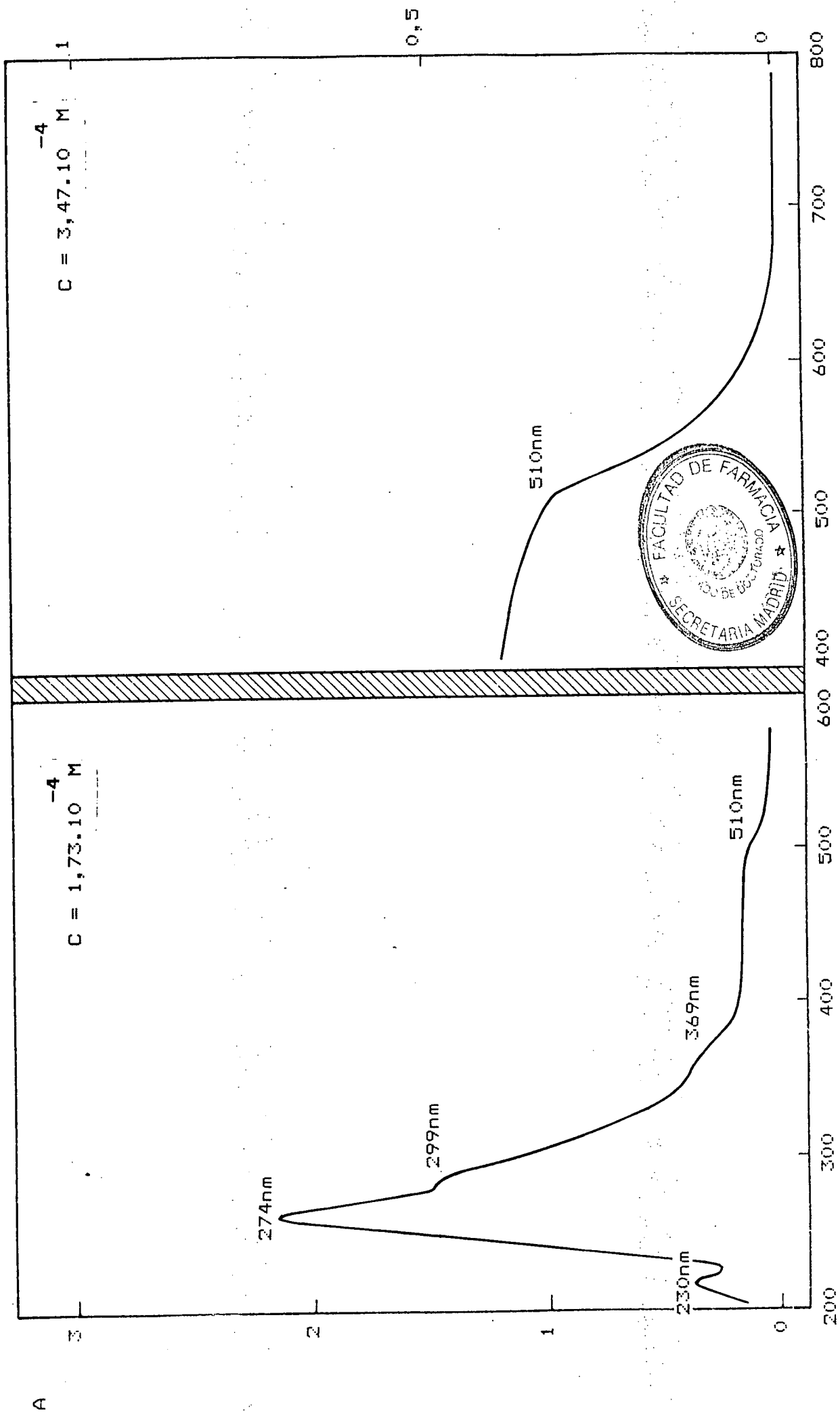


FIG. III.73.- Espectro electrónico de VOCI (C H NO) en DMSO
2 8 8 2

λ (nm)

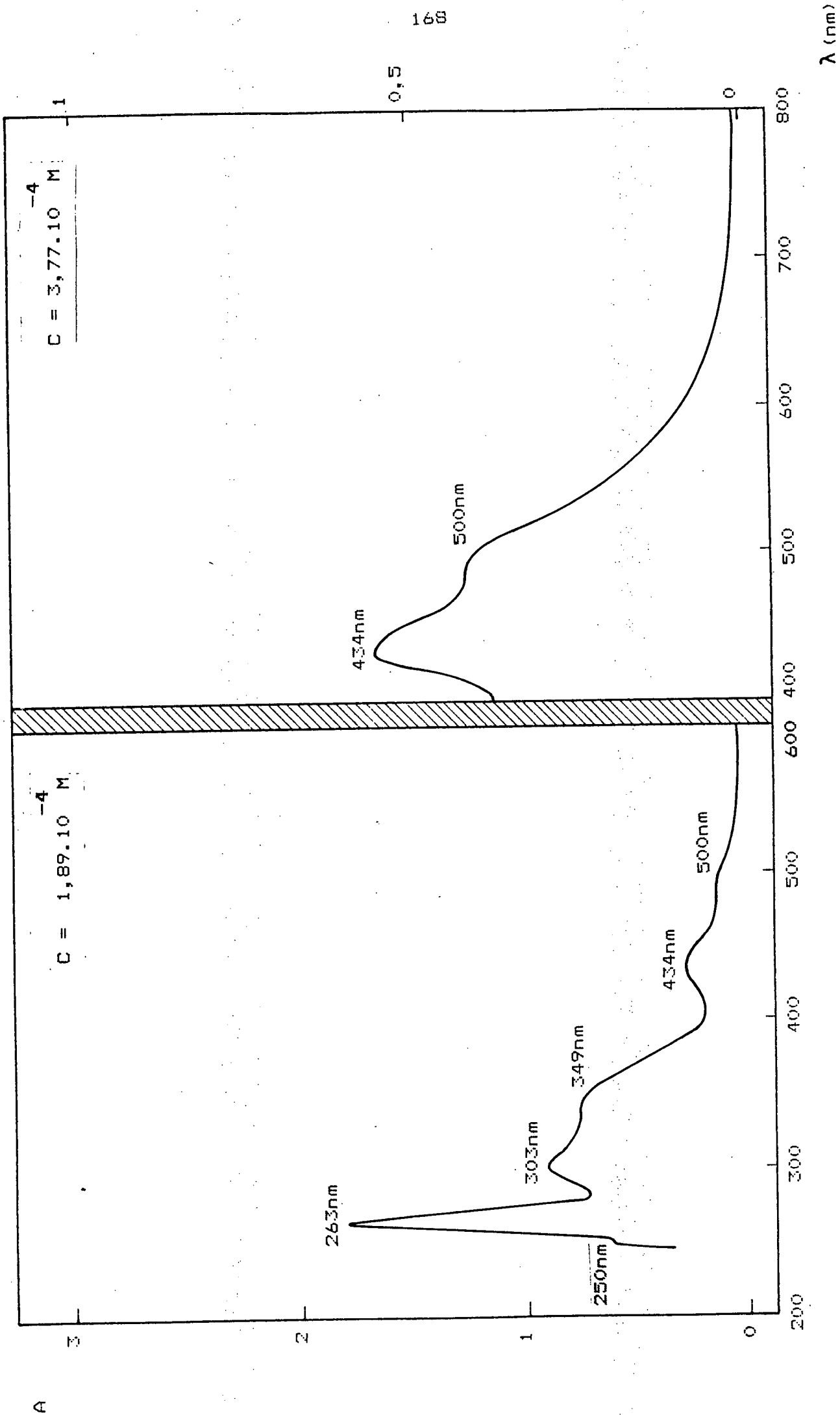
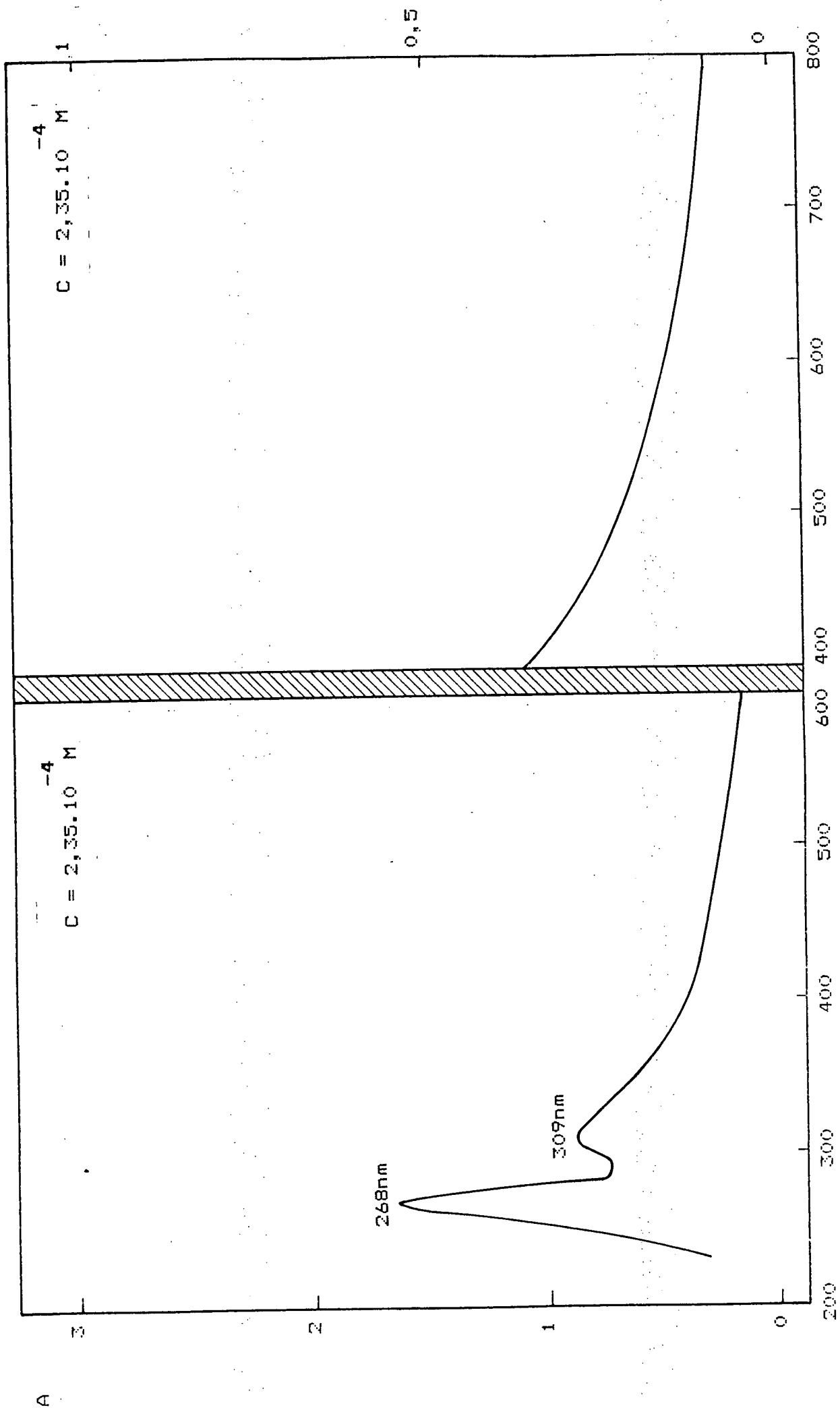


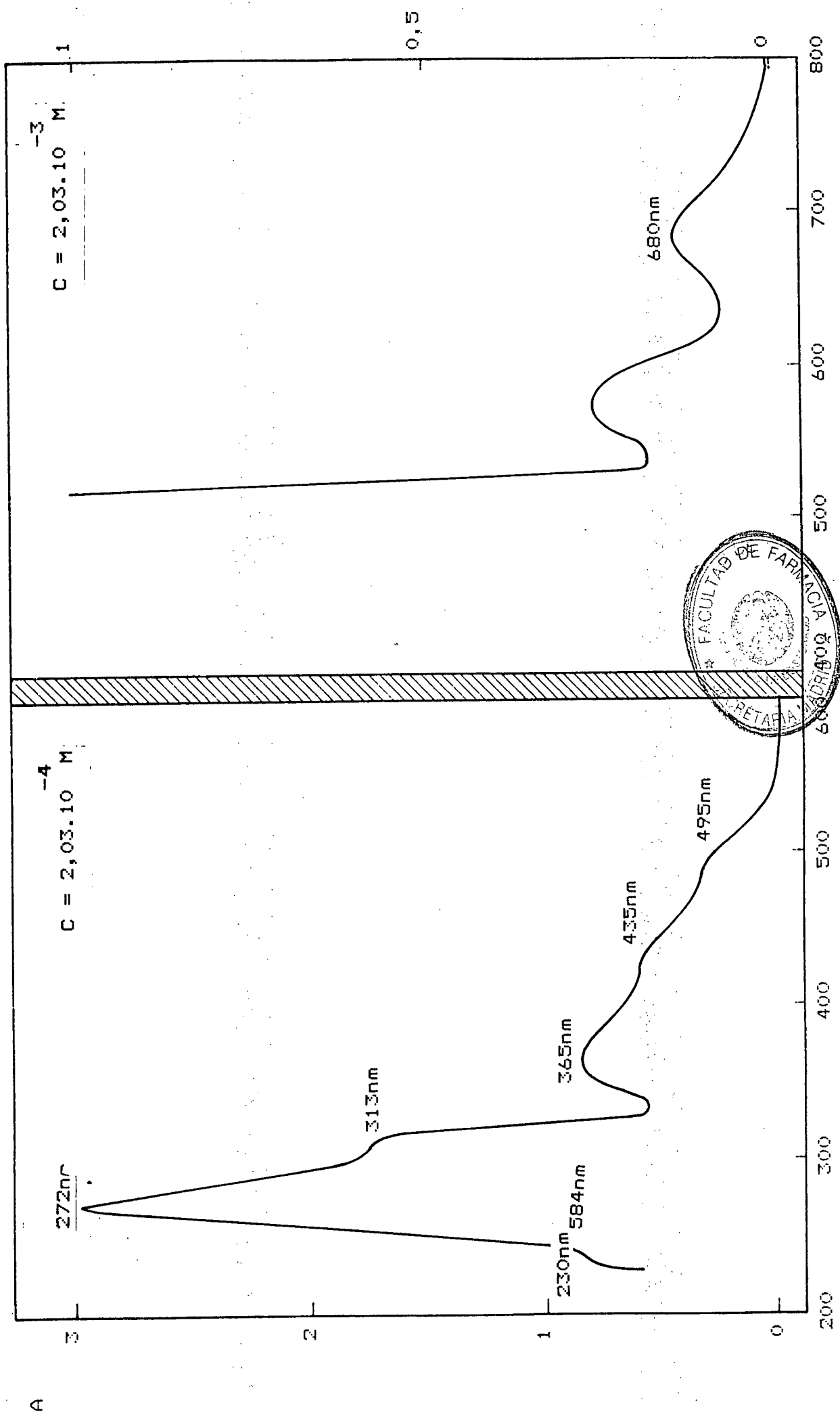
FIG. III.74.- Espectro electrónico de $\text{VO(OH)(OCH}_3\text{)}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$) en DMSO

3 8 8 2



λ (nm)

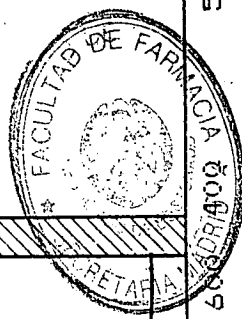
FIG. III.75.- Espectro electrónico de $C_{12}H_{10}NO$ en DMSO
13 11 2



λ (nm)

FIG. III.76.- Espectro electrónico de VO(C H NO) en DMSO

13 10 2 2



A

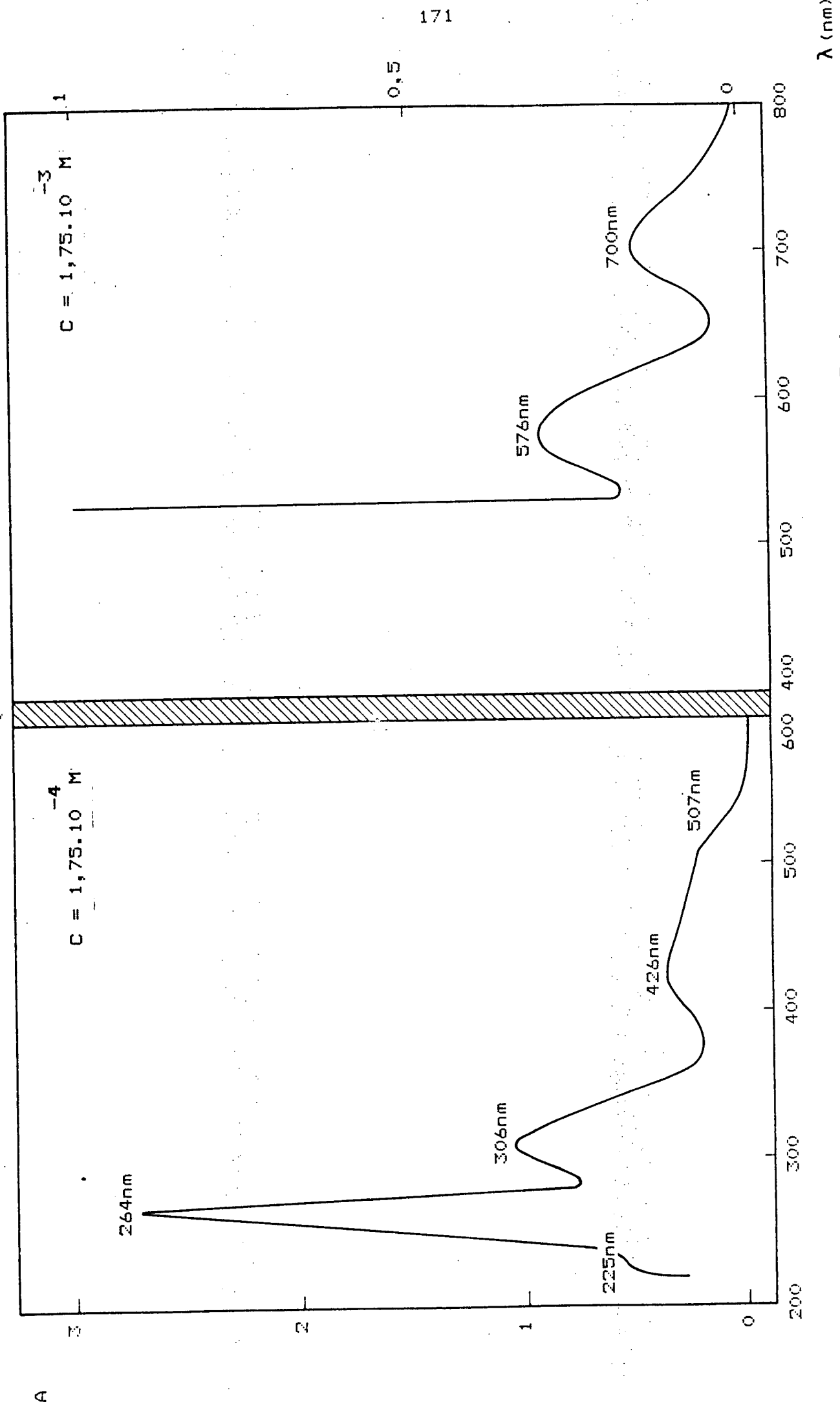


FIG. III.77.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en DMSO
13 10 2 2 5 5

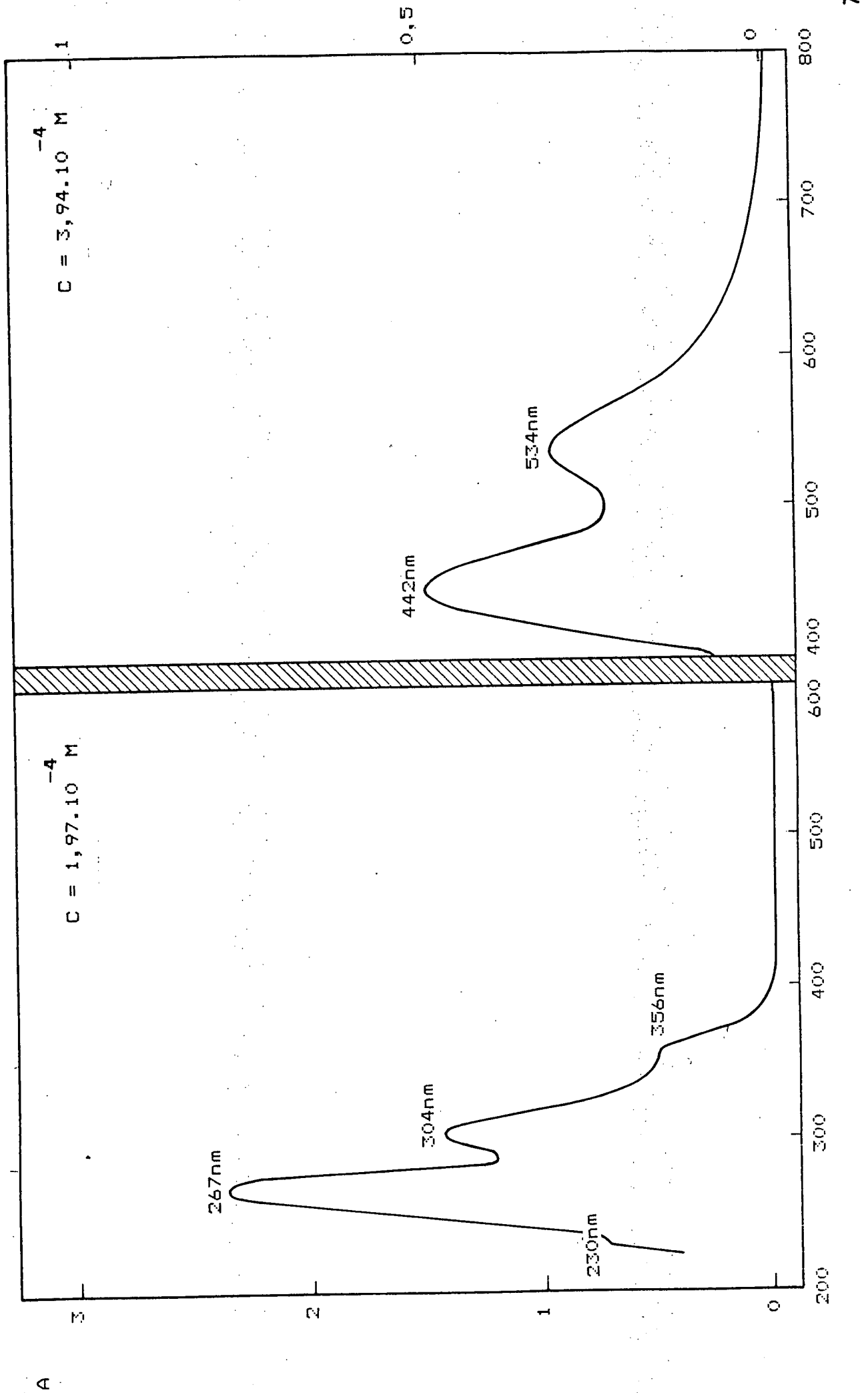


FIG. III.78.- Espectro electrónico de VO(OH)_3 ($\text{C} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO
13 10 2 2

λ (nm)

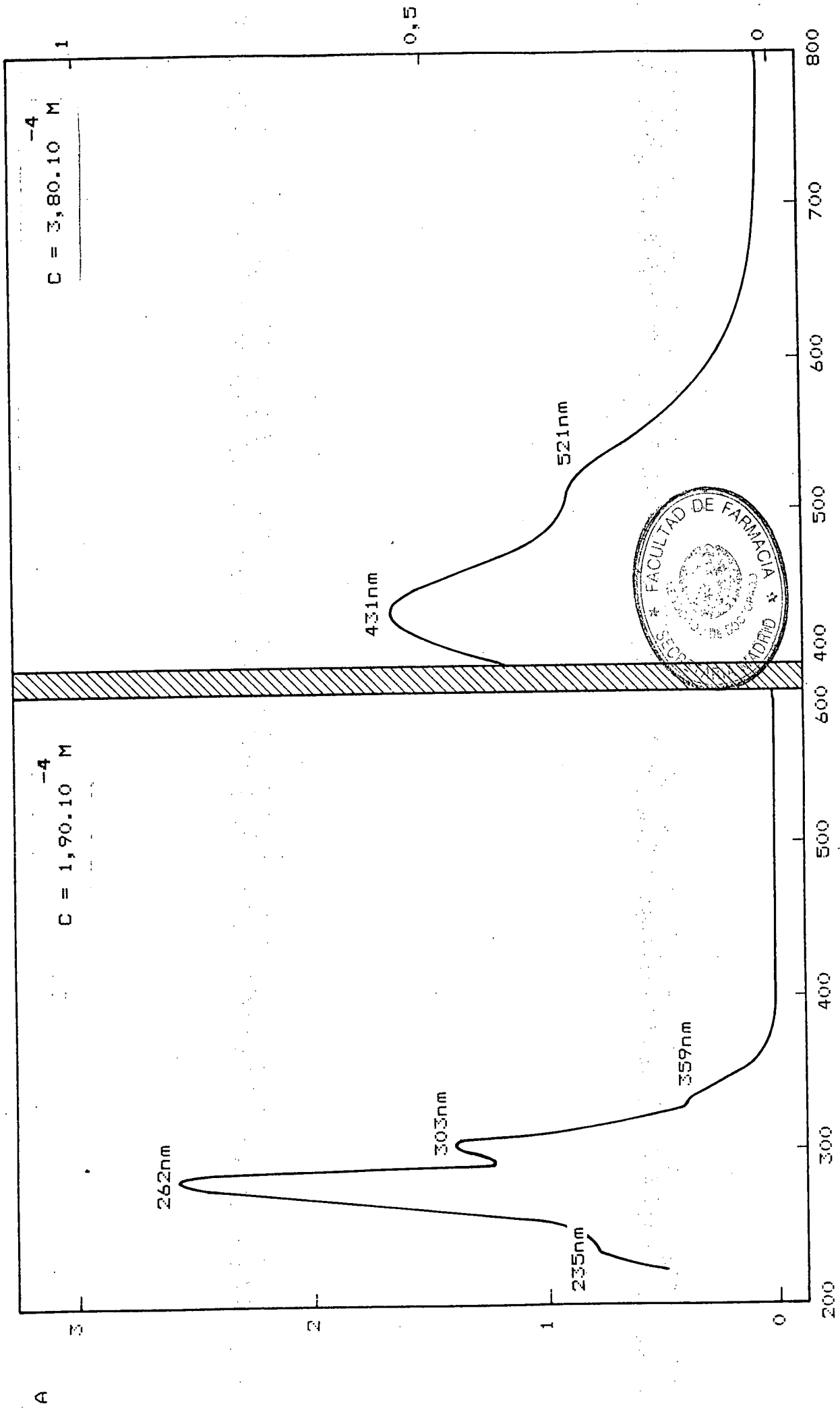


FIG. IÍI.79.- Espectro electrónico de VCl_3 (C H NO) en DMSO
13 10 22

λ (nm)

A

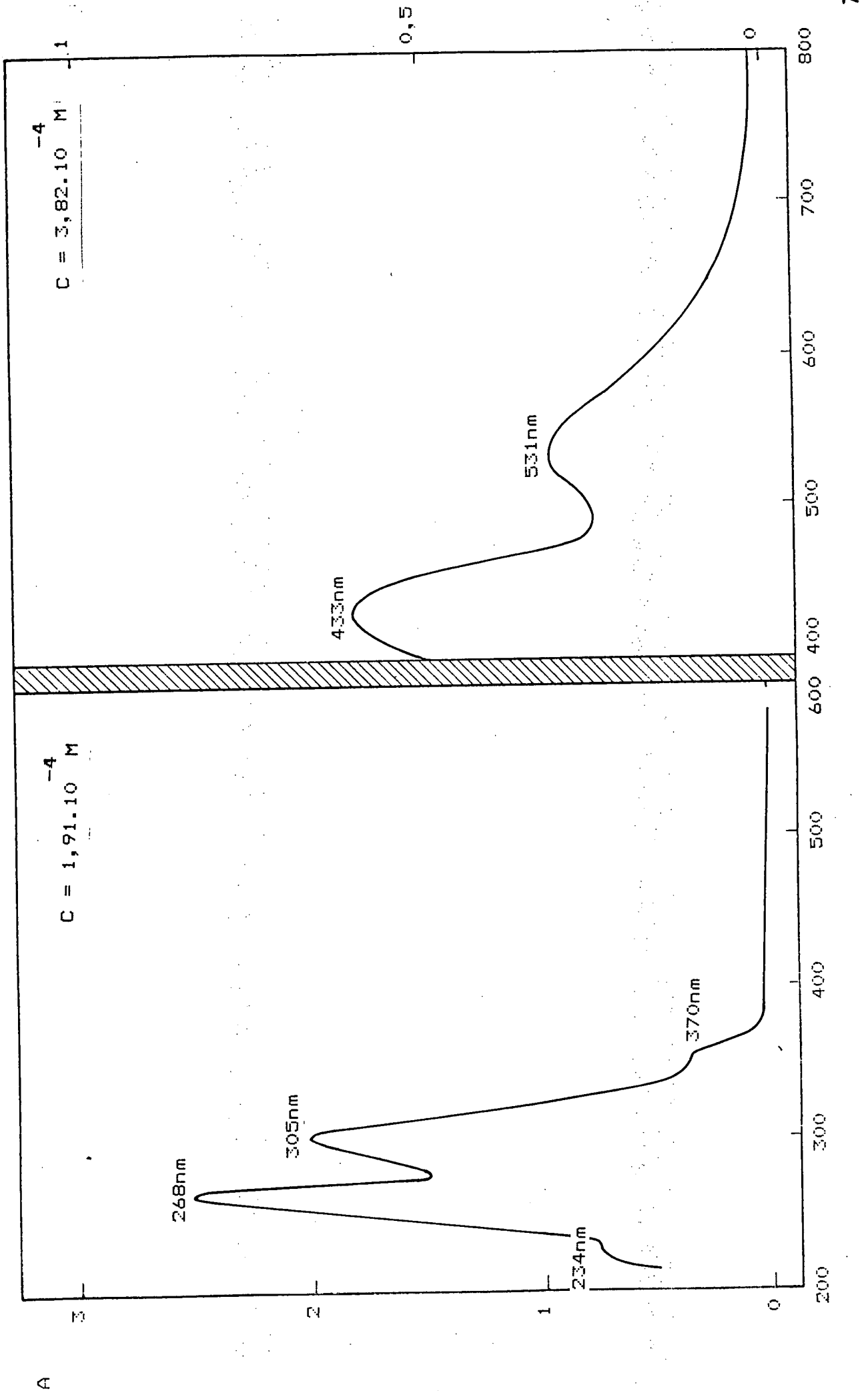


FIG. III.80.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{OCH})_3$ ($\text{C} = 1,91 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO
3 13 10 2 2

λ (nm)

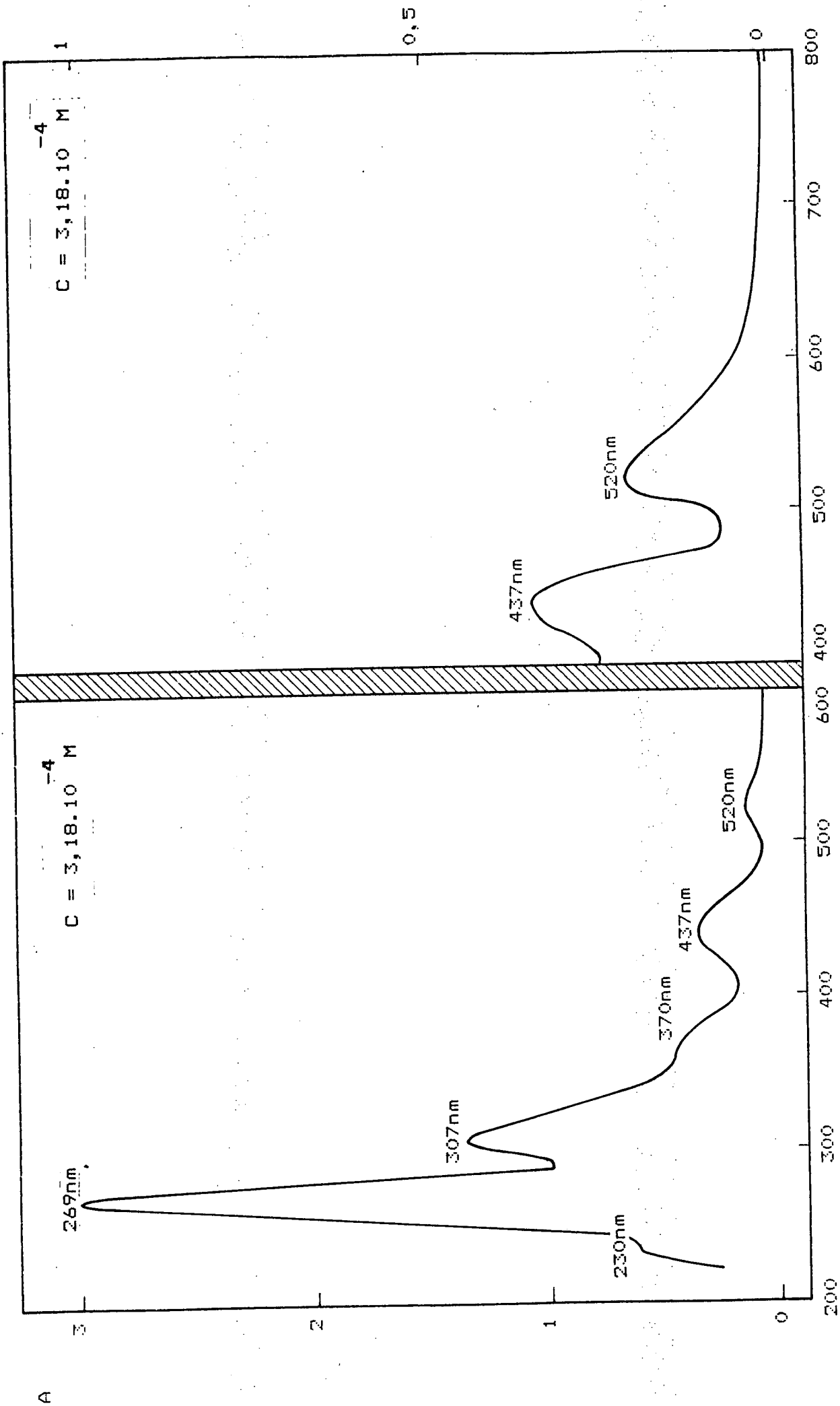


FIG. III.81.- Espectro electrónico de VO(OH) ($C = 3,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO

λ (nm)

A

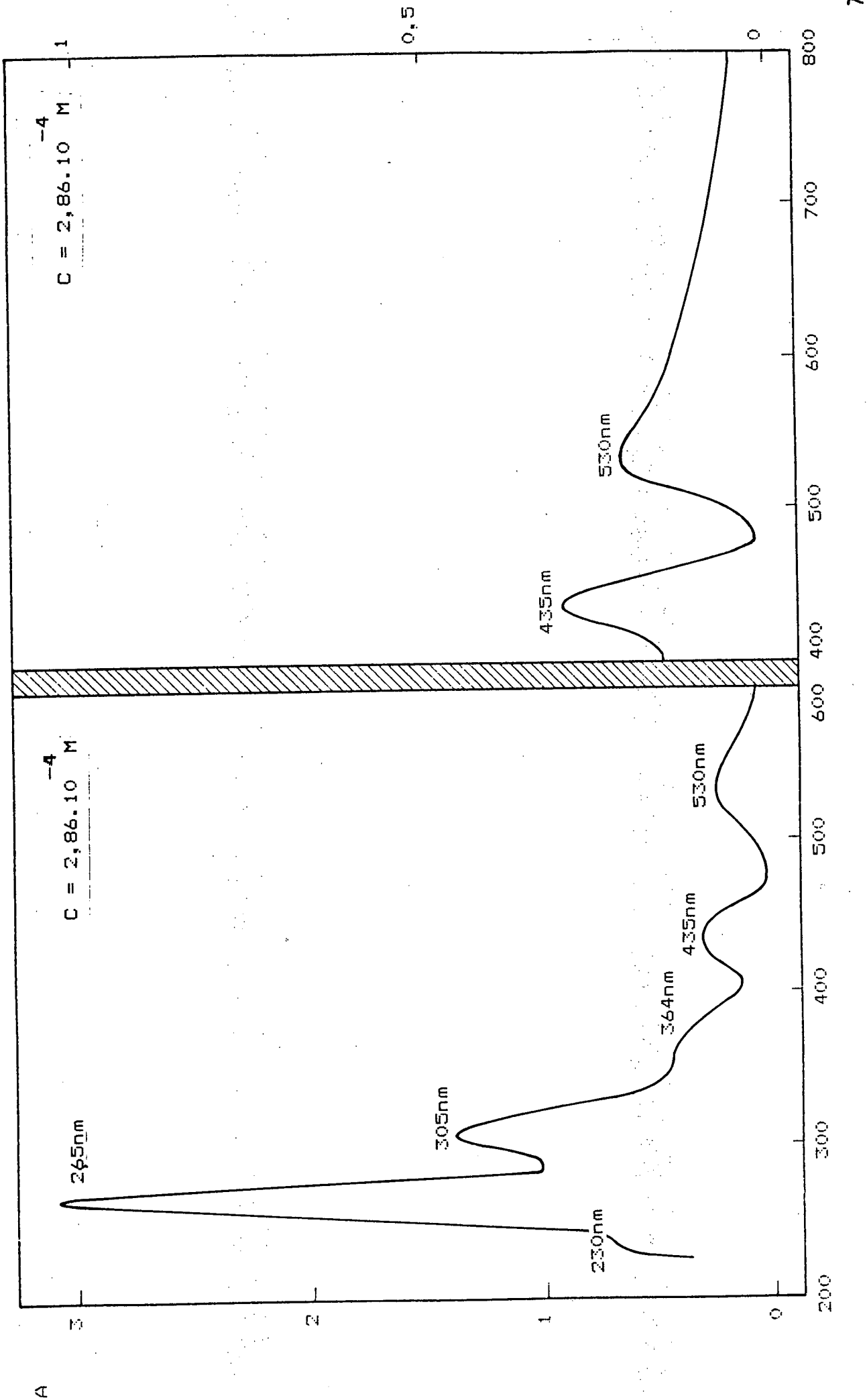


FIG. III.82.- Espectro electrónico de VOD1 (C H NO) en DMSO
2 13 10 2

λ (nm)

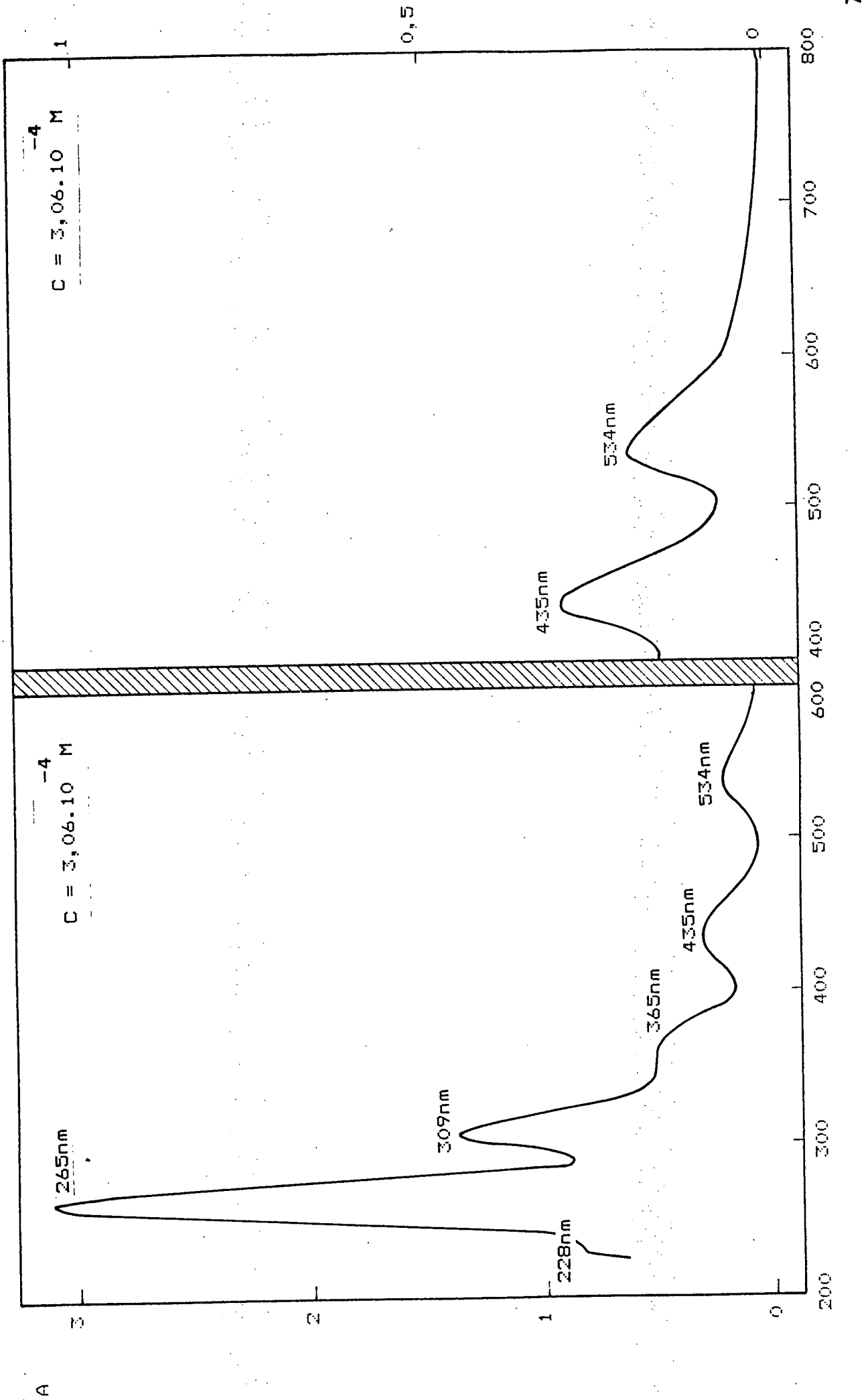
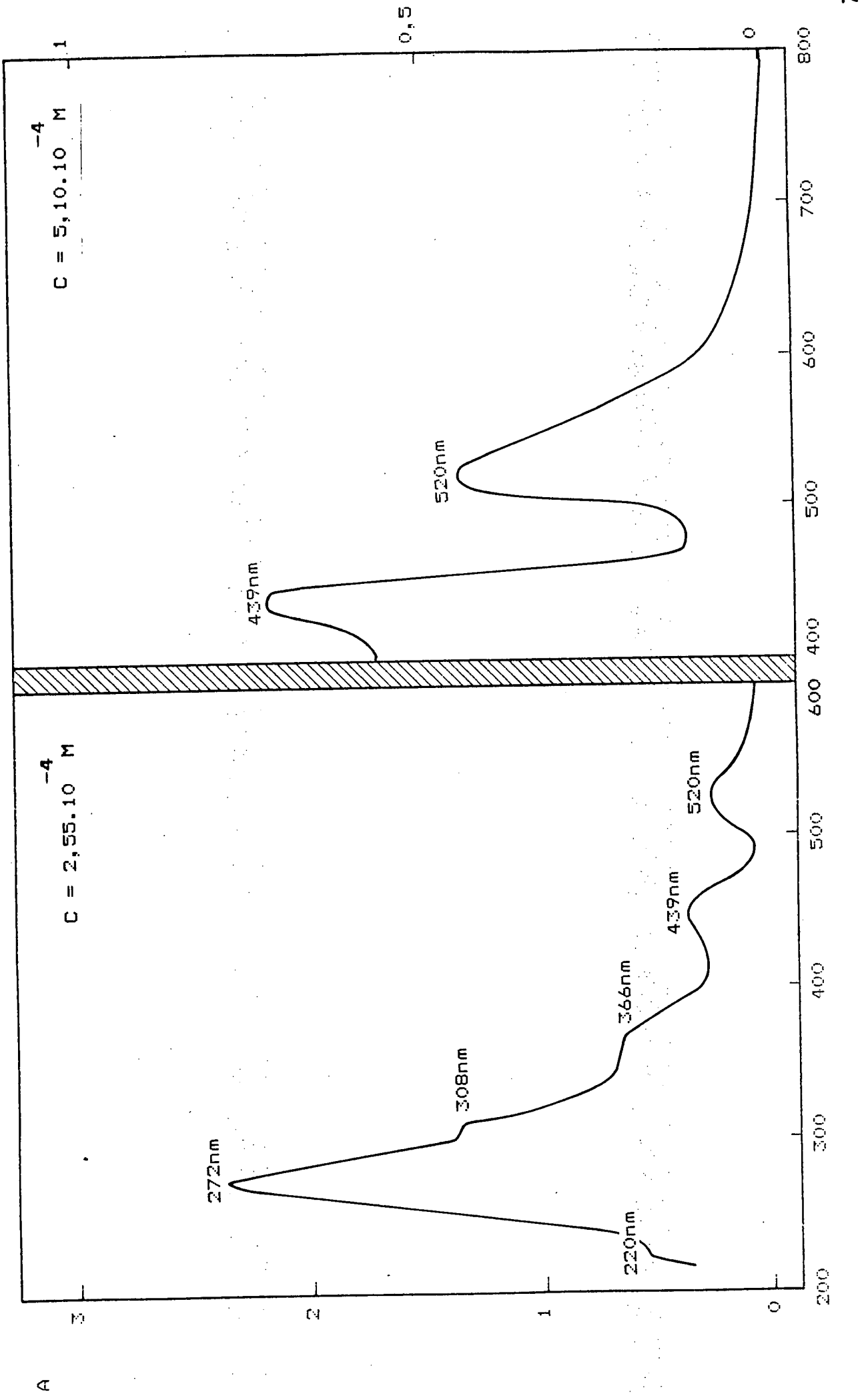


FIG. II. 83.- Espectro electrónico de $\text{VO(OH)(OCH}_3\text{)}$ ($C = 3.06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO

3 13 10 2

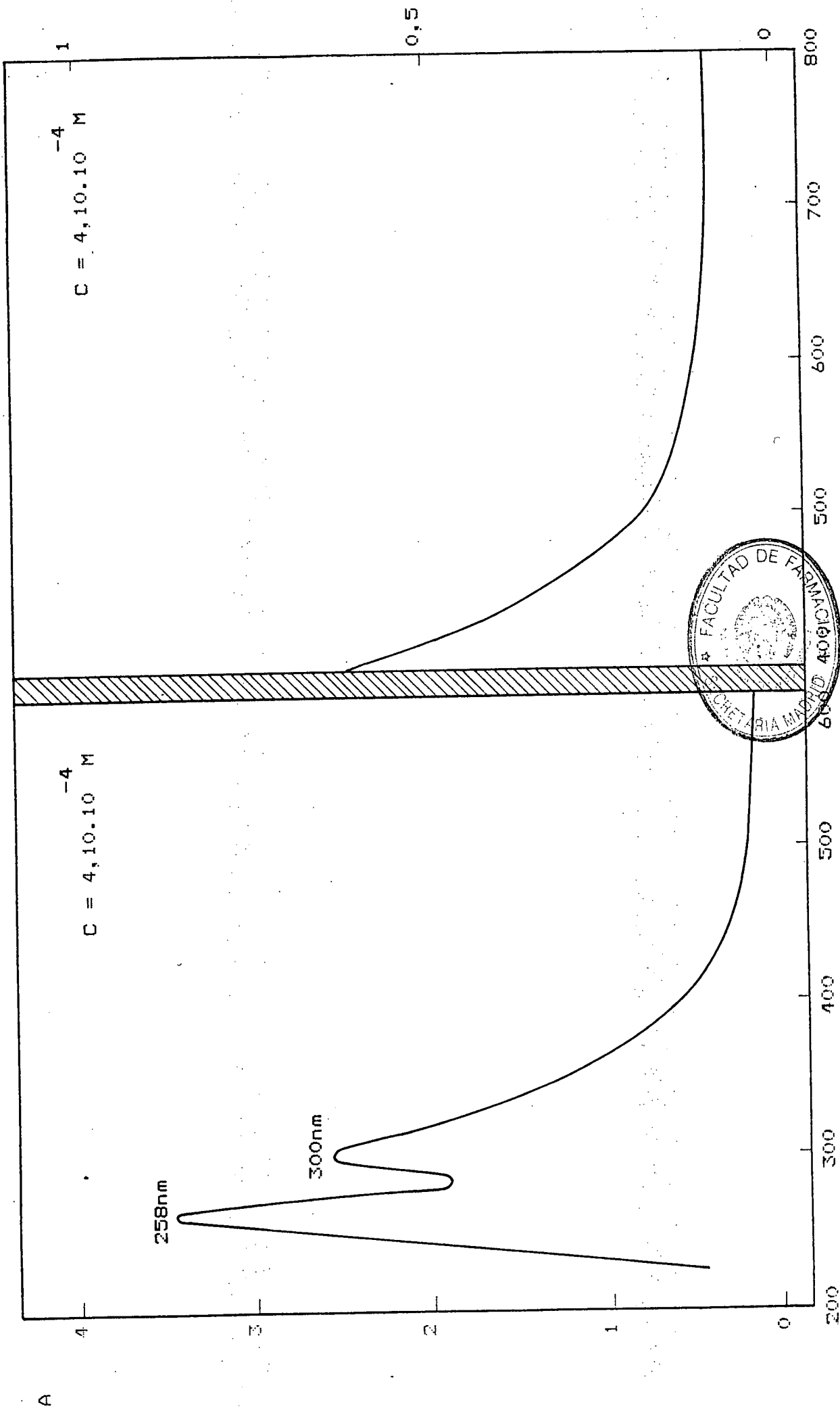
λ (nm)



λ (nm)

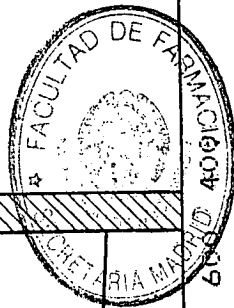
FIG. III.84. - Espectro electrónico de VO(OH) (C H NO). NC H en DMSO
2 13 10 2 5 5

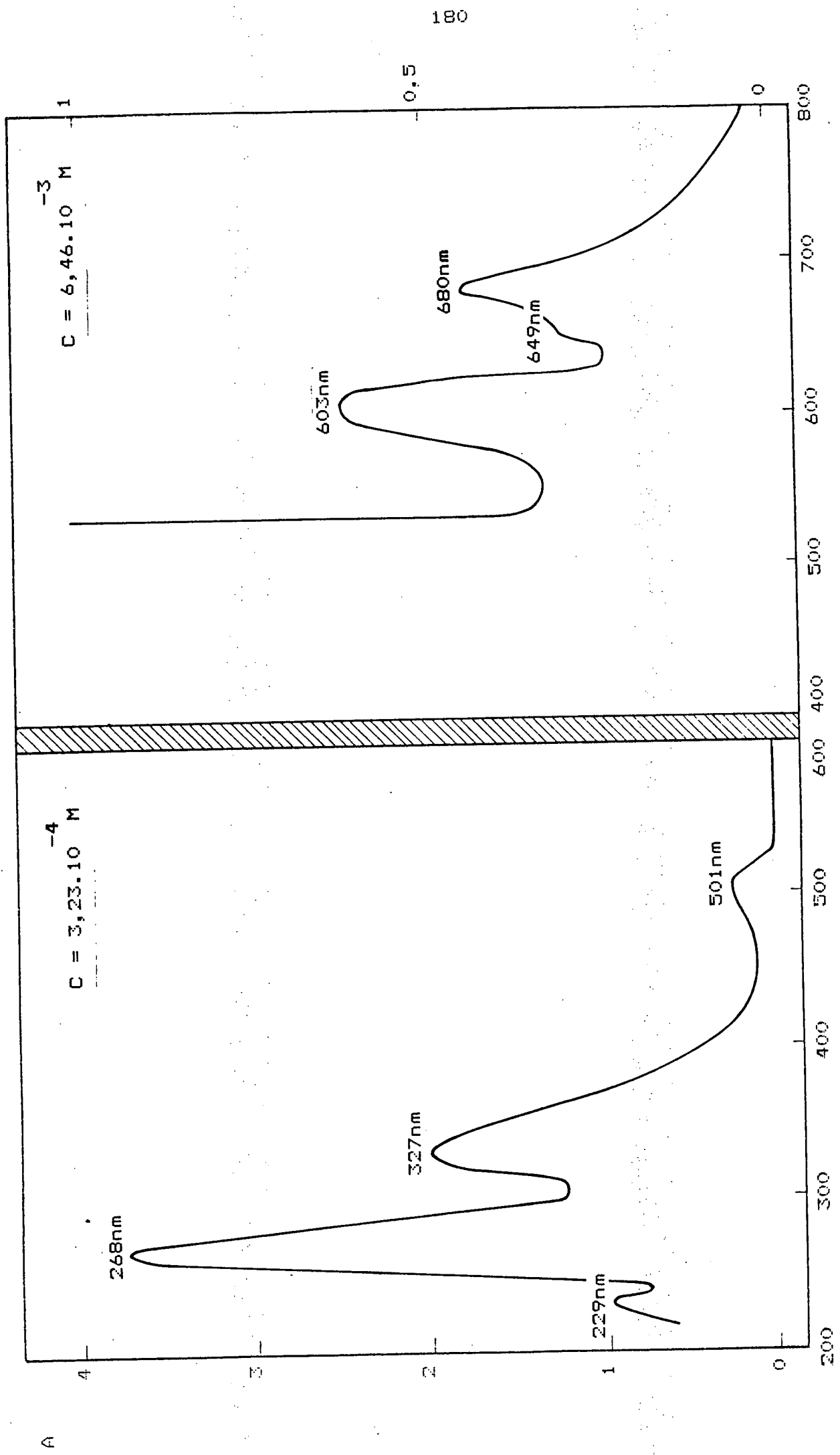
A



λ (nm)

FIG. III.85.- Espectro electrónico de CHNO en DMSO
6 6 2





λ (nm)

FIG. III.86.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$ en DMSO
6 5 2 2

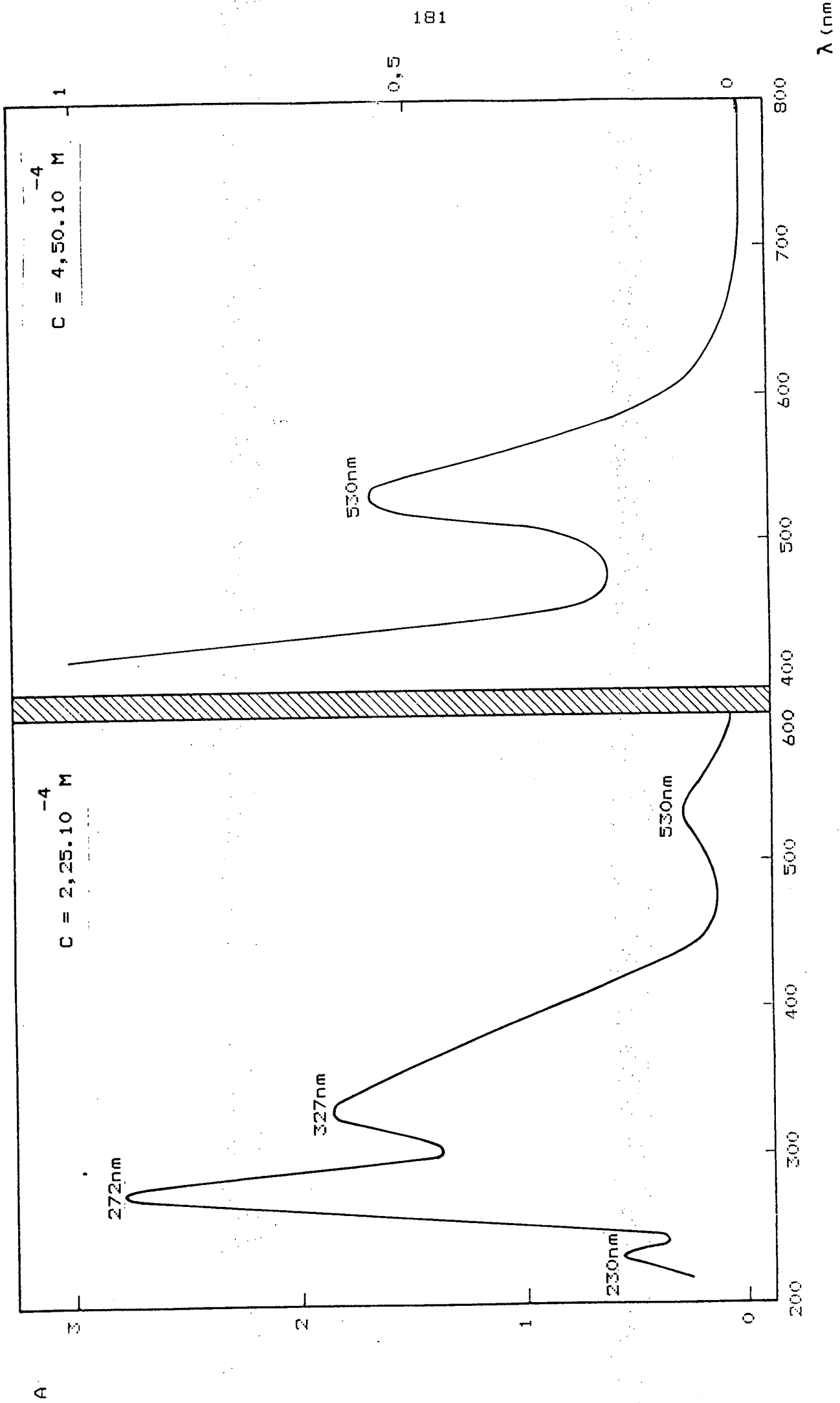


FIG. III.87.- Espectro electrónico de VO(OH) (C.H.N.O) en DMSO
2 6 5 2

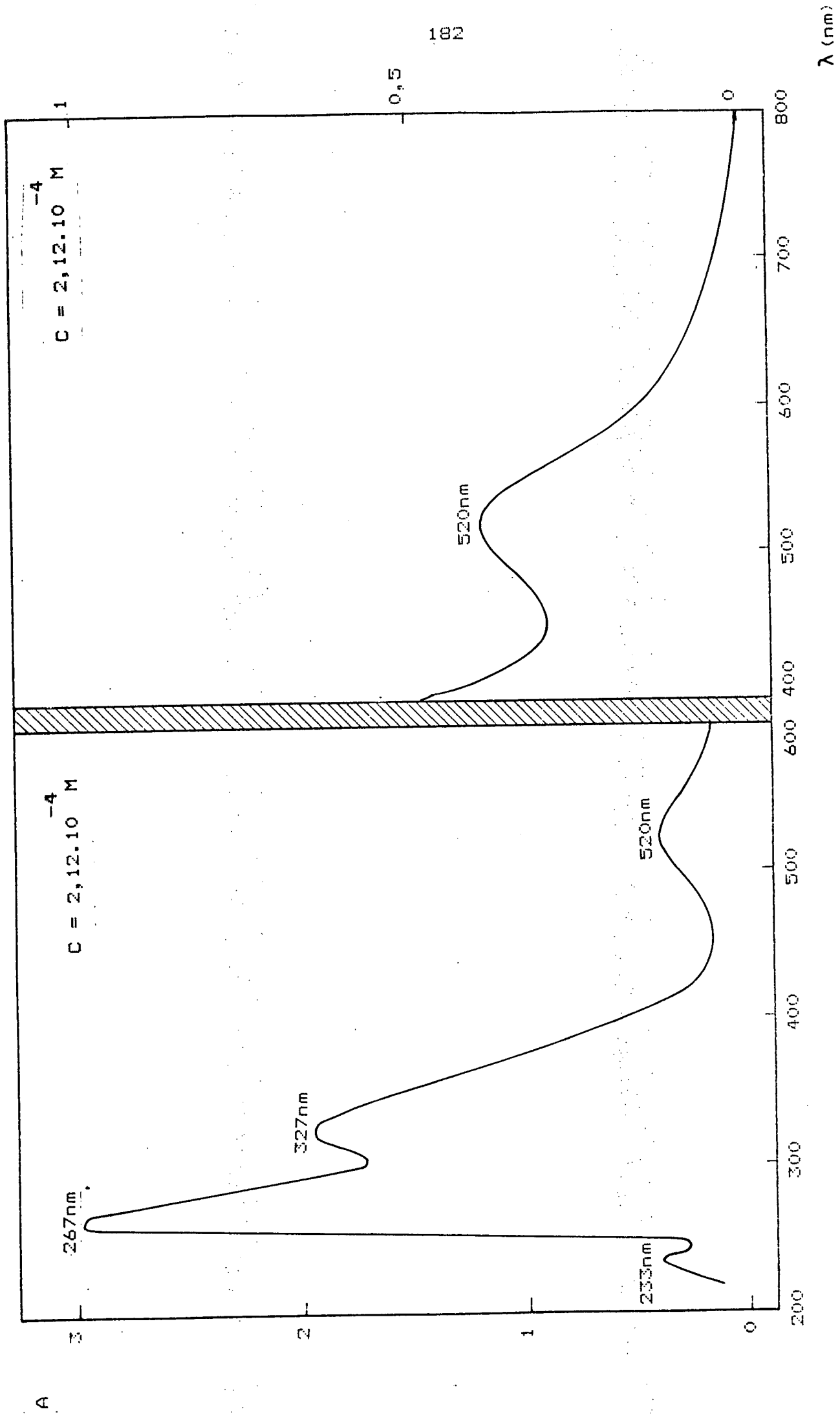


FIG. III.88.- Espectro electrónico de $\text{VO(OH)(OCH}_3)_3$ en DMSO

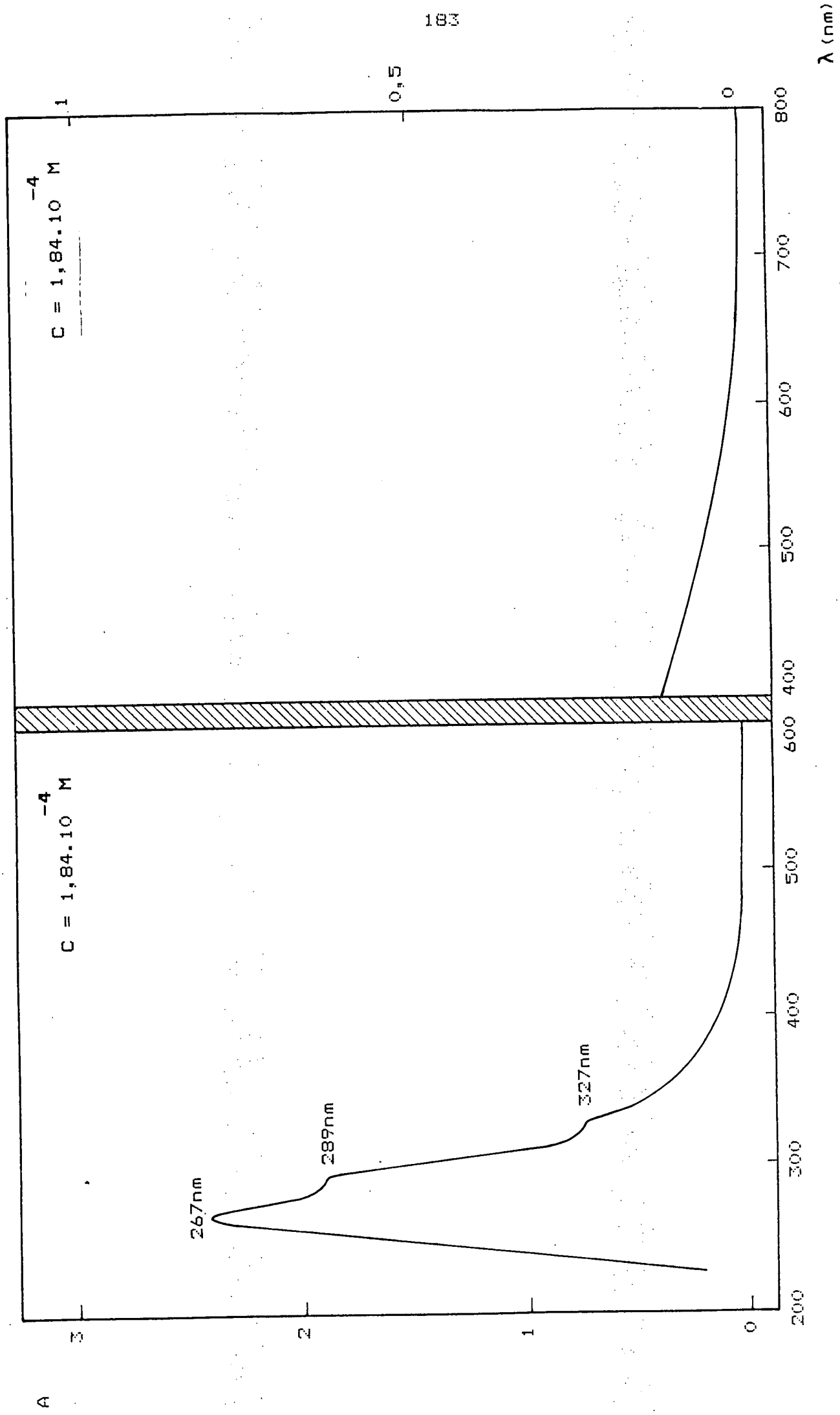


FIG. III.29.- Espectro electrónico de CHNO en DMSO 782

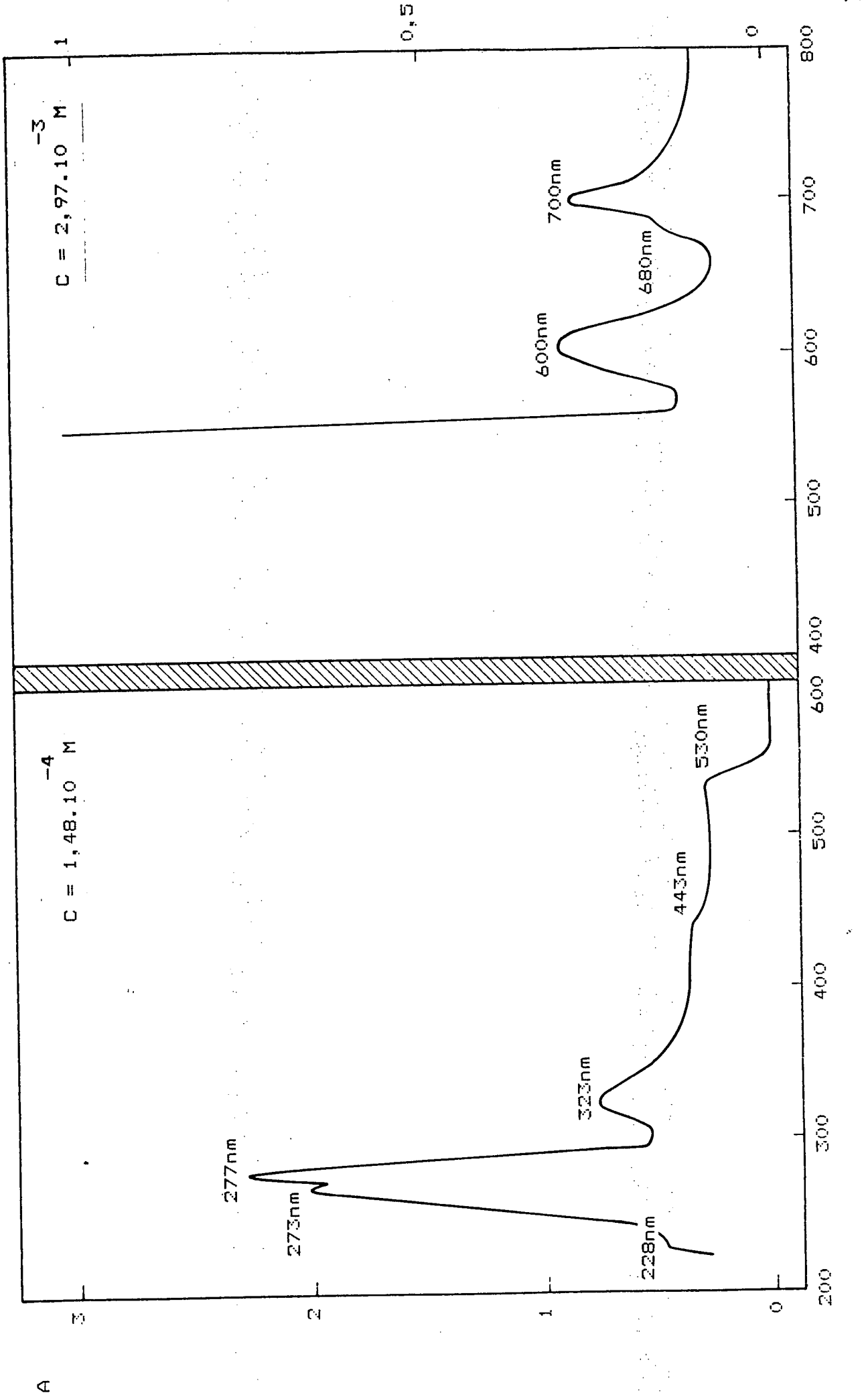


FIG. III. 90.- Espectro electrónico de $\text{VO}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2$ en DMSO

λ (nm)

TABLA III.6. PROPIEDADES MAGNETICAS EN OXOCOMPLEJOS
DE VANADIO (IV) A TEMPERATURA AMBIENTE

COMPUESTOS	I	$\chi \times 10^6$	$\chi \times 10^6$	$\chi \times 10^6$	μ_{eff}
	(A)	(cgs)	M (cgs)	M (cgs)	(μ_B)
VO (C H NO)	2,0	4,60913	1249	1355	1,79
4 8 2 2	2,2	4,38714	1189	1295	1,75
VO (C H NO) .NC H	2,0	2,91112	1019	1190	1,68
4 8 2 2 5 5	2,2	2,70545	947	1118	1,62
VO (C H NO)	2,0	2,03100	1054	1378	1,80
14 12 2 2	2,2	1,87524	973	1297	1,75
VO (C H NO)	2,0	3,07077	1041	1029	1,69
7 6 2 2	2,2	2,90364	984	1152	1,65
VO (C H NO) .NC H	2,0	2,45816	1027	1260	1,72
7 6 2 2 5 5	2,2	2,32216	970	1202	1,68
VO (C H NO)	2,0	2,73175	1002	1194	1,68
8 8 2 2	2,2	2,57946	946	1138	1,64
VO (C H NO) .NC H	2,0	1,99599	890	1146	1,65
8 8 2 2 5 5	2,2	1,81191	808	1064	1,58
VO (C H NO)	2,0	2,18339	1072	1372	1,80
13 10 2 2	2,2	2,02615	995	1295	1,75
VO (C H NO) . NC H	2,0	1,80693	1030	1395	1,81
13 10 2 2 5 5	2,2	1,74166	993	1358	1,79
VO (C H N O)	2,0	3,35809	1037	1181	1,67
6 5 2 2	2,2	3,04753	942	1085	1,60
VO (C H N O)	2,0	2,93885	990	1158	1,65
7 7 2 2	2,2	2,84740	959	1127	1,63

(*) $\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{\chi_M T}$ T°K: 293

(**) $\chi_M = \chi_M + \text{corr. dia.}$

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

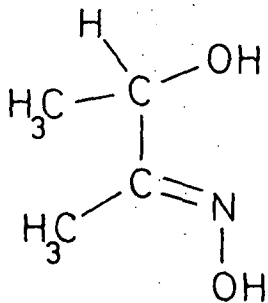
IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

Basándonos en los datos analíticos espectroscópicos y magnéticos obtenidos para los oxocompuestos de vanadio (IV) y(V) sintetizados, se proponen a continuación las distintas estequiometrías, distribución de enlaces en el entorno del átomo de vanadio, índice de coordinación, naturaleza monómera o dímera de los compuestos, etc...

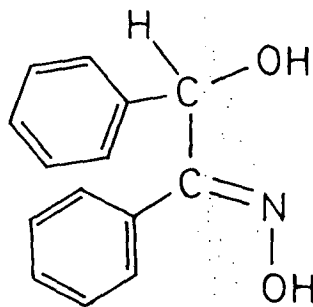
Para la discusión de los resultados experimentales obtenidos se han dividido los compuestos en tres bloques, en función de las características del ligando, con la finalidad de poder observar la influencia de la composición de éste en los tipos de enlace que se establecen en el complejo, que era uno de los objetivos propuestos.

IV.1.- COMPLEJOS CON α -HIDROXIOXIMAS

Se han utilizado dos α -hidroxioximas como ligandos, su estructura se indica a continuación:



acetoinoxima



benzooinoxima



Ambos compuestos podrían actuar como ligandos neutros, H L, cuando permanecen en la oxima coordinada los dos átomos de hidrógeno, el hidroxílico y el correspondiente al grupo oxima (10). Sin embargo, la forma más frecuente de unión corresponde a un ligando aniónico con el OH hidroxílico ionizado, siendo el átomo metálico el que sustituye al protón que se pierde (6,10).

Por último hay que tener en cuenta otra posibilidad, que la oxima se una como ligando aniónico pero produciéndose la pérdida de los dos protones, al presentarse también ionizado el grupo oxima, en este caso es frecuente la formación de especies polímeras (4,10).

Con respecto a los átomos unidos directamente al átomo central, existen tres potencialmente dadores, en la práctica sólo dos de ellos se coordinan al átomo central del complejo formándose un anillo heterocíclico de seis miembros, cuando la coordinación se produce a través de los dos oxígenos o bien de cinco miembros si son el nitrógeno del grupo oxima y el oxígeno del hidroxilo los que se han unido. (fig. IV-1).



FIG. IV.1.- Modos de coordinación en α -hidroxioximas

Las referencias bibliográficas con respecto a complejos con α -hidroxi-oximas, ponen de manifiesto que son más frecuentes los compuestos con heterociclos de cinco elementos en los cuales el ligando actúa como aniónico pero con el oxígeno del grupo oxima protonado.

Los compuestos sintetizados con oxovanadio (IV), (V) y los ligandos citados responden a estequiometrías 2:1 y 1:1 (LL:V), según se desprende de los datos analíticos indicados en la tabla III.1.

Con el ligando acetoinoxima sólo se han podido aislar compuestos de oxovanadio (IV), todas las reacciones que se efectuaron con compuestos de vanadio (V) llevaban a la obtención de productos cuyo análisis indicaba un alto contenido en vanadio, típico de polivanadatos.

Hemos supuesto que una de las circunstancias que podría influir en este hecho es el diferente valor de pH al cual tiene lugar la precipitación de los oxocomplejos, que es mayor para el vanadio (IV) en comparación con vanadio (V). Con este último, al efectuar la reacción con el ligando se observa un cambio de color en los líquidos, que adquieren un color rojizo característico de muchos oxocomplejos de vanadio (V) sintetizados por nosotros, sin embargo no se logran aislar compuestos de composición definida como complejos neutros ni como sales complejas.

La otra oxima utilizada, benzoinoxima, presenta una disposición espacial análoga, pero con radicales C_6H_5 más voluminosos que el CH_3 . Este hecho, sin embargo, no dificulta la obtención de oxocomplejos de vanadio (V) ya que se han sintetizado con ambas estequiometrías 2:1 y 1:1 (LL:V).

Ambos ligandos, con vanadio en estado de oxidación cuatro, forman compuestos de estequiometría 2:1 (LL:V) que es la más habitual para este elemento en dicho estado de oxidación.

En general los resultados analíticos de los complejos sintetizados (tabla III-1) indican, no sólo las estequiometrías ya comentadas, sino también que los ligandos se comportan como bidentados, aunque este aspecto se confirma por los estudios realizados por espectroscopía i.r.

Teniendo en cuenta la relación dador:aceptor y la naturaleza bidentada de los ligandos, los índices de coordinación que presenta el vanadio en los distintos complejos son cinco o seis. En los pentacoordinados se han obtenido aductos con la base en la sexta posición de coordinación, aunque para el compuesto $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$ no ha sido posible aislar el correspondiente derivado con la piridina. Esta circunstancia se comentará posteriormente al estudiar los datos de espectroscopía i.r.

La naturaleza monómera o dímera de los compuestos así como la identidad de los átomos dadores y otros aspectos relacionados con los enlaces que se establecen en el entorno del átomo central se estudian a continuación utilizando los datos obtenidos por medida de las distintas técnicas experimentales utilizadas.

IV.1.a.- MOMENTOS MAGNETICOS

Las medidas de susceptibilidades magnéticas, realizadas a temperatura ambiente para todos los complejos obtenidos con ambos ligandos, se indican en la tabla III.6 para los oxocompuestos de vanadio (IV). No se incluyen los datos referidos a vanadio (V) ya que los valores de susceptibilidad resultan negativos por corresponder a compuestos diamagnéticos.

Los datos indicados en dicha tabla para los complejos de vanadio (IV) con α -hidroxioximas permiten calcular unos valores de momento magnético efectivo que oscilan entre 1,62-1,80 μ_B , rango que cabría esperar para complejos magnéticamente diluidos de un ion d^1 .

Se han aislado muchos complejos de vanadilo con diferentes ligandos que presentan valores anómalos de μ (141), como consecuencia de la naturaleza dímera o polímera de los compuestos que ocasiona un acoplamiento de spines a través de átomos puente o bien directamente por interacción V-V (141,145).

Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos para oxocomplejos de vanadio (IV) y acetoinoxima o benzoinoxima, en lo referente a los momentos magnéticos, nos permiten considerar que se trata de compuestos en los que no se producen interacciones V-V ni a través de átomos puentes, sean o no del ligando. Esta última circunstancia ha sido puesta de manifiesto por distintos autores para α -hidroxioximatos de Cu (II) (10,84) en los cuales se establecen heterociclos adicionales al actuar

ciertos átomos del ligando como puentes entre dos átomos de Cu. Como consecuencia de esta naturaleza polímera y las consiguientes interacciones antiferromagnéticas los compuestos presentan μ anómalos.

Por lo tanto, en base a los datos magnéticos atribuimos a los complejos de vanadio (IV) con ambos ligandos una naturaleza monómera. Sin embargo serán los resultados espectroscópicos los que nos permitan confirmar este punto, así como aclararlo para los oxocomplejos de vanadio (V).

IV.1.b.- ESPECTROS INFRARROJOS

Desde el punto de vista de la aplicación de la espectroscopía i.r. a la caracterización de los compuestos, las regiones del espectro que nos pueden resultar más útiles son las asociadas con las vibraciones del agrupamiento oxima, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{N-O})$, en los ligandos. Para los complejos estas anteriores y las asociadas con los enlaces V=O y V-átomo dador son las de mayor interés. Con respecto a las vibraciones de tensión de la unión V-Cl , para aquellos compuestos que presentan este enlace, la asignación es difícil y en ocasiones incierta por corresponder a una región del espectro en la que la sensibilidad del espectrofotómetro es mucho más baja.

Las frecuencias asignadas a las bandas correspondientes a los enlaces citados se indican en las tablas IV-1, IV-2 y IV-3 tanto para los ligandos como para los complejos obtenidos.

TABLA IV-1.- ASIGNACION EN EL I.R. PARA LAS BANDAS MAS
 CARACTERISTICAS EN ACETOINOXIMA Y SUS COMPLEJOS

COMPUESTO	ASIGNACION -1 (cm ⁻¹)	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{V-O})$	$\nu(\text{V-N})$
C H NO 4 9 2	3400 3200(h) 2700	1645	1000	-	-	-	-
VO(C H NO) 4 8 2 2	3430	1538	1042	975	490	350	350
VO(C H NO) . NC H 4 8 2 2 5 5	3420 3200(h) 2700	1635	1040	970	490	350	350

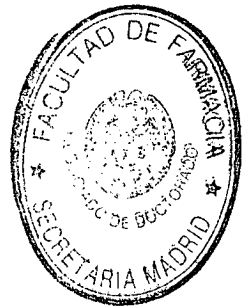


TABLA IV-2.- ASIGNACION EN EL i.r. PARA LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS EN BENZOINOXIMA Y SUS COMPLEJOS

COMPUESTO \ ASIGNACION (cm ⁻¹)	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (N-O)	ν (V=O)	ν (V-O)	ν (V-N)	ν (V-Cl)
C H NO 14 13 2	3340 3260 3100(h)	1640	1040 1020 990	-	-	-	-
VO(C H NO) 14 12 2 2	3430 3240(h)	1635	1070 1040 1020	960	500	370(h) 350	
VO(OH)(C H NO) 14 12 2 2	3420 3200(h)	1635	1070 1040 1020	970(h) 960	500	370 350	
VOCl(C H NO) 14 12 2 2	3420 3240(h)	1635	1070 1040 1005	960	495	370	320

TABLA IV-3.- ASIGNACION EN EL i.r. PARA LAS BANDAS MAS
 CARACTERISTICAS EN BENZOINOXIMA Y SUS COMPLEJOS (cont.)

COMPUESTO	V	A	S	I	G	N	O	H	N	O	N	O	N	O	N
(cm ⁻¹)															
	J(O-H)	J(C=N)	J(N-O)	J(V=O)	J(V-O)	J(V-N)									
VO(OCH) ₂ (C ₃ H ₁₄ NO ₂) ₂	3440	1600	1070	955	510	350									
	3200		1025												
VO(OH)(C ₂ H ₁₄ NO) ₂	3430	1530	1060	985	500	350									
	3180(h)		1040												
			1015												
VO(OH)(OCH) ₂ (C ₃ H ₁₄ NO) ₂	3420	1635	1060	980	490	360									
	3220(h)		1040			340									
			1015												
VO(OH)(C ₂ H ₁₄ NO) ₂ .NC ₅ H ₅	3420	1635	1065	970	500	360									
	3200		1045			350									
			1025			320									

El espectro infrarrojo de los ligandos muestra en la zona asociada con las vibraciones de tensión del enlace O-H bandas intensas y anchas, generalmente con hombros, en unos márgenes de número de ondas de $3400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ para la acetoinoxima y $3340\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ para la benzoinoxima.

La posición de dichas bandas parece indicar que ambos grupos hidroxilo, ligados a carbono y nitrógeno, están implicados en enlaces de hidrógeno, ya que, según los trabajos de Hadzi y Premru (59), la banda asignada a $\nu(\text{OH})$ en distintas aldoximas se desplaza hacia menores frecuencias ($\sim 300\text{ cm}^{-1}$) como consecuencia de la asociación y ambas bandas se localizan en los ligandos a valores de número de ondas más bajos que los correspondientes a dicho enlace en uniones de tipo C-OH y N-OH (10,58).

En los complejos, en un margen de frecuencias semejante, también se localizan bandas intensas y anchas. Para los compuestos de benzoinoxima entre $3440\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ se presenta la banda de mayor intensidad, generalmente con un hombro aproximadamente a 3200 cm^{-1} , que hemos atribuido a la vibración de tensión del enlace O-H del grupo oxima ya que, como podremos deducir de los datos relacionados con otras bandas del espectro i.r., el ligando presenta el grupo oxima no ionizado. En general, puede observarse que dicha banda se localiza a valores de número de ondas relativamente bajos comparados con los presentados por el grupo OH libre, lo cual indica que también en los complejos se establecen asociaciones por enlace de hidrógeno aunque estos parecen ser más débiles que los existentes en el

ligando ya que para este último el desplazamiento de dicha banda hacia menores frecuencias ha sido más marcado.

Para los complejos de acetoinoxima, en $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})_2$, se localiza una sola banda ancha a mayor frecuencia (3430 cm^{-1}) que en el ligando, sin embargo, en el aducto correspondiente, $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$, éste presenta otra banda a un valor más bajo de número de ondas, 2700 cm^{-1} , lo cual podría relacionarse con el hecho de que la introducción de la piridina ocasiona un cambio en la disposición de los enlaces alrededor del átomo de vanadio y como consecuencia se intensifican los enlaces de hidrógeno comparativamente con el complejo.

Esta circunstancia podría justificar por qué dicho aducto no puede sintetizarse a partir del complejo y hay que recurrir a la reacción directa del ligando, VO_2SO_4 y la piridina, como ocurre en oxocompuestos de vanadio (IV) (131,139) en los que la disposición de los átomos que rodean al vanadio es de bipirámide trigonal pasando a pseudooctaédrica cuando la piridina ocupa la sexta posición de coordinación.

La banda asociada con la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$ se localiza, en distintas oximas, en un margen de valores de número de ondas de aproximadamente $1650\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ (5,10,32-37). Los valores más altos corresponden a los enlaces $\text{C}=\text{N}$ no conjugados (5,10).

Los ligandos presentan una banda a 1645 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} para acetoinoxima y benzoioxima respectivamente que hemos

asignado a dicho enlace, aunque en el caso de la benzoinoxima el acoplamiento con otros modos de vibración de los enlaces C=C de los anillos bencénicos dificulta su asignación.

La coordinación del ligando no parece influir mucho en la distancia C-N (23), como consecuencia dicha banda no resulta muy afectada y los desplazamientos a menores frecuencias son poco marcados, como puede observarse por los datos indicados en las tablas IV-1, IV-2 y IV-3.

Por otra parte, aunque la coordinación del metal al nitrógeno del grupo oxima disminuye ligeramente el orden de enlace C-N, éste puede resultar más afectado, lo cual implicaría descensos del orden de 60 cm^{-1} en la posición de dicha banda, cuando se produce donación $M \rightarrow N=C$ de tipo $d \rightarrow \pi$ (38) y el grupo oxima está ionizado (10). En base a los datos obtenidos con respecto a la frecuencia asignada a $\nu(C=N)$ en los distintos compuestos consideramos que dicho grupo oxima se coordina como grupo protonado.

La coordinación sí influye de forma más marcada en la distancia N-O, que presenta valores menores en los complejos en comparación con el ligando libre, como consecuencia las frecuencias asignadas a $\nu(N-O)$ se desplazan hacia valores más altos cuando la oxima se coordina al metal. La cuantía del desplazamiento está en relación con la forma de unión, como ligando ionizado o protonado, así como que sea N-dador o bien O-dador.

En los ligandos se localizan alrededor de 1000 cm^{-1} , rango encontrado por distintos autores para las bandas asignadas a este enlace, dos o tres bandas de intensidad media a fuerte que hemos atribuido a la vibración de tensión del enlace N-O del grupo oxima. Los valores más altos ($1040-1020-990 \text{ cm}^{-1}$) de número de ondas se presentan en la benzoinoxima, siendo ligeramente inferiores ($1000-975 \text{ cm}^{-1}$) para la acetoinoxima, ya que en la primera, la presencia de grupos C⁶H⁵ conjugados con el enlace C=N ocasionarían un ligero incremento en la densidad electrónica para la unión N-O (39,51).

Los mayores desplazamientos de la banda atribuida a $\nu(\text{N-O})$ como consecuencia de la coordinación, se producen cuando ésta tiene lugar a través del nitrógeno del grupo oxima ionizado que adopta forma nitrona ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) (40,52,56). Los desplazamientos observados por nosotros en los distintos complejos, aproximadamente entre $50-25 \text{ cm}^{-1}$, corresponden a los presentados por compuestos en los que el grupo oxima no está ionizado y la coordinación ha tenido lugar por el nitrógeno (37,45) punto confirmado en todos los casos por la aparición de una banda a $390-350 \text{ cm}^{-1}$ ausente en los respectivos ligandos y atribuida al enlace V-N.

En los complejos aparecen otras bandas, ausentes en los ligandos, que nos permiten suponer la formación de heterociclos de cinco elementos al coordinarse el vanadio al nitrógeno del grupo oxima no ionizado y al oxígeno del grupo C-OH, sustituyendo al hidrógeno. En este sentido, la otra banda de interés es la localizada alrededor de 500 cm^{-1} , con intensidad media,

que se ha asignado a la unión V=O y cuya posición e intensidad es análoga a la encontrada por nosotros en distintos oxocomplejos de vanadio (IV)(V) con ligandos oxígeno donadores (105,128).

La posición de las bandas asignadas a las uniones del vanadio con los átomos dadores del ligando, parece indicar que dichos enlaces no resultan afectados de manera apreciable por los distintos índices de coordinación presentados por el átomo central en los diferentes complejos. Sin embargo, en el complejo de la acetoinoxima VO(C₂H₃NO₂), comparativamente con el aducto correspondiente, se observa desplazada a menores frecuencias la banda asignada a J(V-N) (tabla IV-1). Hemos atribuido este hecho a que en el complejo, para el que habíamos supuesto una simetría en el entorno del vanadio próxima a la bipirámide trigonal, la formación del aducto con disposición pseudooctaédrica de los enlaces, podría intensificar la unión V-N con un desplazamiento de la banda correspondiente de ligando -1 360 a 390 cm.



En los aductos con piridina aislados con ambos ligandos se atribuye una banda, ausente en el resto de los compuestos, de baja intensidad, localizada a 350-320 cm⁻¹, a la unión vanadio-nitrógeno de la piridina.

Con respecto a la unión múltiple V=O todos los complejos presentan una banda intensa a 985-960 cm⁻¹, que hemos atribuido a la vibración de tensión de dicho enlace por analogía con otros oxocomplejos de vanadio (IV)(V).

Los desplazamientos sufridos por esta banda en los distintos complejos también pueden proporcionar alguna información sobre la disposición de los enlaces en el entorno del átomo central.

Con respecto a los compuestos de $V(V)$ de fórmula general $VOX(LL)_2$ la naturaleza de X , y por tanto la diferente capacidad donadora de dicho agrupamiento no parece influir en forma apreciable en la posición de la banda asignada a $J(V=O)$; $X:OH$, $J(V=O):970(h)-960\text{ cm}^{-1}$; $X:Cl$, $J(V=O):960\text{ cm}^{-1}$; $X:OCH_3$, $J(V=O):965\text{ cm}^{-1}$; por ello podríamos suponer una disposición "cis" del grupo X con respecto al oxovanadio (110,114).

En los aductos, se observa al pasar de índice de coordinación 5 a 6 un debilitamiento del enlace $V=O$, que se refleja en un desplazamiento de la banda $J(V=O)$ a menores frecuencias. Para el compuesto de acetoinoxima éste es muy ligero, $\sim 5\text{ cm}^{-1}$, y de $\sim 15\text{ cm}^{-1}$ para el de benzoioxima. En ambos casos, hemos supuesto que se sitúa la piridina en trans al grupo $V=O$ basándonos en los datos espectroscópicos y cristalográficos aportados por distintos autores para oxocomplejos de vanadio (IV) (129-132).

Por último, el compuesto de vanadio (IV) y benzoioxima, $VO(C_6H_5NO)_2$ presenta un valor de número de ondas, para la vibración asociada al enlace $V=O$, ligeramente inferior al habitual para oxocompuestos de vanadio (IV). Hemos considerado que podría deberse a la existencia de cierta interacción entre moléculas a través de los grupos vanadilo (133-136), pudiendo

ser uno de los motivos por el cual han resultado fallidos todos los intentos para la obtención del aducto correspondiente.

La naturaleza monómera atribuida a los oxocomplejos, puesta de manifiesto en el caso del vanadio (IV) por los valores de los momentos magnéticos, podría confirmarse en todos los casos en base a la analogía que presentan los espectros i.r. de los ligandos y sus correspondientes complejos en el rango de número de ondas comprendido entre 700-900 cm^{-1} , zona en la que se localizan las bandas asignadas a la vibración de tensión de los enlaces M-O-M en puentes monoxo y dioxo para distintos metales (105,154).

IV.1.c.- ESPECTROS ELECTRONICOS

En las tablas IV.4; IV.5 y IV.6, se indican la posición de los máximos de absorción para las disoluciones en DMSO del ligando y los oxocomplejos sintetizados. También se señala el tipo de transición atribuida a las diferentes bandas y el valor de ϵ calculado.

En los complejos de acetoinoxima se observan seis bandas en su espectro, los máximos de absorción localizados aproximadamente a 40.000, 37.000-38.000 y 33.000 cm^{-1} , el último como un hombro, coinciden con los presentados por el ligando en el mismo rango de frecuencias, por ello se atribuyen a transiciones intraligando, con valores de ϵ del orden de 10^3 - 8.10^3 siendo los más altos los correspondientes a los oxocomplejos (tabla IV-4).

TABLA IV-4.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA ACETOINOXIMA Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION ν cm ⁻¹ x 10 ⁻³ (s)				TRANSPARENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		ν B \rightarrow E(I)	ν B \rightarrow B	ν B \rightarrow A	ν A		
C H NO 4 5 2	DMSO	2	2	2	2	-	40,42 (1423)
		2	2	2	2	-	35,24 (1749) 33,44 (1036) (h)
VO(C H NO) 4 8 2 2	DMSO	15,15(78) (h)	17,24 (62)	-	-	23,31 (1730)	40,00 (4530)
		14,70(91)	-	-	-	-	37,45 (5050) 33,33 (3400) (h)
VO(C H NO) .NC H 4 8 2 2 5 5	DMSO	14,00(57)	17,76 (94)	-	-	22,22 (1920)	40,82 (5020)
		-	-	-	-	-	38,61 (8530) 32,97 (5430) (h)

TABLA IV-5.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA BENZOINOXIMA

Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $\epsilon \text{ cm}^{-1} \times 10^{-3}$ (ϵ)				TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ E(I) \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ A \\ 1 \end{matrix}$		
C H NO 14 13 2	DMSO	-	-	-	-	36900 (6415)	
VO(C H NO) 14 12 2 2	DMSO	15,70 (90)	-	20,32 (210)	43,29 (2712)	38,31 (9760)	
					25,97 (3563) 17,70 (1440)	34,25 (7450) (h)	
VO(OH)(C H NO) 14 12 2 2	DMSO	-	-	-	43,48 (2640)	37,04 (12473)	
					30,77 (2796) 18,87 (1930)		
VOCl(C H NO) 14 12 2 2	DMSO	-	-	-	43,48 (2880)	38,45 (10000)	
					24,39 (3472) 17,85 (1560)		

TABLA IV-6.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA BENZOINOXIMA

Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm (cont.)

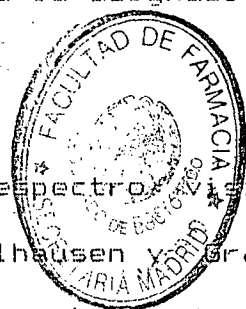
COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $\nu \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)				TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		B → E(I)	B → B	B → A	B → A		
VO(OCH) (C ₃ H ₁₄ NO ₂)	DMSO	2	2	2	2	44,84 (4080)	37,31 (16154) (h)
		B → E(I)	B → B	B → A	B → A	27,17 (3270)	34,50 (16703)
		2	2	2	2	17,92 (1750)	32,36 (15863) (h)
VO(OH) (C ₂ H ₁₄ NO ₂)	DMSO	-	-	-	-	43,48 (1840) (h)	37,04 (8340)
						25,64 (3130)	31,25 (9692)
						17,85 (1311) (h)	
VO(OH)(OCH) (C ₃ H ₁₄ NO ₂)	DMSO	-	-	-	-	43,48 (2520)	38,46 (9979)
						30,30 (3655)	
						18,87 (1510)	
VO(OH) (C ₂ H ₁₄ NO ₂), NC.H ₅	DMSO	-	-	-	-	43,48 (3043)	37,17 (12280)
						18,31 (2653)	30,77 (11592) (h)

En la zona visible estos complejos presentan otras tres bandas, alguna desdoblada, ausentes en el ligando. Las dos primeras, con valores de ϵ inferiores a 10^2 , se han atribuido por su posición e intensidad a transiciones d-d.

En oxocomplejos de vanadio (IV) las posibles asignaciones de las bandas localizadas en zona visible han sido estudiadas por distintos autores, que han propuesto diferentes esquemas de niveles moleculares para la interpretación de los espectros electrónicos de estos compuestos. En función de la naturaleza de los ligandos y la desviación de la simetría regular, resultan más o menos satisfactorios para la asignación de los distintos máximos.

Para los compuestos con acetoinoxima el espectro posible puede interpretarse según el esquema de Ballhausen y Gray (146), propuesto para compuestos de simetría C_{4v} , teniendo en cuenta la modificación propuesta por Wasson (139), para complejos de baja simetría, en el sentido del desdoblamiento del nivel e_g , degenerado en simetría C_{4v} .

Así, atribuimos la primera banda localizada alrededor de 14.000-15.000 cm^{-1} a la transición $B_{2g} \rightarrow E_g(1)$ ($b_{2g} \rightarrow e_g$). Dicho máximo aparece desdoblado en el compuesto $VO(C_4H_8NO_2)_2$, lo que suponemos una consecuencia de la pérdida de degeneración de los niveles d_{xz} y d_{yz} por tratarse de un compuesto cuya simetría, en el entorno del vanadio, se aproxima a la de bipirámide trigonal según se ha comentado con anterioridad.



En el aducto, esta primera banda se localiza a menores frecuencias, con un desplazamiento de 700 cm^{-1} , es menos intensa y no aparece desdoblada. Estos datos concuerdan con el cambio de simetría, que pasaría a ser pseudo-octaédrica, nuevamente degenerados d_{xz} y d_{yz} . Por otra parte, en el aducto se debilita la unión $V=O$, la banda atribuida en el i.r. a $J(V=O)$ se desplaza a frecuencias más bajas, como consecuencia los niveles b_2 y e_{π} se aproximan localizándose el máximo de absorción a menores frecuencias. Este hecho se ha observado en otros oxocomplejos de vanadio (IV) con oximas (130,132) y β -dicetonas (128,155).

La segunda banda localizada alrededor de 17.000 cm^{-1} se atribuye a una transición $B_2 \rightarrow B_2$ ($b_2 \rightarrow b_1$). En su posición influye la mayor o menor intensidad de la unión del metal a los átomos dadores del ligando. Su localización es semejante para ambos complejos aunque ligeramente desplazada a mayores frecuencias en el aducto, precisamente en este compuesto la unión $V-N$ parece ser algo más intensa ya que según datos de espectroscopia i.r. (tabla IV.1) la $J(V-N)$ se localiza a mayor frecuencia, y por lo tanto los niveles b_2 y b_1 estarán más separados.

En la tabla IV.7 se indican los datos referidos a ambas bandas del espectro visible y la posición en el i.r. de las bandas relativas a la unión $V=O$ y V -átomo dador.

TABLA IV.7

COMPUESTO	$J(V=O)$	$J(V-O)$	$J(V-N)$	banda I		banda II	
	-1 (cm ⁻¹)	-1 1 (cm ⁻¹)	-1 1 (cm ⁻¹)	-1 -3 (cm ⁻¹ · 10 ³)	-1 -3 (cm ⁻¹ · 10 ³)	*	
				b → e 2 π	b → b 2	* 1	
VO(C H NO) 4 8 2 2	975	490	360	14,70	17,24		
				15,15			
VO(C H NO) .NC H 4 8 2 2 5 5	970	490	390	14,00	17,76		

Por último, la tercera banda localizada en el espectro visible a 22.000-23.000 cm⁻¹, se ha atribuido a una transferencia de carga con un $\epsilon \sim 2.10^3$. Suponemos que este máximo de absorción por su mayor intensidad encubre la tercera transición d-d ($B \rightarrow A$) que no ha podido ser observada.

Los oxocompuestos obtenidos con benzoinoxima como ligando presentan en su espectro dos grupos de bandas. En zona ultravioleta, el ligando tiene un sólo máximo de absorción a 36.900 cm⁻¹, como consecuencia de la coordinación al vanadio dicha banda se desplaza ligeramente hacia menores frecuencias presentándose generalmente desdoblada en un rango de 38.000-31.000 cm⁻¹ con valores de ϵ del orden de 10^4 , asignándose a una transición intraligando (ver tabla IV-5 y IV-6).

Consideramos un segundo grupo de bandas, que hemos atribuido a transferencia de carga, todas ellas ausentes en el

espectro del ligando. Todos los compuestos presentan tres máximos con valores de ϵ del orden de $10^3 - 4 \cdot 10^3$ localizados a unas frecuencias aproximadas de 44.000 cm^{-1} , $25.000-30.000 \text{ cm}^{-1}$ y 18.000 cm^{-1} .

El máximo que aparece a $\sim 44.000 \text{ cm}^{-1}$, generalmente como hombro, lo hemos atribuido a una transferencia de carga del grupo VO (146, 148a), pensamos que en los compuestos con acetoinoxima no ha podido ser observado por presentar el propio ligando y los complejos una banda, a valores de frecuencia muy próximos, que encubre dicha transferencia de carga por su mayor intensidad.

La banda localizada alrededor de $25.000-30.000 \text{ cm}^{-1}$ no ha podido ser observada en el compuesto VO(OH) (C₂H₁₄NO₂).NC₂H₅, probablemente por enmascararla la transición intraligando localizada en las proximidades. Sin embargo la banda de la zona visible situada a $\sim 18.000 \text{ cm}^{-1}$ la presentan todos los oxocomplejos y en base a ello y al valor de $\epsilon > 10^3$ se ha atribuido a transferencia de carga aunque su localización se produzca a valores de frecuencia propios de transiciones d-d.

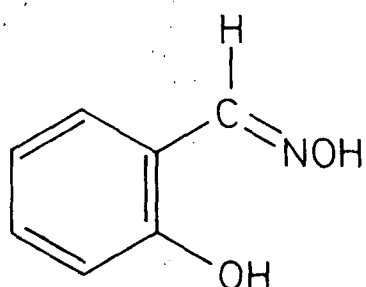
El único oxocomplejo de vanadio (IV) aislado con este ligando presenta además otro grupo de bandas de muy baja intensidad, con ϵ del orden 10^2 , que se han asignado a transiciones d-d. La banda I, localizada a 13.700 cm^{-1} se ha asignado, según se ha comentado con los compuestos de acetoinoxima, a una transición de tipo $B \rightarrow E(I)$, presentándose a menores fre-

cuencias que en los compuestos de dicho ligando ya que en el caso del complejo $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ la unión $\text{V}=\text{O}$ es más débil ($\nu(\text{V}=\text{O})$ 960 cm^{-1}).

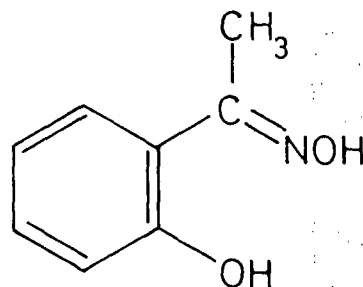
La banda II que se debería localizar aproximadamente entre 16.000-18.000 cm^{-1} se encuentra enmascarada por un intenso máximo de transferencia de carga que se localiza en estos compuestos en dicho rango de frecuencias y sólo se identifica un hombro a 20.320 cm^{-1} que hemos atribuido a la tercera transición de tipo d-d ($\text{B}_{2g} \rightarrow \text{A}_{1g}$), según el esquema de Ballhausen-Gray (146).

IV.2.- COMPLEJOS CON β -HIDROXIOXIMAS

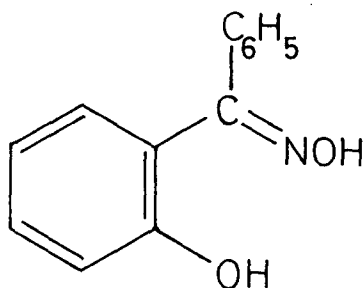
Los tres ligandos empleados como β -hidroxioximas se diferencian en el radical unido al carbono del grupo oxima, de esta forma se han incluido aldioximas y cetoximas.



salicilaldoxima



2-hidroxibenzofenona oxima



2-hidroxiacetofenona oxima

Los tres compuestos son ligandos potencialmente bidentados con posibilidad de formar heterociclos de seis o siete elementos en función de los átomos que actúen como dadores.

Con respecto a este punto, pueden ser donadores los dos átomos de oxígeno y el de nitrógeno, en la práctica sólo dos de ellos se coordinan al átomo central para formar el heterociclo, siendo generalmente los dos oxígenos o bien el oxígeno del grupo C=O y el nitrógeno del grupo oxima.

Por otra parte, igual que se comentaba en las α -hidroxioximas, pueden actuar como ligandos neutros HL si los dos

grupos OH permanecen protonados, o bien como ligandos aniónicos, con uno o ambos grupos ionizados. Teniendo en cuenta la mayor estabilidad de los ciclos de seis elementos, comparativamente con los de siete miembros, y basándonos en las referencias bibliográficas sobre ligandos semejantes, (10-12, 16,17,23,32,34-36,44) se podrían admitir tres posibles formas de coordinación, siendo la forma la más frecuente, figura IV.2.

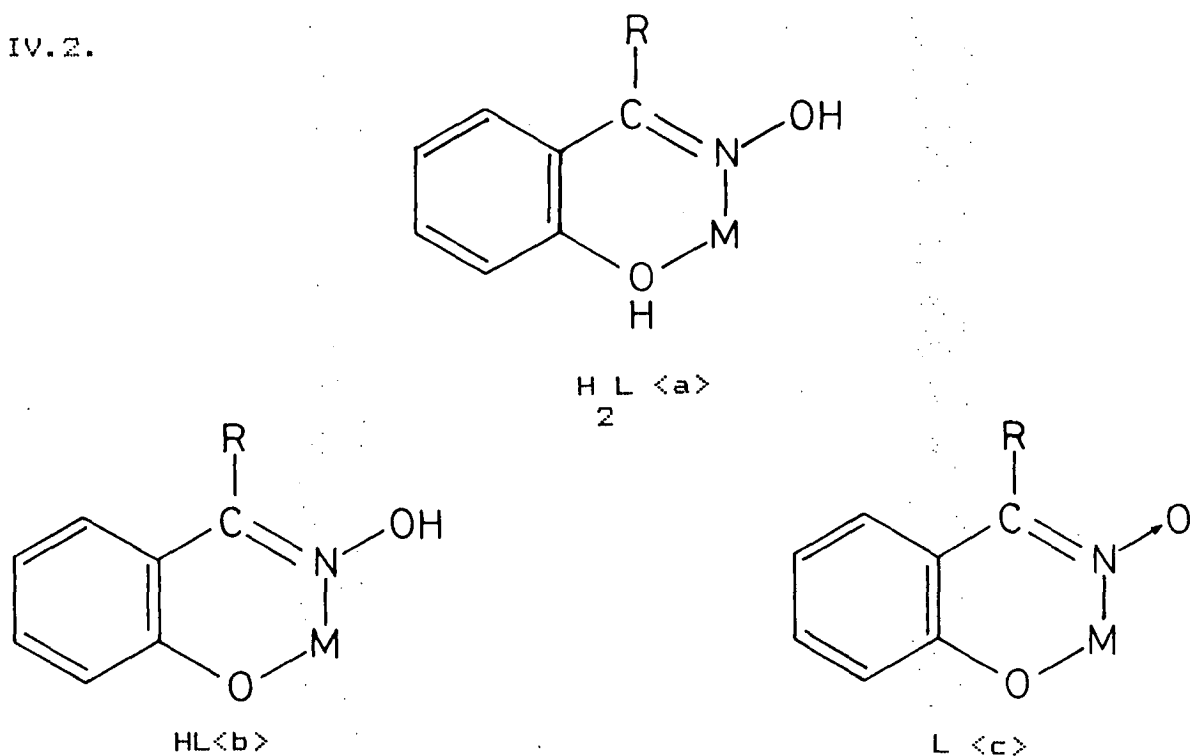


FIG. IV.2.- Formas de coordinación en β -hidroxi-oximas

Según los datos analíticos, indicados en las tablas III-2, III.3 y III.4, y suponiendo un comportamiento de ligando bidentado para estas β -hidroxi-oximas, como pondremos de manifiesto en base a los datos espectroscópicos, las estequiometrías propuestas para los oxocomplejos aislados son 2:1 y 1:1 (LL:V), con el vanadio hexa o pentacoordinado según las distintas fórmulas.

Los compuestos de vanadio (IV) responden todos ellos a la misma fórmula general $VO(LL)_2$ con índices de coordinación cinco, pasando el vanadio a coordinación seis al formarse el aducto en el cual se mantiene la misma estequiometría, $VO(LL)_2 \cdot B$.

Para los oxocomplejos de vanadio en estado de oxidación cinco, aislados con los tres ligandos propuestos, la relación ligando-vanadio es 2:1 para las formulaciones propuestas $VOX(LL)_2$, siendo X:OH, Cl, OCH₃ y por lo tanto suponemos índice de coordinación seis, o bien 1:1 y fórmula $VOX(LL)_2 \cdot X:OH, Cl, OCH_3$ con índice de coordinación cinco, que pasa a seis para los aductos de estequiometría análoga, $VO(OH)(LL)_2 \cdot B$.

En el proceso de síntesis, el pH del medio es un factor de gran importancia con respecto a la estequiometría del producto resultante, ya que, independientemente de la relación molar existente entre el ligando y el metal, si la precipitación tiene lugar a valores de pH más altos, 5-6 para vanadio (IV) y 4-5 para V(V), el producto obtenido responde a una relación (LL:V) 2:1. Para valores inferiores de pH, ~ 2-3, la síntesis lleva a complejos de estequiometría 1:1 (LL:V).

Es en este último caso donde se presentan mayores dificultades para la obtención de productos que respondan, de forma repetitiva, a una formulación concreta, así con 2-hidroxiacetofenonaoxima sólo se ha podido aislar un compuesto de estequiometría 1:1, $VOCl(LL)_2$, que por reacción con metanol en caliente forma el correspondiente derivado esterificado,



VO(OH)(OCH₃)₃(LL), previa hidrólisis de las uniones V-Cl y condensación posterior del grupo V-OH con el CH₃OH. Sin embargo, a partir de dicho oxocomplejo, VOCl₂(LL)₂, nos ha resultado imposible la obtención del aducto correspondiente, ya que el producto se altera en su reacción con piridina.

Con los otros dos ligandos ensayados ha sido posible la confirmación de la pentacoordinación del vanadio en los compuestos de estequiometría 1:1, VO(OH)₂(LL), porque en ambos casos se han logrado obtener los aductos correspondientes, con la piridina en la sexta posición de coordinación vacante, por reacción directa del complejo con la piridina en caliente.

Suponemos, como en el caso de las α -hidroxioximas, que los radicales presentes en la estructura de la oxima no ejercen un efecto significativo en el sentido de limitar las posibles estequiometrías de los complejos en base a impedimentos estéricos.

IV.2.a.- MOMENTOS MAGNETICOS

Todos los oxocomplejos de vanadio (V) obtenidos con las tres β -hidroxioximas son compuestos diamagnéticos, con valores de susceptibilidad magnética negativa, como corresponde a un ión d⁰.

Los compuestos de vanadio (IV) sintetizados con los citados ligandos presentan a temperatura ambiente unos valores de susceptibilidad magnética (tabla III-6) que nos permiten

calcular unos momentos magnéticos efectivos del orden esperado ($\sim 1,70 \mu_B$) para oxocomplejos de un ión d^1 que no presenten interacciones magnéticas.

Por lo tanto, atribuimos a los compuestos con vanadio (IV), en base a estos datos de susceptibilidad magnética, una naturaleza monómera, ya que las interacciones a través de los átomos de vanadio o de átomos puente producen un acoplamiento de spines que lleva a valores anómalos de μ (141).

IV.2.b.- ESPECTROS INFRARROJOS

La espectroscopía infrarroja nos permite la caracterización de los compuestos, desde múltiples puntos de vista, especialmente los enlaces que se establecen entre el vanadio y los ligandos, y por tanto el comportamiento mono o polidentado de dicho ligando y número de elementos del heterociclo que se forma. También pueden obtenerse datos sobre la posible disposición de los enlaces en el entorno del átomo central, la naturaleza monómera o dímera de los oxocomplejos y la mayor o menor intensidad de la unión átomo aceptor-átomo dador.

Para lograr estos propósitos nos basamos en la asociación de determinadas bandas a los enlaces más característicos en estos complejos, OH, C=N, N-O, V=O, V-átomo dador. La asignación de las bandas se ha realizado teniendo en cuenta los resultados obtenidos por distintos autores, comentados en la parte general de esta Memoria, en compuestos semejantes. Los datos referidos a dichas asignaciones se indican en las tablas

IV.8 a IV.13, ambas incluidas.

Tanto los ligandos como sus complejos correspondientes presentan en su espectro infrarrojo, en un margen de valores de número de ondas de $\sim 3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, una serie de bandas anchas de intensidad media o fuerte que se asocian con la vibración de tensión del enlace OH. Por la posición de dichas bandas, desplazadas hacia frecuencias más bajas que las que corresponden al enlace O-H no asociado (58-59) podemos considerar que tanto los ligandos como sus oxocomplejos derivados presentan grupos OH asociados por enlace de hidrógeno.

Por otra parte, la existencia de bandas en dicha zona del espectro para todos los complejos, confirma el hecho de que al menos uno de los grupos OH del ligando no se presenta ionizado después de la coordinación.

En general se observa un desplazamiento ligero de las bandas asignadas a $\nu(\text{O-H})$ hacia mayores frecuencias como consecuencia de la coordinación. Esta circunstancia, que también se había observado en las α -hidroxioximas, parece indicar que los enlaces de hidrógeno que se establecen en los ligandos son en general más fuertes que los existentes en los complejos, aunque en estos últimos, en especial con estequiometría 2:1 (LL:V), se puedan establecer enlaces O...H-O intramoleculares entre el OH del grupo oxima y el oxígeno del grupo COH ionizado (23) semejante a los existentes en dioximatos metálicos, aunque más débiles probablemente como consecuencia de la disposición espacial de los ligandos que ocasiona la formación de enlaces doblados o de tipo intermolecular, ya que no se localizan

bandas asignables a este enlace por debajo de 3000 cm^{-1} como en dimetil glioximatos con enlaces intramoleculares más fuertes (38).

En un rango de valores de número de ondas de $1635\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ se localiza en los ligandos y complejos una banda de intensidad media o fuerte que se asigna a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$.

En los ligandos β -hidroxioximas dicha banda se localiza a frecuencias algo más bajas que en α -hidroxioximas, aproximadamente $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$, probablemente debido a efectos de conjugación del enlace $\text{C}=\text{N}$.

Por la coordinación esta banda se desplaza hacia menores valores de frecuencia por disminuir el orden de enlace de la unión $\text{C}=\text{N}$. En general se trata de desplazamientos poco marcados, $5\text{--}20\text{ cm}^{-1}$, como es habitual en oximatos metálicos en los que no se produce donación $\text{M}\rightarrow\text{N}=\text{C}$ (38) y el grupo oxima se encuentra protonado (10) (tablas IV.8 a IV.13).

Las bandas, agudas e intensas, asignadas en los tres ligandos a la vibración de tensión del enlace $\text{N}-\text{O}$ del grupo oxima se localizan en un rango de frecuencias análogo al señalado para benzoinoxima ($1040\text{--}990\text{ cm}^{-1}$), ya que como en esta oxima, los efectos de conjugación de la unión $\text{C}=\text{N}$ provocan un ligero incremento en la densidad electrónica del enlace $\text{N}-\text{O}$ (39,51).

TABLA IV-8.- ASIGNACION EN EL I.R. PARA LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS EN SALICILALDOXIMA Y SUS COMPLEJOS

COMPUESTO \ ASIGNACION (cm ⁻¹)	J(O-H)	J(C=N)	J(N-O)	J(V=O)	J(V-O)	J(V-N)	J(V-Cl)
C. H. NO 7 7 2	3420 (h)	1620	990	-	-	-	-
	3380						
VO (C H NO) 7 6 2 2	3430	1600	1010	970	550	400	-
	3200				530		
	3120 (h)						
VO (C H NO) . NC H 7 6 2 2 5 5	3430	1605	1010	960	500	395	-
	3140 (h)			950	490	350	
VO (OH) (C H NO) 7 6 2 2	3400	1600	1010	970	550	397	-
	3210 (h)			960	530 (h)		
	3100 (h)						
VOCl (C H NO) 7 6 2 2	3410	1600	1010	970	550	395	300
	3280 (h)				530		

TABLA IV-9.- ASIGNACION EN EL i.r. PARA LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS EN SALICILALDOXIMA Y SUS COMPLEJOS (cont.)

COMPUESTO \ ASIGNACION (cm ⁻¹)	ν(O-H)	ν(C=N)	ν(N-O)	ν(V=O)	ν(V-O)	ν(V-N)	ν(V-O1) P
VO(OCH) (C H NO) 3 7 6 2 2	3410 3210(h) 3120(h)	1600	1010	970	550 530	400	-
VO(OH) (C H NO) 2 7 6 2	3410 3220(h)	1600	1005	970 960	560(h) 550	395	-
VO(OH)Cl (C H NO) 2 2 2 7 6 2 2	3420 3160	1600	1005	965	550 525	395	255
VO(OH)(OCH) (C H NO) 3 7 6 2	3440	1600	1025(h) 1005	970	550	400	-
VO(OH) (C H NO) . NC H 2 7 6 2 5 5	3440 3200	1603	1010	950	505	400	-

TABLA IV-10.- ASIGNACION EN EL i.r. PARA LAS BANDAS MAS
 CARACTERISTICAS EN 2-HIDROXIACETOFENONA OXIMA Y SUS COMPLEJOS

COMPUESTO \ ASIGNACION -1 (cm ⁻¹)	ν (O-H)	ν (C=N)	ν (N-O)	ν (V=O)	ν (V-O)	ν (V-N)
C H NO 8 9 2	3210	1635	1040	-	-	-
	3040	1610	1010	-	-	-
	2650(h)		990	-	-	-
VO(C H NO) 8 8 2 2	3420	1600	1050	980	500	450
	3240(h)		1030			450
VO(C H NO) . NC H 8 8 2 2 5 5	3430	1600	1050	970	500	470
			1030			450
			1015			340
VO(OH)(C H NO) 8 8 2 2	3400	1600	1050	975	505	470
	3200(h)		1035			450
			1020			



TABLA IV-11.- ASIGNACION EN EL I.F. PARA LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS EN 2-HIDROXIACETOFENONA OXIMA Y SUS COMPLEJOS (cont.)

COMPUESTO ASIGNACION (cm ⁻¹)	J(O-H)	J(C=N)	J(N-O)	J(V=O)	J(V-O)	J(V-N)	J(V-O1)
VOCl (C H NO) 8 8 2 2	3420	1500	1050	970	500	470	300
	3180 (h)		1035			450	
			1015				
VO(OCH) (C H NO) 3 8 8 2 2	3410	1500	1050	970	500	470	-
	3160 (h)		1030			450	
			1020				
VOCl (C H NO) 2 8 8 2	3430	1500	1045	970	520	470	320
	3080 (h)		1000			440	
VO(OH)(OCH) (C H NO) 3 8 8 2	3430	1500	1050	970	500	470	-
	3220 (h)		1030			450	
	3100		1020				

TABLA IV-12.- ASIGNACION EN EL I.R. PARA LAS BANDAS MAS

CARACTERISTICAS EN 2-HIDROXIBENZOFENONA OXIMA Y SUS COMPLEJOS

COMPUESTO \ ASIGNACION (cm ⁻¹)	ν(O-H)	ν(C=N)	ν(N-O)	ν(V=O)	ν(V-O)	ν(V-N)	ν(V-Cl)
C H NO 13 11 2	3370	1610	1030	-	-	-	-
	3300(h)	1500	1012				
VO(C H NO) 13 10 2 2	3420	1600	1030	980	525	400	-
	3300	1590	1025		510		
	3220						
VO(C H NO) . NC H 13 10 2 2 5 5	3420	1600	1040	955	525	420	-
	3240(h)		1025		500	390	
	3080						
VO(OH)(C H NO) 13 10 2 2	3440	1597	1010	970	525	425	-
	3210(h)		1020		500		
VOCl(C H NO) 13 10 2 2	3430	1590	1035	965	520	420	350
	3240(h)		1020		500		

TABLA IV-13.- ASIGNACION EN EL i.r. PARA LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS EN 2-HIDROXIBENZOFENONA OXIMA Y SUS COMPLEJOS (cont.)

COMPUESTO \ ASIGNACION (cm ⁻¹)	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{V-O})$	$\nu(\text{V-N})$	$\nu(\text{V-Cl})$
$\nu(\text{OCH}) (\text{C H NO})$ 3 13 10 2 2	3430 3240 (h)	1595	1035	970	520	420	-
$\nu(\text{OH}) (\text{C H NO})$ 2 13 10 2	3420 3260 (h)	1600	1040	980	510	430	-
$\nu(\text{OCl}) (\text{C H NO})$ 2 13 10 2	3430 3200	1595	1035	980	510	420	320
$\nu(\text{OCH}) (\text{C H NO})$ 3 13 10 2	3420 3200 (h)	1595	1035	990	505	420	-
$\nu(\text{OH}) (\text{C H NO}) \cdot \text{NC H}$ 2 13 10 2 5 5	3430 3200 (h) 3060	1600 1590	1035 1010	950	500	420	390

Como consecuencia de la unión al vanadio esta banda se desplaza hacia mayores frecuencias, tablas IV.8 a IV.13, aunque la cuantía del desplazamiento, del orden de $15-35 \text{ cm}^{-1}$, nos lleva a considerar que el grupo oxima no se ioniza adoptando forma nitrona (40,52,54-56) y que como tal grupo N-OH se coordina al átomo central a través del nitrógeno (37,45).

Este comportamiento del grupo N-OH actuando como nitrógeno donador es idéntico al presentado por las α -hidroxioximas, y como se indicaba queda confirmado por la aparición en los espectros i.r. de los complejos de una banda, en un rango de $470-400 \text{ cm}^{-1}$, atribuida la vibración de tensión del enlace V-N por analogía con otros compuestos semejantes (100,135).

La unión del vanadio al otro átomo dador del ligando, oxígeno, queda confirmado por la aparición de una segunda banda a valores de frecuencia ligeramente superiores (41,42,100,105, 128,135) entre $550-500 \text{ cm}^{-1}$, que atribuimos a $\nu(\text{V-O})$ ligando.

Esta banda que suele ser de intensidad media baja y algo ensanchada o incluso desdoblada, está ausente en el espectro de los ligandos, y junto con la asignada a la vibración de tensión de la unión V-N nos permiten atribuir a las β -hidroxioximas una naturaleza bidentada ya que se coordinan a través del N del grupo NOH y del oxígeno del grupo fenol ionizado.

La posición de ambas bandas, $\nu(\text{V-O})$ y $\nu(\text{V-N})$, no resulta en general muy afectada por los cambios de coordinación

en el entorno del vanadio, con la excepción de los aductos derivados de complejos con salicilaldoxima (tablas IV.8 y IV.9). En ambos casos, la banda atribuida a $J(V-O)$ se desplaza hacia menores frecuencias al introducirse la base en la sexta posición de coordinación. El intenso desplazamiento, del orden de $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ indica un fuerte debilitamiento del enlace V-O ligando en los aductos.

Esta circunstancia, aunque en menor cuantía, se produce también en el aducto del oxocomplejo de vanadio (V) con 2-hidroxibenzofenona oxima, $VO(OH)(C_6H_4NO)_2.NC_5H_5$, con desplazamientos de las bandas atribuidas a $J(V-O)$ y $J(V-N)$ del orden de 10 cm^{-1} hacia valores más bajos comparados con el complejo correspondiente, lo cual también podría atribuirse a debilitamiento de los enlaces vanadio-ligando en los aductos (tablas IV.13).

Sin embargo, en los aductos de fórmula $VO(LL)_2.B$ de 2-hidroxiacetofenona oxima y 2-hidroxibenzofenona oxima la situación es la opuesta, los enlaces del vanadio a los átomos dadores de los ligandos se intensifican ligeramente, $J(V-N)$ -ligando se desplaza a mayor valor de número de ondas, $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, con la introducción de la piridina (tablas IV.10 y IV.12).

Para explicar estos hechos aparentemente contradictorios hay que tener en cuenta que al introducirse el sexto ligando, la base, se producen distintos efectos. Por una parte, el vanadio se sitúa en sus complejos por encima del plano de los ligandos más próximos al oxígeno del grupo oxo (109,111), y

la introducción de la piridina, al debilitar dicho enlace, acerca al vanadio al plano de los ligandos intensificando la unión con los átomos dadores. Este efecto se ha observado en aductos de vanadio (IV) con oximas como ligandos (132).

Por otra parte, la piridina al donar densidad electrónica al vanadio puede debilitar también su enlace con los ligandos (128-129). Al mismo tiempo hay que tener en cuenta posibles impedimentos estéricos entre el anillo de la piridina y la disposición espacial de los radicales unidos al esqueleto básico de los ligandos, como consecuencia se podrían producir cambios en la disposición estructural de dichos ligandos en el entorno del vanadio, que provocaran variaciones en los enlaces V-átomo donador, como consecuencia de la introducción de la base (124).

Para poder atribuir de una forma concreta las variaciones que se producen en los enlaces V-átomo dador a un efecto estérico o bien a la mayor o menor donación electrónica de la piridina al átomo de vanadio son necesarios datos cristalográficos más precisos sobre los valores de las distancias V-átomo dador del ligando, V-N de la piridina y V=O en los distintos compuestos y sus aductos.

La formación de los aductos si ejerce un efecto más marcado sobre el enlace múltiple V=O. Todos los compuestos presentan una banda intensa, en ocasiones desdoblada en un rango de frecuencias de 980-950 cm^{-1} que se asigna a la vibración de tensión del grupo V=O.

Esta unión múltiple acusa en todos los aductos la donación electrónica ejercida por el nitrógeno de la piridina sobre el vanadio que debilita el enlace V=O desplazándose la banda a menores frecuencias. Existe una relación bastante general entre el desplazamiento sufrido por la banda asignada a $\nu(V=O)$ y la posición del máximo atribuido en los aductos al enlace V-N piridina, tabla IV.14.

TABLA IV.14

COMPUESTO \ ASIGNACION -1 (cm ⁻¹)	$\nu(V=O)$	$\nu(V-N)$ piridina
VO(C H NO) 7 6 2 2	970	-
VO(C H NO) .NC H 7 6 2 2 5 5	960-950	350
VO(OH) (C H NO) 2 7 6 2	970-960	-
VO(OH) (C H NO) .NC H 2 7 6 2 5 5	950	360
VO(C H NO) 8 8 2 2	980	-
VO(C H NO) .NC H 8 8 2 2 5 5	970	340
VO(C H NO) 13 10 2 2	980	-
VO(C H NO) .NC H 13 10 2 2 5 5	965	390
VO(OH) (C H NO) 2 13 10 2 2	980-965	-
VO(OH) (C H NO) .NC H . 2 13 10 2 2 5 5	950	390

Cuando la donación $N \rightarrow V$ aumenta, $J(V-N)$ a mayores frecuencias, se observa un mayor debilitamiento del enlace $V=O$ como consecuencia de una menor donación $\pi \rightarrow d$ del oxígeno al vanadio ($J(V=O)$ a menores frecuencias).

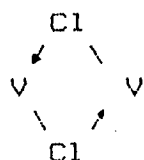
En base a los resultados obtenidos por Coira y col (129) para un gran número de $VO(acac)_2$, suponemos que en todos los aductos la base se sitúa en trans con respecto al grupo $V=O$, igual que en las α -hidroxioximas, ya que en todos los casos los desplazamientos sufridos por $J(V=O)$ y $J(V-\text{átomo dador})$ son relativamente pequeños como, según dichos autores, corresponde a los isómeros trans o axiales.

Teniendo en cuenta la posición de la banda atribuida al enlace $V=O$ en los distintos compuestos de vanadio (V) hexacoordinados, de fórmula general $VOX(LL)_2$, también con las β -hidroxioximas atribuimos una disposición "cis" al grupo X con respecto al VO , ya que la variación en la naturaleza del sexto ligante no influye en la posición de la banda asignada a $J(V=O)$, observándose ligeros desplazamientos del orden de 5 cm^{-1} al variar X en los distintos complejos, (tablas IV-8 a IV.13) (96,110,114).

Atribuimos a esta causa el hecho de que en los hidroxioximatos de vanadio (V) de fórmula general $VOX(LL)_2$, al no situarse en disposición planar ambos ligandos, la formación de enlaces de hidrógeno semejantes a los presentados por dioximatos metálicos no sean posibles y los que se establecen son menos intensos.

Por último, la naturaleza monómera atribuida a los compuestos se basa en la ausencia de bandas asignables a puentes V-O-V, confirmando los datos magnéticos obtenidos para los oxocomplejos de vanadio (IV). Sin embargo con el ligando salicilaldoxima se ha sintetizado un compuesto de estequiometría 1:1 (LL:V) por reacción de VOCl_3 y el ligando. Los datos analíticos referentes al contenido de V, N y Cl (tabla III.2) confirman la relación estequiométrica 1:1 y la existencia de un átomo de cloro por átomo de vanadio.

Suponemos una estructura dímera con puentes cloro



basándonos en la posición de la banda asignada a

$\nu(\text{V-Cl})$ a 255 cm^{-1} , frecuencia más baja que la que corresponde a las uniones V-Cl terminal, ($\nu(\text{V-Cl})$ en $\text{VOCl}(\text{LL})$ ó $\text{VOCl}(\text{LL})$ $300\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$, tablas IV.2, IV.8, IV.11, IV.12 y IV.13), ya que en general las bandas atribuidas a uniones M-HI se presentan a valores de frecuencia inferiores a las correspondientes a M-HI (156) (ver figura IV.3).

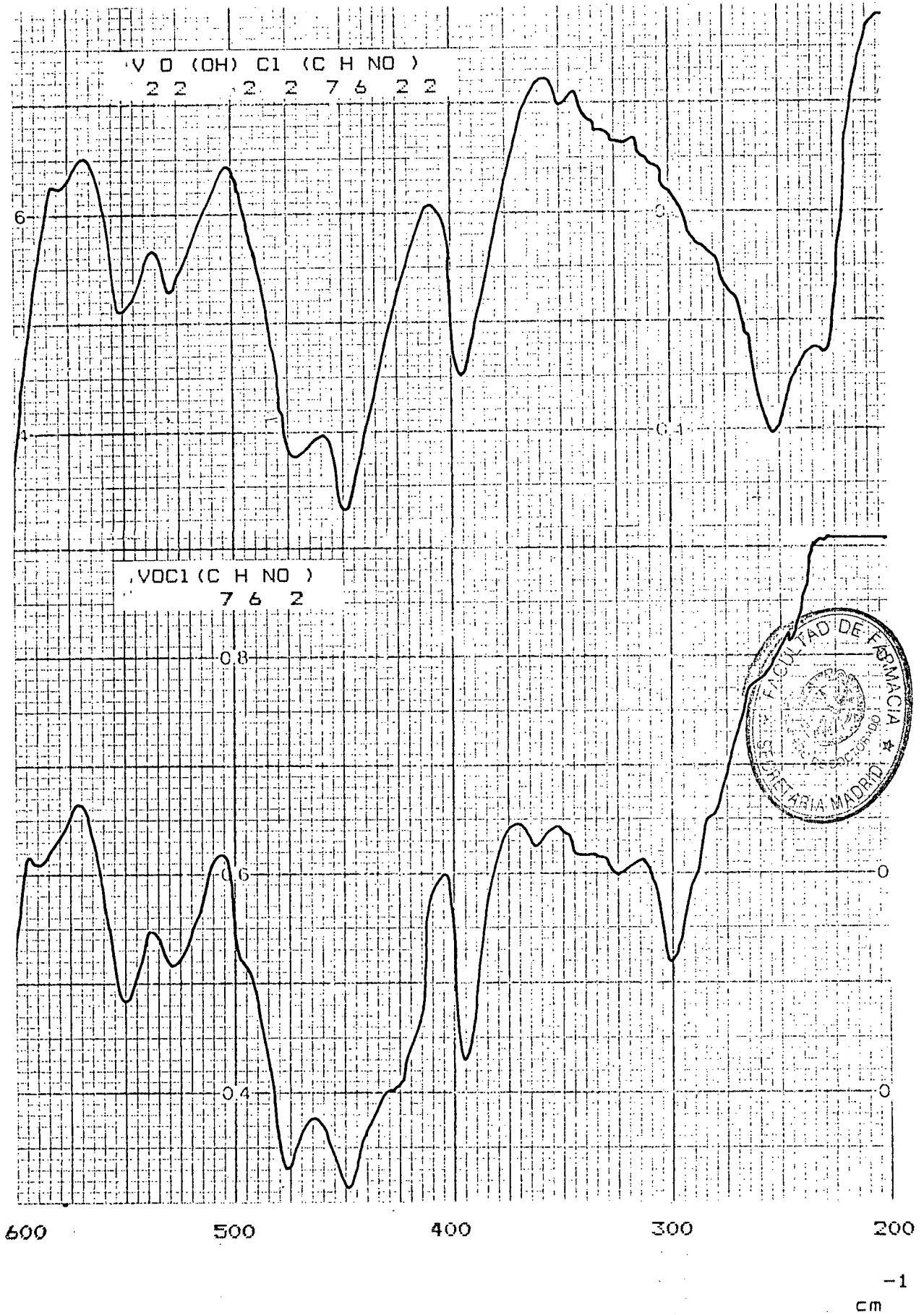


FIG. IV.3

IV.2.c.- ESPECTROS ELECTRONICOS

Los máximos de absorción registrados para las disoluciones en DMSO de los complejos y sus ligandos correspondientes se indican, junto con los valores de ϵ calculados y las asignaciones atribuidas a las distintas bandas, en las tablas IV.15 a IV.20.

En los oxocomplejos de vanadio (V)(IV) con salicilaldoxima se observan en zona ultravioleta dos máximos de absorción alrededor de 37.000 cm^{-1} y 32.000 cm^{-1} con valores de ϵ de $5 \times 10^3 - 10^4$, cuya posición análoga a los localizados en el espectro del ligando nos permite suponer que se trata de transiciones intraligando, (ver tablas IV.15 y IV.16).

El máximo localizado en los complejos entre $45.000 - 42.000 \text{ cm}^{-1}$, generalmente como un hombro, y ausente en el ligando se ha atribuido a una transferencia de carga del grupo $V=O$ (146,148 a).

En zona visible todos los complejos presentan dos bandas, ausentes en el ligando, generalmente con hombros y de menor intensidad, en un rango de $27.000 - 23.000 \text{ cm}^{-1}$ y entre $20.000 - 17.000 \text{ cm}^{-1}$ con $\epsilon \sim 10^3 - 2 \cdot 10^3$. Dichos máximos se atribuyen a transiciones de transferencia de carga ligando átomo central. La banda situada a menor frecuencia probablemente enmascare la transición d-d de tipo $B \rightarrow A$ que no puede observarse en ninguno de los complejos de vanadio (IV).

Los oxocompuestos de vanadio (IV) también presentan en zona visible otras dos bandas de muy baja intensidad que se han asignado según Ballhausen y Gray (146) a las transiciones $B_{22} \rightarrow E(I)_{22} (b_{22} \rightarrow e_{22}^*)$ la banda localizada a $\sim 14.000 \text{ cm}^{-1}$ y a la transición $B_{2-1} \rightarrow B_{11} (b_{2-1} \rightarrow b_{11}^*)$ el máximo situado alrededor de 16.000 cm^{-1} .

Si comparamos los valores de frecuencia de ambas bandas en el complejo y su aducto, así como la posición de las bandas en el i.r. relacionadas con las uniones $V=O$, $V-O$ ligando en ambos compuestos, tabla IV.21, se puede observar que la formación del aducto debilita los enlaces del vanadio con el ligando y con el grupo oxo, $\nu(V=O)$ y $\nu(V-O)$ se desplazan a menor frecuencia, observándose el mismo efecto en el espectro visible ya que en el aducto se han desplazado a menor frecuencia ambas transiciones como consecuencia del debilitamiento del enlace π del grupo $V=O$, nivel e_{22}^* de menor energía, y del debilitamiento de la unión $V-O$, nivel b_{11}^* de menor energía.

TABLA IV.21

COMPUESTO	ASIGNACION			
	-1 i.r. (cm ⁻¹)		-1 -3 visible (cm ⁻¹ × 10 ³)	
	$\nu(V=O)$	$\nu(V-O)$ 1	$b_{22} \rightarrow e_{22}^*$ 2 π	$b_{2-1} \rightarrow b_{11}^*$ 2 1
VO(C ₇ H ₆ NO ₂) 7 6 2 2	970	550-530	14,41	16,66
VO(C ₇ H ₆ NO ₂) ₂ .NC ₅ H ₅	960-950	500-490	13,89	16,13

En los complejos con 2-hidroxiacetofenona oxima (tablas IV.17 y IV.18) y con 2-hidroxibenzofenona oxima (tablas IV.19 y IV.20) la asignación de los máximos se ha realizado con criterios semejantes.

En zona ultravioleta los complejos presentan dos máximos muy intensos ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^3 - 10^4$) que se atribuyen a transiciones intraligando ya que se localizan a valores de frecuencia semejantes a los presentados por sus respectivos ligandos, aproximadamente entre $37.000-38.000 \text{ cm}^{-1}$ y $32.000-33.000 \text{ cm}^{-1}$.

También en zona ultravioleta todos los complejos tienen una banda de menor intensidad, que en general suele presentarse como un hombro a $\sim 40.000 - 45.000 \text{ cm}^{-1}$ y que se asigna a transferencia de carga del grupo VO (146,148a).

Las restantes bandas atribuidas a transferencia de carga se encuentran en rangos de frecuencia semejantes para los complejos de oxovanadio (IV) y (V), $\sim 28.000-24.000 \text{ cm}^{-1}$ el primer máximo y entre $24.000-19.000 \text{ cm}^{-1}$ el segundo, y por su mayor intensidad impiden observar la tercera transición d-d ($B \rightarrow A$) en los oxocomplejos de vanadio (IV).

Los compuestos de vanadio en estado de oxidación cuatro (d) presentan bandas en zona visible de baja intensidad ($\epsilon \sim 10^2 - 2 \cdot 10^2$) que pueden asignarse, como en los casos anteriores, a transiciones d-d empleando el esquema clásico de Ballhausen y Gray (146), que aunque para algunos oxocomplejos de vanadio (IV) no es totalmente satisfactorio por producirse



TABLA IV-15.-. DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA SALICILALDOXIMA

Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $\nu \text{ cm}^{-1} \times 10^{-3}$ (6)		TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$\begin{matrix} 2 & 2 \\ B \rightarrow & E(I) \\ 2 & 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 2 \\ B \rightarrow & B \\ 2 & 1 \end{matrix}$		
C H NO 7 7 2	DMSO	-	-	-	35,23 (3898) 32,68 (3972)
VO (C H NO) 7 6 2 2	DMSO	14,41 (120)	16,65 (102)	44,84 (2085)	38,17 (7936) 37,04 (6650) (h) 32,57 (5247)
VO (C H NO) . NC H 7 6 2 2 5 5	DMSO	13,89 (62)	16,13 (85)	42,20 (1597) (h)	37,04 (8517) 32,50 (7340)
VO (OH) (C H NO) 7 6 2 2	DMSO	-	-	43,48 (1750)	36,76 (11185) 32,68 (10518)
VOCl (C H NO) 7 6 2 2	DMSO	-	-	43,48 (1457)	36,50 (11230) 32,68 (10153) 26,31 (1046) 17,85 (895) (h)

N
W
U

TABLA IV-16.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA SALICILALDOXIMA

Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm (cont.)

COMPUESTO	DISOLVENTE	B → E(I)		B → B		B → A		ASIGNACION	$\int \epsilon \times 10^{-3}$ (ε)	TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		2	2	2	2	2	2				
VO(OCH) (C H NO) 3 7 6 2 2	DMSO	-	-	-	-	-	-	-	43,86 (1714) (h)	36,76 (12153)	32,68 (10538)
VO(OH) (C H NO) 2 7 6 2	DMSO	-	-	-	-	-	-	-	25,91 (1469) 20,24 (1058) (h)	36,90 (7000)	32,47 (6047)
VO(OH) Cl (C H NO) 2 2 2 7 6 2 2	DMSO	-	-	-	-	-	-	-	44,44 (2050) 25,91 (1589) 21,29 (1252) (h)	37,88 (12105)	32,24 (7368)
VO(OH) (OCH) (C H NO) 3 7 6 2	DMSO	-	-	-	-	-	-	-	42,19 (1412) 27,78 (994) (h) 25,51 (1492) 20,00 (1202) (h)	36,90 (8000)	32,89 (5461)
VO(OH) (C H NO) . NC H 2 7 6 2 5 5	DMSO	-	-	-	-	-	-	-	42,19 (1072) (h) 26,74 (1774) 22,73 (1305) (h) 20,00 (990) (h)	37,31 (7870)	32,68 (5525)

TABLA IV-17.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA 2-HIDROXIACETO FENONA OXIMA
 Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION ν cm ⁻¹ x 10 ⁻³ (s)				TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix}$ E(I)	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix}$ B	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix}$ A	$\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$		
C ₉ H ₉ O ₂	DMSO	-	-	-	-	38,17 (7133)	
VO(C ₉ H ₉ O ₂)	DMSO	14,92 (85)	17,54 (105)	44,64 (3830)	28,77 (3913) 23,81 (1085) (h)	32,79 (4366) 37,80 (11148) 32,15 (4419)	
VO(C ₉ H ₉ O ₂) ₂ NC ₅ H ₅	DMSO	14,28 (67)	17,92 (94)	41,45 (2815) (h)	28,90 (2664) (h) 22,98 (1020)	37,45 (15700) 33,11 (12000)	
VO(OH)(C ₉ H ₉ O ₂) ₂	DMSO	-	-	42,55 (3097) (h)	24,39 (1305) 22,73 (1099) (h)	37,73 (13778) 32,89 (9591)	

TABLA IV-18.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA 2-HIDROXIACETO FENONA OXIMA
 Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm (cont.)

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $\nu_{cm} \times 10^{-3} (\epsilon)$		TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ E(I) \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$		
VOCl (C H NO) 8 8 2 2	DMSO	-	-	41,66 (3244) (h)	37,88 (11874)
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ A \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$	28,82 (1286) (h) 22,42 (913)	32,79 (7413)
VO(OCH) (C H NO) 3 8 8 2 2	DMSO	-	-	44,64 (3179) (h)	37,59 (14116)
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ A \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$	28,49 (1594) (h) 24,27 (1144) 22,73 (930)	32,89 (9753)
VOCl (C H NO) 2 8 8 2	DMSO	-	-	43,48 (2067)	36,50 (12458)
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ A \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$	27,10 (2032) (h) 19,61 (973) (h)	33,45 (8320) (h)
VO(OH)(OCH) (C H NO) 3 8 8 2	DMSO	-	-	40,00 (2158) (h)	38,02 (9389)
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ A \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$	28,45 (3850) (h) 23,04 (1437) 20,00 (1030) (h)	33,00 (4723)

TABLA IV-19.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA 2-HIDROXIBENZO FENONA OXIMA
Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $f_{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ (e)				TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ E(I) \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ B \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ B \rightarrow \\ 2 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \\ A \\ 1 \end{matrix}$		
C H NO 13 11 2	DMSO	-	-	-	-	37,31 (7021)	32,36 (3835)
VO(C H NO) 13 10 2 2	DMSO	14,71 (78)	17,12 (131)	-	43,48 (3946) (h)	36,75 (14705)	31,95 (8520) (h)
VO(C H NO), NC H 13 10 2 2 5 5	DMSO	14,28 (102)	17,36 (133)	-	44,44 (2870) (h)	37,92 (15597)	32,68 (6444)
VO(OH) (C H NO) 13 10 2 2	DMSO	-	-	-	43,48 (3594) (h)	37,45 (12096)	32,89 (7320)
VOCl(C H NO) 13 10 2 2	DMSO	-	-	-	42,55 (3911) (h)	38,17 (13436)	33,00 (7223)
					27,85 (1775) (h)		23,20 (1437)
					23,20 (1437)		19,19 (745) (h)

TABLA IV-20.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA 2-HIDROXIBENZO FENONA OXIMA
Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm (cont.)

COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $\epsilon \text{ cm}^{-1} \times 10^{-3}$		TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$B \rightarrow E(I)$	$B \rightarrow A$		
$VO(OCH)(C H NO)$ 3 13 10 2 2	DMSO	2 2	2 2	-	42,73 (3605) (h) 37,31 (12919)
$VO(OH)(C H NO)$ 2 13 10 2	DMSO	2 2	2 2	-	27,03 (1602) (h) 32,79 (10254) 23,09 (1575) 18,83 (842)
$VOCl(C H NO)$ 2 13 10 2	DMSO	2 2	2 2	-	43,48 (1895) (h) 37,17 (9595)
$VOCl(C H NO)$ 2 13 10 2	DMSO	2 2	2 2	-	27,03 (1329) (h) 32,57 (4252) 22,89 (1109) 19,23 (708)
$VO(OH)(OCH)(C H NO)$ 3 13 10 2	DMSO	2 2	2 2	-	43,48 (2315) (h) 37,73 (10732)
$VO(OH)(C H NO) \cdot NC H$ 2 13 10 2 5 5	DMSO	2 2	2 2	-	27,47 (1403) (h) 32,79 (4785) 22,99 (953) 18,90 (746)
$VO(OH)(OCH)(C H NO)$ 3 13 10 2	DMSO	2 2	2 2	-	43,86 (2354) (h) 37,73 (10205)
$VO(OH)(C H NO) \cdot NC H$ 2 13 10 2 5 5	DMSO	2 2	2 2	-	27,40 (1561) (h) 32,35 (4442) 23,00 (887) 18,73 (548)
$VO(OH)(C H NO) \cdot NC H$ 2 13 10 2 5 5	DMSO	2 2	2 2	-	45,45 (2178) (h) 36,75 (9178)
$VO(OH)(C H NO) \cdot NC H$ 2 13 10 2 5 5	DMSO	2 2	2 2	-	27,32 (2467) (h) 32,47 (5326) (h) 22,78 (1431) 19,23 (892)

una inversión de niveles e^* y b^* (127,135), en los compuestos objeto de estudio en esta Memoria parece ser adecuado para justificar los desplazamientos sufridos por los máximos en el espectro electrónico y su relación con la posición en el i.r. de las bandas relacionadas con los enlaces $V=O$ y V -átomo dador.

El primer máximo de absorción, localizado a ~ 14.000 cm^{-1} en los compuestos de ambos ligandos, se desplaza a menores frecuencias con la formación de los aductos, ya que se ha producido un debilitamiento en el enlace $\pi V=O$. El segundo máximo, alrededor de 17.000 cm^{-1} , lo atribuimos a una transición $B_{2g} \rightarrow B_{1g}$ ($b_{2g} \rightarrow b_{1g}$), desplazándose a mayores frecuencias en los aductos con respecto al complejo correspondiente, lo que indicaría una unión más fuerte del vanadio a los ligandos. En el espectro i.r. de $VO(LL)_2 \cdot B$, para ambos ligandos, la banda correspondiente a $J(V-N)$ se desplaza a mayor frecuencia.

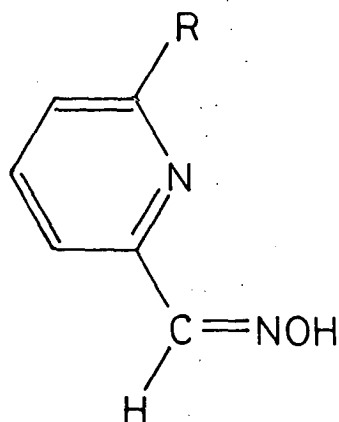
En la tabla IV.22 se reúnen estos últimos datos comentados.

TABLA IV.22

COMPUESTO	ASIGNACION			
	i.r. (cm^{-1})		visible ($cm^{-1} \times 10^{-3}$)	
	$J(V=O)$	$J(V-N)$ lig	$b_{2g} \rightarrow e_{2g}$ *	$b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ *
$VO(C_8H_8NO)_2$	980	460-450	14,92	17,54
$VO(C_8H_8NO)_2 \cdot NC_5H_5$	970	470-450	14,28	17,92
$VO(C_{13}H_{10}NO)_2$	980	400	14,71	17,12
$VO(C_{13}H_{10}NO)_2 \cdot NC_5H_5$	965	420	14,28	17,36

IV.3.- COMPLEJOS CON PIRIDIN-OXIMAS

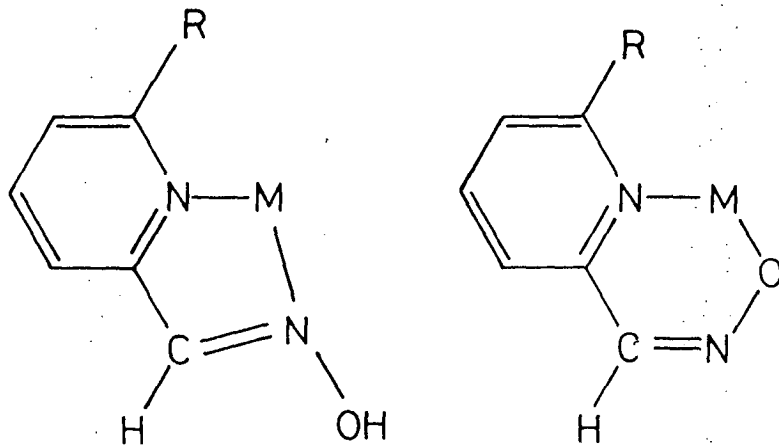
Entre los ligandos piridin-oximas, se han empleado la piridin 2-aldoxima y su derivado 6-metil-piridin 2-aldoxima, ambos de fórmula general.



R:H piridin-2-aldoxima

R:CH₃ 6-metil piridin 2-aldoxima

Ambos ligandos poseen tres átomos potencialmente donadores, el N de la piridina, el N del grupo oxima y el oxígeno del mismo grupo. Por otro lado, cuando forma heterociclos tendrá que unirse a través del nitrógeno de piridina y uno de los dos átomos del grupo oxima, nitrógeno formando ciclos de 5 elementos o bien oxígeno, con ello se establecerían heterociclos de seis miembros.



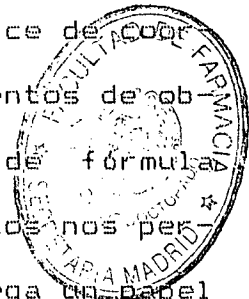
También hay que tener en cuenta la posibilidad de que dichos ligandos funcionen como ligandos neutros HL, con el grupo oxima protonado, o bien que lo hagan como ligandos aniónicos, con el grupo oxima ionizado.

El número de compuestos sintetizados con estos ligandos es más escaso que los obtenidos con las hidroxioximas. Según los datos analíticos que se muestran en la tabla III.5, se aislan compuestos de estequiometría 2:1 (LL:V) sólo para vanadio (IV) y de estequiometría 1:1 (LL:V) para vanadio (V).

Suponiendo un comportamiento de ligando bidentado, que posteriormente confirmaremos en base a datos de espectroscopia i.r., todos los oxocomplejos aislados presentan índice de coordinación cinco, resultando fallidos todos los intentos de obtención de aductos o de compuestos de vanadio (V) de fórmula VOX(LL) que son también hexacoordinados. Estos datos nos permiten suponer que el factor impedimento estérico juega un papel importante en la obtención de oxocomplejos de vanadio (IV) (V) derivados de estos ligandos.

IV.3.a.- MOMENTOS MAGNETICOS

Los datos de momentos magnéticos efectivos deducidos a partir de los valores experimentales de susceptibilidad magnética, a temperatura ambiente, (tabla III.6) para oxocomplejos de vanadio (IV), entre $1,60-1,67 \mu_B$, nos indican que se trata de compuestos magnéticamente diluidos de un ión d^1 . Como consecuencia les atribuimos una naturaleza monómera sin acoplamiento



de spines a través de átomos puente o por interacción directa V-V (141,145).

Los compuestos de vanadio (V) resultan diamagnéticos a temperatura ambiente con valores negativos de susceptibilidad magnética.

IV.3.b.- ESPECTROS INFRARROJOS

La caracterización de los complejos, en base a los datos de espectroscopía i.r. se realiza en función de la posición de las bandas asignadas a los enlaces $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{V}=\text{O})$ y $\nu(\text{N-átomo dador})$, que son las que consideramos de mayor interés.

Los valores de número de ondas correspondientes a dichos enlaces, tanto en los ligandos como en los complejos se indican en la tabla IV.23.

-1

Ambos ligandos presentan entre 3430-2700 cm^{-1} un grupo de bandas intensas y algunas muy anchas que se atribuyen a la vibración de tensión del enlace OH del grupo oxima, asociado por enlace de hidrógeno, probablemente de tipo intramolecular entre el OH y el nitrógeno piridínico (59). Como consecuencia de la coordinación al átomo de vanadio desaparecen en el espectro i.r. de todos los complejos bandas asignables a dicho enlace, lo cual nos permite suponer que se ha producido la ionización del grupo oxima en el ligando coordinado, de forma semejante a otros complejos de Cu(I)(II) (37,80).

La ionización del grupo oxima queda reflejada en los desplazamientos sufridos por otras bandas, en especial la asignada a la vibración de tensión del enlace N-O.

Las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{N})$ en los ligandos se localizan (tabla IV.23) en unos márgenes de frecuencia habituales en piridin aldoximas (37), $1585\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$, desplazándose hacia menores valores de número de ondas por la coordinación. Aunque el desplazamiento es poco intenso, $25\text{--}30\text{ cm}^{-1}$, es algo mayor que el presentado por los hidroxioximatos de vanadio estudiados, como consecuencia de la ionización del grupo oxima (10).

El enlace N-O es el que más información puede aportarnos sobre la forma de coordinación de las piridin-oximas.

Como se ha comentado, este enlace se acorta por la coordinación, pero el desplazamiento hacia mayores frecuencias es muy intenso cuando el grupo oxima actúa como nitrógeno donador en forma nitrona, con desplazamientos en este caso de $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ (40, 52, 54-56).

Si observamos los datos expuestos en la tabla IV.23, la banda atribuida a $\nu(\text{N}-\text{O})$ se localiza en los ligandos como una banda desdoblada de gran intensidad entre $1005\text{--}960\text{ cm}^{-1}$. Dicha banda, con semejante intensidad y también desdoblada, se presenta en los complejos entre unos márgenes de $1120\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$, es decir desplazada unos 120 cm^{-1} hacia frecuencias más altas. Por ello suponemos que la coordinación tiene lugar a través del nitrógeno con el grupo oxima ionizado en forma nitrona.

TABLA IV-23.- ASIGNACION EN EL i.r. PARA LAS BANDAS MAS
 CARACTERISTICAS EN PIRIDIN-OXIMAS Y SUS COMPLEJOS

COMPUESTO \ ASIGNACION (cm ⁻¹)	ν(O-H)	ν(C=N)	ν(N-O)	ν(V=O)	ν(V-N)
C H N O 6 6 2	3430 3290 3190 3120 3080 2880 2800-2780	1570	1000 980-970 950	-	-
VO(C H N O) 6 5 2 2	-	1545	1120 1100	975	415 350
VO(OH) (C H N O) 2 6 5 2	-	1545	1120 1090	970	410 350
VO(OH) (OCH) (C H N O) 3 6 5 2	-	1540	1010 1090	955	405 355
C H N O 7 8 2	3420 3290 3190 3080 2880 2800-2700	1585	1005 990-980 950	-	-
VO(C H N O) 7 7 2 2	-	1555	1120 1095	975	400 345

Este punto se apoya en otro dato como es la aparición de dos bandas en el espectro i.r. de los complejos, aunque de baja intensidad, características de las uniones V-N (100,135). La banda localizada a 415-400 cm^{-1} se asocia con el enlace V-N, mientras que la situada a menor frecuencia se atribuye a la vibración de tensión del enlace V-N oxima piridina.

El enlace múltiple V=O se manifiesta en el espectro infrarrojo de los complejos con una banda intensa entre 975-970 cm^{-1} , aunque en el caso del complejo VO(OH)(OCH₃)(C₆H₅N₂O) descende su frecuencia presentándose a 955 cm^{-1} , lo cual parece indicar que la sustitución de OH por OCH₃ en el entorno del vanadio ha debilitado dicho enlace por presentar el grupo OCH₃ mayor capacidad donadora pi que el grupo OH (114).

IV.3.c.- ESPECTROS ELECTRONICOS

En la tabla IV.24 se indican los máximos de absorción presentados por los ligandos piridin-oximas y sus complejos en solución. También se muestran los valores calculados para ϵ , así como la asignación atribuida a cada una de las bandas.

En piridin-2-aldoxima se localizan dos máximos a 38.760 y 33.333 cm^{-1} , que se desplazan ligeramente hacia menores frecuencias en los complejos, 37.000-30.000 cm^{-1} respectivamente, atribuidos a transiciones intraligando.

Una asignación semejante se ha supuesto para la 6-metil piridin-2-aldoxima en lo que respecta a los máximos localizados

aproximadamente entre 37.000-30.000 cm⁻¹.

En zona ultravioleta, hacia 43.000 cm⁻¹, todos los complejos presentan una banda asignada a transferencia de carga del grupo VO.

En zona visible los oxocomplejos de vanadio (V) presentan una sola banda, entre 18.000-20.000 cm⁻¹, con valores de ϵ 10^3 - $2 \cdot 10^3$, que se atribuye a transferencia de carga ligando vanadio.

En los compuestos de vanadio (IV) se registran en zona visible, además de las bandas de transferencia de carga, otras más débiles con ϵ del orden de 10^2 , que se atribuyen por su posición e intensidad a transiciones d-d.

La banda localizada a menores frecuencias se encuentra desdoblada en ambos complejos, lo cual parece indicar que los niveles e^{*} no son degenerados por presentar los compuestos una simetría π en el entorno del vanadio más próxima a la bipirámide trigonal (124,135,139), que a la pirámide cuadrada.

La segunda banda localizada aproximadamente a 16.500 cm⁻¹ se asigna a la transición $B_{2g} \rightarrow B_{1g}$, no observándose la tercera transición por estar enmascarada por las bandas de transferencia de carga más intensas.

TABLA IV-24.- DATOS ESPECTROSCOPICOS PARA PIRIDIN-OXIMAS

Y SUS COMPLEJOS EN DISOLUCION ENTRE 200-800 nm

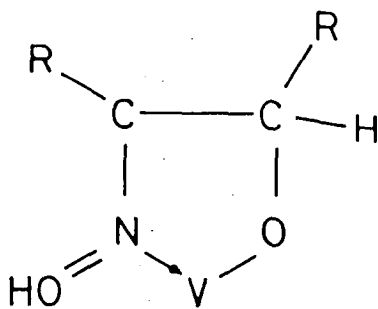
COMPUESTO	DISOLVENTE	ASIGNACION $\nu_{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ (€)				TRANSFERENCIA DE CARGA	INTRALIGANDO
		$\begin{matrix} 2 & 2 \\ B \rightarrow & E(I) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 2 \\ B \rightarrow & B \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 2 \\ B \rightarrow & A \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 2 \\ B \rightarrow & 1 \end{matrix}$		
CHNO 6 6 2	DMSO	-	-	-	-	-	39,76 (8415)
VO(CHNO) 6 5 2 2	DMSO	15,41 (47) (h)	16,58 (98)	-	43,67 (3056)	33,33 (6230)	37,31 (11667)
VO(OH)(CHNO) 2 6 5 2	DMSO	14,70 (58)	-	-	19,95 (532)	30,58 (6763)	30,58 (6763)
VO(OH)(OCH)(CHNO) 3 6 5 2	DMSO	-	-	-	43,48 (2413)	36,76 (13320)	36,76 (13320)
CHNO 7 8 2	DMSO	-	-	-	18,88 (1240)	30,58 (8150)	37,45 (14160)
VO(CHNO) 7 7 2 2	DMSO	14,70 (47) (h)	16,56 (103)	-	43,92 (1930)	37,45 (14160)	37,45 (14160)
		14,28 (97)	-	-	19,23 (1840)	30,58 (9320)	30,58 (9320)
		-	-	-	-	37,45 (13140)	37,45 (13140)
		-	-	-	-	34,50 (10370) (h)	34,50 (10370) (h)
		-	-	-	-	30,58 (4215) (h)	30,58 (4215) (h)
		-	-	-	-	34,85 (3184) (h)	34,85 (3184) (h)
		-	-	-	-	22,57 (2240) (h)	22,57 (2240) (h)
		-	-	-	-	19,18 (1815) (h)	19,18 (1815) (h)

IV.4.- MODO DE COORDINACION DE LOS LIGANDOS

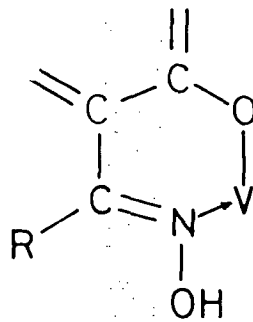
Teniendo en cuenta todos los datos discutidos en los apartados anteriores se proponen los siguientes modos de coordinación de los ligandos.

- Hidroxioximas.

Estos ligandos se coordinan al vanadio a través del oxígeno del grupo COH, previa ionización, y a través de nitrógeno del agrupamiento oxima protonado, actuando por lo tanto como ligandos bidentados aniónicos que dan lugar a la formación de heterociclos de cinco miembros, α -hidroxioximas, o seis, β -hidroxioximas.



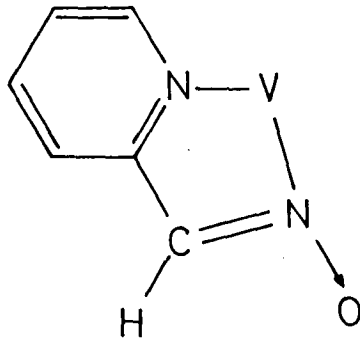
α -hidroxioximas



β -hidroxioximas

- Piridin-oximas.

La coordinación de estos ligandos al vanadio se efectúa a través de los átomos de nitrógeno, como ligando bidentado aniónico por la ionización del grupo oxima que se coordina en forma nitrona, resultando heterociclos de cinco elementos.



piridin-oximas

V.- CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

- 1.- Se describe la síntesis de una serie de oxocomplejos de vanadio en estados de oxidación cuatro y cinco con las oximas: α -hidroxioximas, acetoinoxima y benzoinoxima; β -hidroxioximas, salicilaldoxima, 2-hidroxiacetofenona oxima y 2-hidroxibenzofenona oxima y piridin-oximas, piridin-2-aldoxima y 6-metil-piridin-2-aldoxima.
- 2.- Las vías de síntesis pueden agruparse en los siguientes grupos:
 - 2.a.- Los oxocomplejos de vanadio (IV) por reacción entre VO_2SO_4 y el ligando, precipitando a valores de pH \sim 5-6.
 - 2.b.- Los oxocomplejos de vanadio (V) por reacción entre el ligando y NaVO_3 o VOCl_3 . Los compuestos de estequiometría 1:1 (LL:V) precipitan a pH \sim 2-3 y los de estequiometría 2:1 (LL:V) a pH \sim 4-5.
 - 2.c.- Las combinaciones con metanol se obtienen por reacción del compuesto de estequiometría adecuada con alcohol metílico en caliente.

2.d.- Los aductos con piridina se aislan por reacción del complejo, o del ligando y el compuesto de vanadio, con la base de Lewis en caliente.

3.- En base a los datos analíticos los compuestos presentan las siguientes formulaciones y estequiometrías:

3.a.- Oxovanadio (IV): todos los compuestos presentan estequiometría 2:1 (LL:V)

VO(LL)₂ LL: acetoinoxima, benzoinoxima, salicilaldoxima, 2-hidroxi-acetofenona oxima, 2-hidroxi-benzofenona oxima, piridin-2-aldoxima y 6-metil-piridin-2-aldoxima.

VO(LL)₂ .NC H LL: acetoinoxima, salicilaldoxima, 2-_{2 5 5}hidroxi-acetofenona oxima, 2-hidroxi-benzofenona oxima.

3.b.- Oxovanadio (V): Se han aislado compuestos con estequiometría 2:1 y 1:1 (LL:V)

VDX(LL)₂ X: OH, Cl, OCH₃
LL: benzoinoxima, salicilaldoxima, 2-hidroxi acetofenona oxima, 2-hidroxi-benzofenona oxima

VDX (LL)₂ X: OH; LL: benzoinoxima, salicilaldoxima, 2-hidroxi-benzofenona oxima, piridin-2-aldoxima

X: Cl; LL: 2-hidroxiacetofenona oxima, 2-hidroxi-benzofenona oxima



X: OH, OCH ; LL: benzoinoxima, salicilaldo-
³
 xima, 2-hidroxi-acetofenona oxima, 2-
 hidroxibenzofenona oxima, piridin 2-
 aldoxima.

V O (OH) Cl (LL) LL: salicilaldoxima
_{2 2 2 2 2}
 VO(OH) (LL).NC H LL: benzoinoxima, salicilaldoxima, 2-
_{2 5 5}
 hidroxibenzofenona oxima.

4.- Los datos de susceptibilidades magnéticas, a temperatura ambiente, ponen de manifiesto el diamagnetismo de los complejos de vanadio (V), y proporcionan unos valores de momento magnético efectivo para los de vanadio (IV), que oscilan entre 1,62-1,80 μ_B , rango que cabría esperar para complejos magnéticamente diluidos de un ión d¹. Como consecuencia, proponemos una naturaleza monómera para oxocomplejos de vanadio (IV) sin acoplamiento de spines a través de átomos puente o por interacción directa V-V.

5.- Los estudios por espectroscopía i.r. efectuados en los complejos aislados nos proporcionan los siguientes datos referidos a las bandas asociadas a la vibración de tensión de los enlaces de mayor interés.

5.a.- Todos los complejos de hidroxioximas y los propios ligandos presentan en un rango aproximado de 2700-3400 cm^{-1} bandas anchas e intensas asignadas a $\nu(\text{OH})$ del grupo oxima asociado por enlace de hidrógeno, lo cual permite suponer que dicho grupo se coordina sin ioni-

zar. En los oxocomplejos de piridin-oximas estas bandas, presentes en los ligandos, no se manifiestan, por ello se considera que la coordinación de dichos ligandos se efectúa con el grupo oxima no protonado.

5.b.- Alrededor de 1600 cm^{-1} se localiza en el ligando y los complejos una banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{N})$. Este enlace no resulta muy afectado por la coordinación del ligando y sólo sufre desplazamientos ligeros hacia menores frecuencias (entre $10\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$). Las variaciones más marcadas corresponden a los derivados de piridin-oximas, hecho observado cuando el grupo oxima se coordina ionizado.

5.c.- El enlace N-O se manifiesta en el i.r. de los ligandos como bandas agudas e intensas entre $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$. Con la coordinación al vanadio dicha banda aparece a mayor frecuencia, con desplazamientos del orden de $10\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ en oxocomplejos de hidroxioximas, dato que permite suponer una coordinación del grupo oxima no ionizado a través del átomo de nitrógeno.

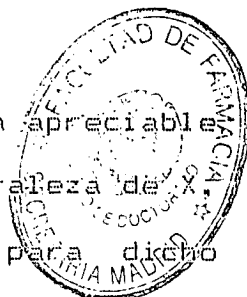
En los complejos de piridin-oximas, se registran desplazamientos para dicha banda del orden de 100 cm^{-1} , lo cual indica que el grupo oxima se comporta como nitrógeno dador coordinándose ionizado en forma nitrona.

5.d.- La unión al nitrógeno del grupo oxima se confirma por la aparición en el espectro i.r. de todos los complejos de una banda asignada a $\nu(\text{V}-\text{N})$ en un rango de $360\text{-}470 \text{ cm}^{-1}$.

5.e.- La naturaleza bidentada de los ligandos se propone en base a la aparición de una segunda banda en los complejos, ausente en sus respectivos ligandos, que se asigna a $\nu(V=O)$ en hidroxioximas (entre 500-550 cm^{-1}). En los oxocomplejos de piridin-oximas esta banda está ausente, pero se presentan dos bandas asignadas a $\nu(V-N)$, la citada y otra a valores más bajos de número de ondas, $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$, que se atribuye a $\nu(V-N \text{ piridina})$.

5.f.- Todos los oxocomplejos presentan en el i.r. una banda intensa, en ocasiones desdoblada, ausente en los respectivos ligandos, en un margen de frecuencias de 990-950 cm^{-1} , que se asigna a $\nu(V=O)$.

La posición de dicha banda no varía de forma apreciable en los complejos VOX(LL) al variar la naturaleza de ² por ello suponemos una disposición "cis" para dicho agrupamiento con respecto al VO.



Sin embargo, en los complejos pentacoordinados de vanadio (IV) y (V), la banda asignada a $\nu(V=O)$ se desplaza a menores frecuencias cuando se introduce la piridina en la sexta posición de coordinación. En base a los desplazamientos sufridos por la banda asociada a $\nu(V=O)$, menores de 30 cm^{-1} , suponemos una disposición "trans" para la piridina con respecto al enlace VO, provocando un debilitamiento del enlace π de dicho grupo.

En general, a mayor desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda correspondiente a $\nu(V=O)$, la banda

atribuida a $\nu(\text{V-N piridina})$ en los aductos se localiza a mayor frecuencia (entre $390\text{-}350\text{ cm}^{-1}$).

- 5.g.- En los oxocomplejos con uniones V-Cl se localizan bandas de baja intensidad asignadas a la vibración de tensión de dicho enlace, en un margen de frecuencias de $300\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, cuando son enlaces terminales. Los enlaces V-Cl puente se localizan a frecuencias más bajas, 255 cm^{-1} para el mismo compuesto dímico de vanadio (V) aislado.
- 6.- Basándonos en los datos de espectroscopía i.r. consideramos que los ligandos se comportan como bidentados, uniéndose al átomo central del complejo a través del nitrógeno del grupo oxima no ionizado y al oxígeno del grupo C-OH ionizado en las hidroxioximas. Como consecuencia se forma un heterociclo de cinco (α -hidroxioximas) o seis elementos (β -hidroxioximas).
- En piridin oximas la coordinación tiene lugar por el nitrógeno de la piridina y el nitrógeno del grupo oxima ionizado en forma nitrona, resultando heterociclos pentagonales.
- 7.- Las disoluciones en DMSO de los ligandos y oxocomplejos aislados presentan en zona ultravioleta y visible una serie de máximos de absorción que se han asignado a las siguientes transiciones.

7.a.- En zona ultravioleta, en un rango de 41.000-30.000 cm se manifiestan en los ligandos de una a tres bandas, que aparecen en el espectro electrónico de sus respectivos complejos, con ligeras variaciones de frecuencia y valores de ϵ superiores, del orden de $5 \cdot 10^3$ - $2 \cdot 10^4$. Estos máximos se asignan, en base a su posición e intensidad a transiciones intraligando.

7.b.- Las bandas asignadas a transferencias de carga ligando metal, ausentes en los espectros electrónicos de los ligandos, se localizan en zona U.V. y visible, como máximos con ϵ del orden 10^3 - $5 \cdot 10^3$. En zona U.V. entre 45.000-40.000 cm⁻¹ se presenta en los complejos una banda, en ocasiones como un hombro, atribuida a transferencia de carga del grupo V=O, que no se observa en los compuestos de acetoinoxima por presentar el ligando un máximo de mayor intensidad en dicha zona.

Las restantes bandas de transferencia de carga se localizan en los complejos entre 30.000-18.000 cm⁻¹, siendo la de menor valor de número de ondas la que enmascara la transición d-d ($B_{2g} \rightarrow A_{1g}$) en complejos de oxovanadio (IV), con la excepción del compuesto VO(C₂H₅NO₂)₂ en el que se observa dicha transición a 20320 cm⁻¹ pero queda oculta la correspondiente a $B_{2g} \rightarrow B_{1g}$.

7.c.- En compuestos de vanadio (IV), d^1 , se observan débiles bandas en zona visible, con ϵ del orden 10^2 - $2 \cdot 10^2$, que se asignan a transiciones d-d, de acuerdo con el esque-

ma de Ballhausen y Gray y teniendo en cuenta las modificaciones propuestas por Wasson para compuestos de baja simetría.

La banda I, localizada entre 15.000-13.700 cm^{-1} , se asigna a una transición entre niveles $b_{2g} \rightarrow e_{2g}^*$ ($B_{2g} \rightarrow E_{2g}(I)$). Dicha banda se desdobra en compuestos de fórmula $\text{VO}(\text{LL})_2$ para los que se supone una simetría en el entorno del átomo de vanadio, próxima a la bipirámide trigonal.

La formación de compuestos $\text{VO}(\text{LL})_2$ provoca su desplazamiento a menores frecuencias por disminuir el carácter aceptor π del vanadio al situarse la base de Lewis en "trans" con respecto al grupo VO.

La banda II, entre 18.000-16.000 cm^{-1} , se atribuye a una transición $B_{2g} \rightarrow B_{1g}^*$ ($b_{2g} \rightarrow b_{1g}$). Su posición varía ligeramente en los compuestos $\text{VO}(\text{LL})_2$ con respecto a $\text{VO}(\text{LL})_2$ como consecuencia de la influencia ejercida por la piridina sobre las uniones ligando-vanadio. Cuando estas se intensifican en el aducto ($\text{J}(\text{V}-\text{átomo dador})$ se desplaza a mayor frecuencia) la transición $b_{2g} \rightarrow b_{1g}^*$ se localiza a mayor valor de número de ondas. El desplazamiento tiene lugar en sentido inverso cuando la piridina debilita los enlaces $\text{V}-\text{N}$ ó $\text{V}-\text{O}$.

VI.- BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1 .- L.TSCHUGAEFF; Chem. Ber.; 38, 2520 (1905); J. Chem. Soc., London; 105, 2187 (1914).
- 2 .- R.B.SINGH; B.S.GARG y R.P.SINGH; Talanta; 26, 425 (1979).
- 3 .- A.W.ASHBROOK; Coord. Chem. Rev.; 16, 295 (1975).
- 4 .- J.S.PRESTON; J. Inorg. nucl. Chem. Rev.; 37, 1235 (1975).
- 5 .- P.Y.PENG y E.B.SANDELL; Anal. Chim. Acta; 29, 325 (1963).
- 6 .- J.S. FRITZ; D.R. BEUERMAN y J.J. RICHARD; Talanta; 18, 1095 (1971).
- 7 .- T.HIROTSU; S.KATOH; K.SUGASAKA; M.SEND y T.TAGAKI; J. Chem. Soc. Dalton Trans.; 1609 (1986).
- 8 .- L.R.M. FAPING; T.P.M. BEELEN; M.MOLS; J.H.M.C. van WOLPUT y R.FRINS; Polyhedron; 3, 921 (1984).
- 9 .- J. SZYMANOWSKI y colb.; Polyhedron; 4, 269 (1985); 6, 197 (1987).

- 10.- M.E.KEENEY y K.OSSER-ASARE; Polyhedron; 3, 641 (1984).
- 11.- P.O'BRIEN y J.R. THORNBACK; Inorg. Chim. Acta; 64, L-35 (1981).
- 12.- C.KESAVULU; R.SESHADRINAIDU y R.RAGHAVA NAIDU; Polyhedron; 4, 761 (1985).
- 13.- S.N.FODDAR J. Ind. Chem. Soc.; 40, 706 (1963).
- 14.- F.H.FIRSCHING; "Chelates in Analytical Chemistry"; vol.2, pág 127 (ed. H.A. FLASCHKA y A.J. BARNARD, J.R., N.York (1969). K. BURGER; idem, pág 198.
- 15.- A.N.KUMAR; G.S.MANKU, A.N. BHAT y B.D. JAIN; Talanta; 17, 873 (1970).
- 16.- I.RANI; K.B.PANDEYA y R.P.SINGH; J. Inorg. nucl.Chem; 43, 2743 (1981).
- 17.- V.SURESH BABU; A.RAMESH; P.RAGHURAM y R.RAGHAVA NAIDU; Polyhedron, 1, 607 (1982).
- 18.- P.LUMME; H.ELO y J.JÄNNE; Inorg. Chim. Acta, 92; 241 (1984).
- 19.- N.BRESCIANI-PAHOR; L.RANDACCIO y E.ZANGRANDO; Inorg. Chim Acta; 96, 193 (1985).

- 20.- J.K.DAS y K.C.DASH; Polyhedron; 4, 1109 (1985).
- 21.- L.G.MARZILLI; P.J.TOSCANO; L.RANDACCIO; N.BRESCIANIPAHOR y M.CALLIGARIS; J. Am. Chem. Soc; 101, 6744 (1979).
- 22.- W.C.HAMILTON; Acta Crystallogr.; 14, 95 (1961).
- 23.- A.CHAKRAVORTY; Coord. Chem. Rev.; 13, 1 (1974)
- 24.- D.HALL; Acta Crystallogr.; 18, 955 (1965)
- 25.- T.K.BIERLEIN y E.C. LINGAFETER; Acta Crystallogr; 4, 450 (1951).
- 26.- M.CALLERI; G.FERRARIS y D.VITERBO; Acta Crystallogr.; 20, 73 (1966).
- 27.- L.L.MERRITT y E.LANTERMAN; Acta Crystallogr.; 5, 811 (1952).
- 28.- K.FOLTING; W.N.LIPSCOMB y B.JERSLEV; Acta Crystallogr.; 17, 1263 (1964).
- 29.- B.JERSLEV, Nature (London), 180, 1410 (1957).
- 30.- F.BACHACHI y L.ZAMBONELLI; Acta Crystallogr.; B.28, 2489 (1972).

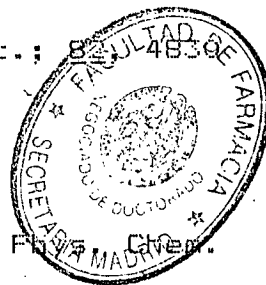
- 31.- A.E.LANDERS y D.J.PHILLIPS; Inorg. Chim. Acta; 59, 41 (1982).
- 32.- N.S.BIRADAR; M.D.PATIL y T.R.GOUDAR; J.Inorg. nucl. Chem.; 37, 1437 (1975).
- 33.- J.BASSET; J.BENSTED y R.GRZESKOWIACK; J. Chem. Soc. (A), 2873 (1969).
- 34.- N.S.BIRADAR; B.R. FATIL y V.H.KULKARNI; J. Inorg. nucl. Chem.; 37, 1901(1975).
- 35.- N.S. BIRADAR; V.L.RODDABASANAGDUDAR y T.M. AMINABHAVI; Polyhedron; 3, 603 (1984).
- 36.-T.M. AMINABHAVI; N.S. BIRADAR; S.D. ANGADI y W.E. RUDZINSKI; Inorg. Chim. Acta; 118, L-17 (1986).
- 37.- A. DOADRIO y M. ARROYO; An. R. Soc. Esp. de F. y Q.; 62B, 317 (1966).
- 38.-K.BURGER; I. RUFF y F.RUFF; J. Inorg. nucl. Chem.; 27, 179 (1965).
- 39.- D.G.BATYR; M.P.STARYSH; V.N.SHAFRANSKII y Yu.Ya. KHARITONOV; Russ. J. Inorg. Chem; 19, 417(1974).
- 40.- K.S.BOSE y C.C.PATEL; J.Inorg nucl.Chem; 33, 2947 (1971).

- 41.- M.I. de FRUTOS; M.P.ALONSO; M.P.GOMEZ; A.MOLINERO y A.DOADRIO; An. Quim.; 93B, 281(1987).
- 42.- A. DOADRIO; M.I. de FRUTOS y A. MOLINERO; An. Quim; 79, 56(1983).
- 43.- K.LAL y K.M. SITA RANI MALHOTRA; An. Quim.; 79, 56 (1983).
- 44.- K.LAL; J.SINGH y S.P.GUPTA; J. Inorg. nucl. Chem.; 40, 359 (1978).
- 45.- M.MOHAN; J.P. TANDON y N.S. GUPTA; J. Inorg. nucl. Chem; 43; 1223 (1981).
- 46.- A. DOADRIO y M.ARROYO; An.R.Soc. Esp. F. y Q.; 61B, 971 (1965).
- 47.- V.CERDA; E. SASASSAS y F. BORRULL; An. Quim.; 78, 327(1982).
- 48.- M.M.MOSTAFA; M.A. KHATTAB y K.M. IBRAHIM; Polyhedron; 2, 583 (1983).
- 49.- K.M.IBRAHIM; M.M. BEKHEIT; G.M. ABU EL REASH y M.M. MOSTAFA; Polyhedron; 5, 1635(1986).
- 50.- D.G.BATYR; M.P. STARYSH; V.N. SHAFRANSKII y YU.YA. KHARITONOV; Russ. J. Inorg. Chem.; 17, 1728 (1972).

- 51.- J.ZSAKD; Cs. VARHELYI y E. KENEDY; J. Inorg. nucl. Chem.; 32, 2999 (1970).
- 52.- K.C. KALIA y A. CHAKRAVORTY; Inorg. Chem.; 7, 2016 (1968).
- 53.- D.HADZI; J.Chem. Soc.; 2725 (1956).
- 54.- M. M. ALY y F.A. EL-SAID; J.Inorg. nucl. Chem.; 43, 287 (1981).
- 55.- M.M. ALI; A.O. BAGHLAF y N.S.GANJI; Polyhedron; 4, 1301 (1985).
- 56.- K.S. BOSE; B.C. SHARMA y C. C. PATEL; Inorg. Chem.; 11, 120 (1973).
- 57.- Z. FINTA; Cs. VARHELYI y J.ZSAKD; J. Inorg. nucl. Chem.; 32, 3013 (1970).
- 58.- L.J. BELLAMY; "Advances in infrared group frequencies"; Vol. 2 [Ed. Chapman y Hall, Londres (1968)]
- 59.- D. HADZI y L. FREMRU; Spectrochim. Acta; 23A, 35 (1967).
- 60.- B.JERSLEY; Nature; 166, 741 (1950).
- 61.- B. JERSLEY; Nature; 180, 1410 (1957).



- 62.- K. FOLTING; W. N. LIPSCOMB y B. JERSLEY; Acta Cryst.; 17
1263 (1964).
- 63.- J.E. CATON Jr. y C.V. BANKS; Inorg. Chem.; 6, 1670 (1967).
- 64.- L.J. BELLAMY y A.J. OWEN; Spectrochim. Acta; 25A, 329
(1969).
- 65.- D. GILLARD y G. WILKINSON; J. Chem. Soc.; 6041 (1963).
- 66.- D. TARTE; "HYDROGEN BONDING", p.115; ed. HADZI y THOMPSON,
Pergamon Press (1959).
- 67.- R.A. KRAUSE y D.H. BUSCH; J. Am. Chem. Soc.; 82, 4830
(1960).
- 68.- R.A. KRAUSE y N.B. COLTHUP y D.H. BUSCH; J. Phys. Chem.
Acta; 4, 43 (1970).
- 69.- L.G. WARD; T.L. MEEK y G.E. CHENEY; Inorg. Chem. Acta; 4,
43 (1970).
- 70.- B. SEN y D. MALONE; J. Inorg. nucl. Chem.; 34, 3509
(1972).
- 71.- G.J.H. HANANIA y D.A. IRVING; J. Chem. Soc. London; 2745
(1962).



- 72.- R.A. KRAUSE; C.GUY y M.L. HOOKER; Inorg. Chem; 5, 1825 (1966).
- 73.- C.H. LIU y C.F. LIU; J. Am. Chem. Soc; 83, 4167 (1961).
- 74.- Idem; 83, 4169 (1961).
- 75.- F. HOLMES; G. LEES y A.E. UNDERHILL; J. Chem. Soc. (A), 999 (1971).
- 76.- C.F. LIU y C.H. LIU; Inorg. Chem; 2, 706 (1963).
- 77.- Idem; J. Am. Chem. Soc.; 83, 2615 (1961).
- 78.- R.W. GREEN y M.C.K. SVASTI; Austr. J. Chem.; 16, 356 (1963).
- 79.- B.F. HOSKINS y D.G. VINCE; Austr. J. Chem.; 25, 2039 (1972).
- 80.- R. BECKETT y B.F. HOSKINS; J. Chem. Soc. Dalton Trans.; 291 (1972).
- 81.- D. MALONE y B. SEN; J. Inorg. nucl. Chem; 35, 2114 (1973).
- 82.- R.S. DRAGO y E.I. BAUCOM; Inorg. Chem.; 11, 2064 (1972).
- 83.- J.E. PARKS; B.E. WAGNER y R.H. HOLM; Inorg. Chem.; 10, 2472 (1971).

- 84.- G. RINDORF; Acta. Chem. Scand., 25, 774 (1971).
- 85.- L. MALATESTA; Gazz. Chim. Ital.; 68, 319 (1938).
- 86.- R.V. RAU y R.P. MURTY; Indian J. Chem.; 6, 465 (1968).
- 87.- M.A. JARSKI y E.C. LINGAFELTER y P.C. JAIN; Acta Crystallogr; 17, 1109 (1964).
- 88.- R.C. SRIVASTAVA; E.C. LINGAFELTER y P.C. JAIN; Acta Crystallogr; 22, 922 (1967).
- 89.- LL. MERRIT; G. GAURE y A.E. LESSOR; Acta Crystallogr.; 2, 253 (1956)
- 90.- C.E. PFLUGER; R.L. HARLOW y S.H. SIMONSEN; Acta Crystallogr. (B); 26, 1631 (1970).
- 91.- P.L. ORIOLI; E.C. LINGAFELTER y B.W. BROWN; Acta Crystallogr.; 17, 1113 (1964).
- 92.- V. ROMANO; F. MAGGIO y T. PIZZINO; J. Inorg. nucl. Chem.; 33, 2611 (1971).
- 93.- I. RANI; K.B. PANDEYA y R.P. SINGH; J. Inorg. nucl. Chem.; 43, 2743 (1981).
- 94.- B.S. JANDHYALA y G.J. HOM; Life Sciences; 33, 1325 (1983).

- 95.- M. HOCH; D. REHDER y C. WEIDEMANN; Inorg. Chim. Acta; 92, L-5 (1984).
- 96.- T.L. RIECHEL y D.T. SAWYER; Inorg. Chem.; 14, 1869 (1975).
- 97.- W.P. GRIFFITH y T.D. WICKINS; J. Chem. Soc. (A); 400 (1968).
- 98.- R. MONTEQUI; A. DOADRIO y J. SERRANO; Am. Quim.; 57B, 69 (1961); 59B, 23 (1963); 59B, 31 (1963); 59B, 37 (1963).
- 99.- R. MONTEQUI; A. DOADRIO y J. SERRANO; Información Q. Anal.; 16, núm. 2 (1962).
- 100.- A. DOADRIO y J. MARTINEZ; Am. Quim.; 66, 325 (1970).
- 101.- R. MONTEQUI; An. Quim.; 61B, 795 (1965); 60B, 325 (1964).
- 102.- A. DOADRIO; An. Quim.; 60B, 547 (1964).
- 103.- A. DOADRIO y A. GARCIA; An. Quim.; 60B, 495 (1964).
- 104.- A. DOADRIO y C. MOLINA; An. Quim.; 66, 253 (1970).
- 105.- A. DOADRIO; M.I. FRUTOS y M. F. GOMEZ; An. Quim.; 77, 305 (1981); 81, 199 (1985); 77, 300 (1981).
- 106.- A. L. DOADRIO; C. V. RAGEL y A. DOADRIO; An. Quim.; 81, 374 (1985); 81, 309 (1985).

- 107.- P.R. BONTCHEV; M. MITEWA y B.G. JELIAZKOWA; Inorg. Chim. Acta; 5, 75 (1971).
- 108.- C.N. CAUGHLAN; H.M. SMITH y K. WATENFAUGH; inorg. Chem.; 5 2131 (1966).
- 109.- R.E. DREW y F.W.B. EINSTEIN; Inorg. Chem.; 12, 829 (1973).
- 110.- W.R. SCHEIDT; Inorg. Chem.; 12 1758 (1973).
- 111.- R.E. DREW y F.W.B. EINSTEIN; Inorg. Chem.; 11 1079 (1972).
- 112.- M. SIROKI; Lj. MARIC y Z. STEFANAC; Inorg. nucl. Chem.; 43, 1151 (1981).
- 113.- W.R. SCHEIDT y col.; J. Am. Chem. Soc.; 93, 3867 (1971); 93, 3873 (1971); 93, 3878 (1971).
- 114.- R. P. HENRY; P.C.H. MITCHELL y J.E. PRUE; Inorg. Chim. Acta; 7, 150 (1973).
- 115.- G.V. JERE y S.M. KUSHIK; Synth-React. Inorg. Met-Org. Chem.; 10, 255 (1980).
- 116.- R. CHUKROUN; D. GERVAIS y J.R. DILWORTH; Transition Met. Chem.; 4, 249 (1979).

- 117.- K. PANDE y S.G. RAMA TANDON; J. Inorg. Nucl. Chem.; 42, 1509 (1980).
- 118.- E.M. PAGE; Coord. Chem. Rev.; 57, 237 (1984).
- 119.- D.A. RICE; Coord. Chem. Rev.; 45, 67 (1982).
- 120.- R. CHOUKROUN y D. GERVAIS; Inorg. Chim. Acta; 27, 163 (1978).
- 121.- B. NUBER y J. WEISS; Acta Crystallogr. (B); 7, 947 (1981).
- 122.- M. PASQUACI; F. MARCHETTI y C. FLORIANI; Inorg. Chem.; 18, 2401 (1979).
- 123.- K.P. CALLAHAN y E.J. DURAN; Inorg. Chem.; 19, 3211 (1980).
- 124.- N.D. CHASTEEN; R.L. BELFORD y J.C. PAUL; Inorg. Chem.; 8, 408 (1969).
- 125.- J. SELBIN; L.H. HOLMES y S.F. Mc. GLYNN; J. Inorg. nucl. Chem.; 25, 1359 (1963).
- 126.- J. SELBIN; Coord. Chem. Rev.; 1, 293 (1966).
- 127.- J. SELBIN; G. MAUS y D.L. JOHNSON; J. Inorg. nucl. Chem.; 29, 1735 (1967).



- 128.- J. MARTINEZ; R. LOZANO; A. MARTINEZ y A. DOADRIO; An. Quim.; 79B, 486 (1983); 80, 271 (1984).
- 129.- M.R. CAIDA; J.M. HAIGH y L.R. NASSIMBENI; J. Inorg. nucl. Chem.; 34, 3171 (1972).
- 130.- A. DOADRIO y J. MARTINEZ; An. Quim.; 73, 956 (1977).
- 131.- R.P. HENRY; P.C.H. MITCHELL y J.E. PRUE; Inorg. Chim. Acta; 7, 125 (1973).
- 132.- R. LOZANO; J. MARTINEZ; J. ROMAN; A. MARTINEZ y A. DOADRIO; Polyhedron; 5, 1341 (1986).
- 133.- C.E. MANNIX y A.P. ZIPP; J. Inorg. nucl. Chem.; 41, 59 (1979).
- 134.- M. MATHEW; A.J. CARTY y G.J. PALENIK; J. Am. Chem. Soc.; 92, 3197 (1970).
- 135.- K.S. PATEL y G.A. KOLANDLE; J. Inorg. nucl. Chem.; 43, 3107 (1981).
- 136.- A. FASINI y M. GULLOTTI; J. Coord. Chem.; 3, 319 (1974).
- 137.- B.R. HAVINALE y I.B. PUJAL; J. Inorg. nucl. Chem.; 43, 2689 (1981).
- 138.- A. SYAMAL y K.S. KALE; Inorg. Chem.; 18, 992 (1979).

- 139.- H.J. STOKLOSA; J.R. WASSON y B.J. Mc. CORMICK; Inorg. Chem.; 13, 592 (1974).
- 140.- M. PASQUALI; A. LANDI y C. FLORIANI; Inorg. Chem.; 18, 2397 (1979).
- 141.- A. SYAMAL; Coord. Chem. Rev.; 16, 309 (1975).
- 142.- R.G. CAVELL; E.D. DAY; W. BYERS y P.M. WATKINS; Inorg. Chem. 11, 1591 (1972).
- 143.- A.F. GINSBERG; E. KOUBECK y H.J. WILLIAMS; Inorg. Chem. 5, 1656 (1966).
- 144.- R.S. DRAGO; T.C. KUECHLER y M. KROEGER; Inorg. Chem.; 18, 2337 (1979).
- 145.- D.K. RASTOGI; S.K. SAHNI; V.B. RANA; K. DUA y S.K. DUA; J. Inorg. nucl. Chem.; 41, 21 (1979).
- 146.- C.J. BALLHAUSEN y H.B. GRAY; Inorg. Chem.; 1, 111 (1962).
- 147.- N.S. BIRADAR; V.L. RODDABASANAGODAR y T.M. AMINABHAVI; Polyhedron.; 3, 575 (1984).
- 148.- D.N. SATHYANARAYANA y C.C. PATEL; J. Inorg. nucl. Chem.; (a) 27, 297 (1965); (b) 28, 2277 (1966).

- 149.- S.M. HORNER; S.Y. TYREE y D.L. VENEZKY; Inorg. Chem.; 1
844, (1962).
- 150.- O. PIOVESANA y J. SELBIN; J. Inorg. nucl. Chem.; 31, 433
(1969).
- 151.- S. KHER; S.K. SAHNI; V. KUMARI y R.N. KAPOOR; Inorg.
Chim. Acta; 37, 121 (1979).
- 152.- W.F. HILLEBRAND; G.E.F. LUNDELL; H.A. BRIGHT y J.I.
HOFFMAN; "Applied Inorganic Analysis", 2ª ed., WILLEY e
hijos; p. 779 (1962).
- 153.- K. LAL y S.R. MALHOTRA; J. Indian Chem. Soc.; 57, 233
(1980).
- 154.- F.A. COTTON; D.L. HUNTER; L. RICARD y R. WEISS; Coord.
Chem.; 3, 259 (1974).
- 155.- E.K. JAFFE y A.P. ZIPP; J. Inorg. nucl. Chem.; 40, 839
(1978).
- 156.- K. NAKAMOTO; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds" (ed. J. Willey sons) (1986).