

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**ESTUDIO DE LAS ESTRUCTURAS Y ESPECTROS
ELECTRONICOS DE ADUCTOS FORMADOS
ENTRE ACIDOS HIDROXAMICOS Y ACETIL
ACETONATO DE VANADILLO.**

ANGEL SEGUNDO MATAMOROS OLAVE

1975

UCH-FC
LIC-Q
M425

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS ESTRUCTURAS Y ESPECTROS ELECTRONICOS
DE ADUCTOS FORMADOS ENTRE ACIDOS HIDROXAMICOS Y ACETIL
ACETONATO DE VANADILO

Trabajo de Investigación para optar al grado de
Licenciado en Química.

Prof. Guía

Dr. J. A. Costamagna M.

ANGEL SEGUNDO MATAMOROS OLAVE

(1975)

A mi esposa y
a mis hijas.-

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a las siguientes personas por su colaboración en este trabajo:

- 1) Dr. S. Bleisch quien suministró los ligantes utilizados.
- 2) Sr. E. Clavijo, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile quien efectuó los espectros infrarrojos.
- 3) Dra. Eugenia Spodine de la Facultad de Ciencias Químicas quien permitió el uso del Carl-Zeiss DMR-21

En forma muy especial agradezco al profesor guía Dr. Juan Costamagna, quien me orientó en los momentos difíciles.

I N D I C E

1.-	INTRODUCCION	7
	ET APENDICES	
2.-	ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	2
2.1	Aspectos Electrónicos Fundamentales	2
2.2	Parámetros de Campo Cristalino	4
2.3	Aspectos Relativos al Vanadio (IV)	6
2.4	Un ejemplo de asignación de bandas en un complejo que contenga al grupo Vanadilo .	10
2.5	Teoría Orbitales Moleculares para complejos del tipo VO_5	13
2.6	Consideraciones Teóricas de Infrarojo para Acidos Hidroxámicos	16
3.-	SECCION EXPERIMENTAL	19
4.-	RESULTADOS Y DISCUSION	21
I.-	Espectros Infra Rojo	21
	Discusión Resultados Espectros Infra Rojo.	23
II.-	Espectros Electrónicos	25
	Conclusiones	28

ABREVIATURAS

Las abreviaturas usadas en el texto, excepto las indicadas en los lugares correspondientes, son las siguientes:

VO(acac) ₂	: Acetilacetonato de Vanadilo
py	: piridina
piper	: piperidina
bensa	: benzamida
P.B.H.A.	: Acido N-fenil benzohidroxámico
S.H.A.	: Acido Estearohidroxámico
I.V.H.A.	: Acido Isovalerohidroxámico
P.H.A.	: Acido Pivalhidroxámico
P.V.H.Na	: Pivalhidroxamato de Sodio
I V.H Na	: Isovalerohidroxamato de Sodio
(I.C) ¹²	: (1a ₁ ² ; 2a ₁ ² ; b ₁ ² ; e ⁴ ; 3a ₁ ²)

RESUMEN

Se informa respecto a métodos de síntesis en solventes no acuosos, de complejos entre ácido hidroxámicos del tipo (R-CO - NR'-OR'') donde R=C₆H₅; CH₃-(CH₂)₁₆-; C₄H₉-, R'=H, C₆H₅ y R''=H, Na y el acetilacetonato de Vanadilo VO(acac)₂ .-

Además mediante la interpretación de espectros infrarojos, se comprueba una coordinación a través del oxígeno unido al nitrógeno, esto es, a diferencia de lo observado en muchos otros casos, el ligante actúa como monodentado. Se discute brevemente la influencia de puentes de hidrógeno.

Los estudios referente a la interpretación de espectros electrónicos permiten una asignación parcial de las bandas d-d. En las bandas de transferencia de carga (muy intensas) que fueron asignadas por comparación con compuestos análogos muestran una notoria disminución del carácter de la unión, Vanadio - oxígeno del grupo Vanadilo, esta conclusión está corroborada por la información aportada por los espectros infrarojos.

ABSTRACT

It is reported on the methods for the synthesis in non - aqueous solvents between hydroxamic acids (R-CO-NR'-OR'') R=C₆H₅, C₄H₉, (CH₃-CH₂)₁₆- R'=H, C₆H₅ R''=H, Na, and Vanadyl acetylacetonate (VO(acac)₂

By the interpretation of the infra-red spectra, the coordination through the oxygen bonded to the Nitrogen is proved, that is, the ligands acts as a monodentate instead as a bidentate. The influence of hydrogen bridges is briefly discussed.

Studies on the interpretation of electronics spectra allows a partial assignation of the d-d bands. Charge transfers bands (very intense), which were assigned by comparison with similar compounds, show a notorius decrease on the -character of the Vanadium-oxygen bond of the Vanadyl group. This conclusion is confirmed for information given by the infra-red spectra.

1.- INTRODUCCION

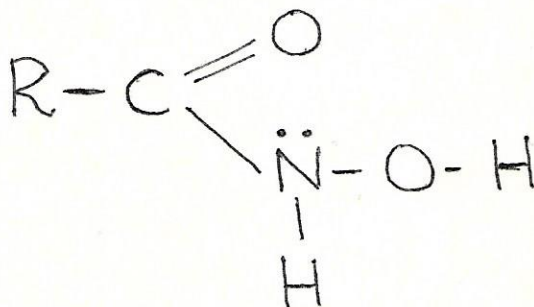
El presente trabajo tiene por finalidad realizar un estudio de los espectros electrónicos y vibracionales que, presentan los complejos de acetilacetato de Vanadilo ($\text{VO}(\text{acac})_2$) con ácidos hidroxámicos y/o sus sales, al ocupar éstos el sexto lugar de coordinación y transformar de esta manera el número de coordinación del Vanadio (IV).

Existen estudios donde el lugar axial vacante del $\text{VO}(\text{acac})_2$ es ocupado por el solvente, en el cual se ha disuelto, y se ha determinado el efecto que sobre el espectro electrónico tiene una gama de ellos. Los resultados de las transiciones electrónicas indican que la separación de bandas es una medida de la extensión en que el solvente interactúa y se ha determinado la siguiente secuencia (1)

Agua >> MeOH > Piridina > EtOH > Acetonitrilo > Nitrometano > Cloroformo > Sulfuro de Carbono > Benceno > Tetracloruro de Carbono.

En general, la sexta coordinación es relativamente fácil de lograr de allí que el $\text{VO}(\text{acac})_2$ se estudia como hexacoordinado (Fig.N.1)

Si utilizamos como L, ácidos hidroxámicos (A.H.) resulta interesante hacer un estudio estructural y electrónico, ya que éstos corresponden a un tipo de ligantes, que por su estructura presentan varias posibilidades de coordinación (2) For.N.1



FOR N° 1: Estructura cetónica de un A. Hidroxámico

2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2.1. Aspectos Electrónicos Fundamentales.-

Es importante señalar algunos antecedentes teóricos y experimentales, pues ellos nos servirán como base para lograr algunas conclusiones de interés.

El Vanadio (IV) presenta una configuración d^1 . En el ión libre el término base es 2D , en un entorno octaédrico se desdobra en ${}^2T_{2g}$ y 2E_g como se observa en la Figura No3.

A la derecha de la Figura No3 aparecen las distintas funciones de ondas angulares que describen los términos 2E_g y ${}^2T_{2g}$. Es fácil calcular la energía de estos términos y cuya diferencia corresponde a $10 D_q (\Delta_o)$

$$E(dx^2-y^2, dz^2, dxz) = -4 D_q$$

$$E(dx^2, y^2, dz^2) = 6 D_q$$

Expresada de otra forma y considerando el operador V_{oct} (2)

$$\langle deg | \hat{V}_{oct} | deg \rangle = 6 D_q$$

$$\langle dt2g | \hat{V}_{oct} | dt2g \rangle = -4 D_q$$

Esta situación se presenta solo en entornos octaédricos de alta simetría (O_h), de allí que el estudio electrónico de la mayoría de los compuestos octaédricos no corresponde a un esquema tan sencillo, y ni siquiera para los de simetría O_h , ya que la configuración d^1 presenta distorsión por efecto de Jahn-Teller, lo que determina un desdoblamiento del término fundamental ${}^2T_{2g}$ en ${}^2B_{2g}$ y 2E_g y del término excitado en ${}^2A_{1g}$ y ${}^2B_{1g}$ como se observa en la Figura No3.

Ilse y Hartmann⁽³⁾, al interpretar el espectro del $Ti(H_2O)_6^{+3}$ (configuración d^1), han entregado un valioso aporte a la teoría de campo cristalino ya que han asignado la banda que aparece en el visible como una transición de los niveles desdoblados del 2D :



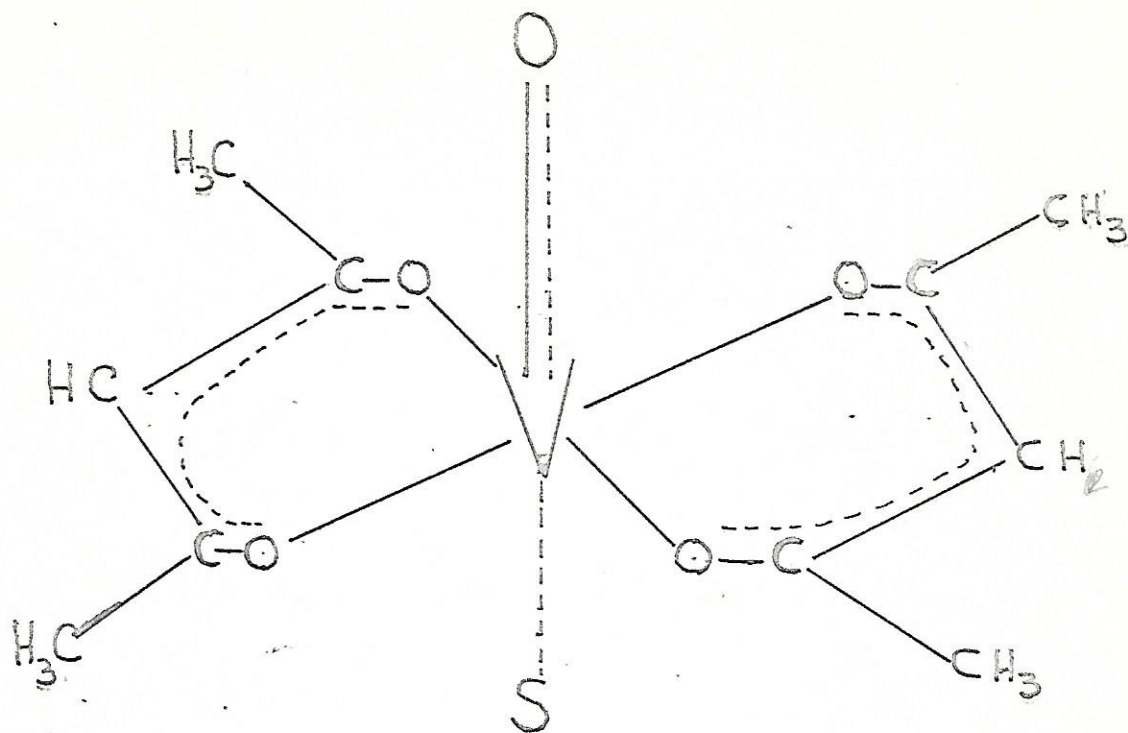


Fig N°1. Estructura del $VO(acac)_2$ con una molécula de solvente en posición axial.

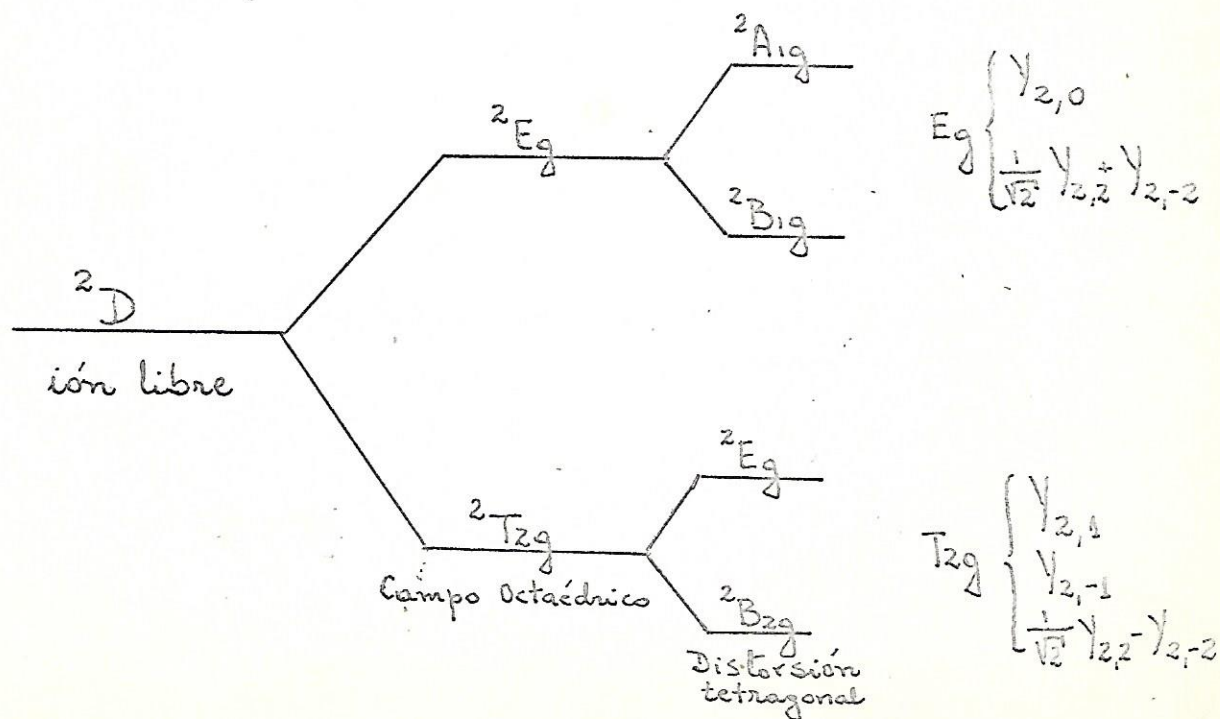


Fig N°3: Niveles de energía de un sistema d^1 , en distintos campos

En general, todos los derivados octaédricos del Ti^{+3} presentan una banda en dicha región y son de color púrpura. Un aspecto interesante que presentan estos complejos es un "shoulder" cerca de la banda principal que es atribuido a una distorsión de tipo Jahn-Teller.- En la Tabla N.1, se resumen las asignaciones hechas para una serie de estos compuestos.

TABLA N.1

Compuesto	$B_{1g} \rightarrow B_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$	A_E	$10, Dq$
$Ti(H_2O)_6^{+3}$	20,400 (5,7)	17,400	2,700	20,100
$Ti(Urea)_6^{+3}$	17,500 (10,6)	16,000	1,500	17,500
$Ti Cl_3$	13,800	12,000	1,800	13,800
$Ti Cl_6^{+3}$	13,000	10,000	3,000	13,000
$Ti F_6^{+3}$	18,900	16,100	2,800	18,900
$Ti (OH)_6^{+3}$	22,300	18,900	3,400	22,300
$Ti Cl_3$ by py	15,750	13,500	2,250	15,700

TABLA N.1.- Asignaciones de bandas para complejos de $Ti(III)$.- Véase Figura N.3 (1) indica coeficiente de extinción)

En complejos de más baja simetría, o sea aquellos en que podemos considerar la existencia de enlaces en el plano más cortos o más largos que los enlaces axiales, se produce una ruptura de la degeneración, de 2E_g y 2T_g , mayor que en el caso, en que solo actúa el efecto Jahn-Teller y los espectros electrónicos son más complejos. De allí que, exceptuando complejos de alta simetría, la interpretación de espectros de campo cristalino se complica y las asignaciones y los valores energéticos de las transiciones merecen una amplia discusión.

La distorsión tetragonal (elongación del eje z) presenta un esquema de desdoblamiento como aparece señalado en la Fig. N.3.

2.2. Parámetros de Campo Cristalino - Distorsión Tetragonal

Si tenemos un conjunto de funciones electrónicas degeneradas, que son afectadas por repulsión electrostática, las energías relativas de los nuevos niveles respecto al nivel no perturbado puede ser encontrado resolviendo la ecuación determinantal (5)

$$|H_{ab} - S_{ab} E| = 0$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \int \Psi_a \hat{V} \Psi_b \delta \tau$$

$$S_{ab} = S_{ba} = \int \Psi_a \Psi_b \delta \tau = 1 \text{ si } a = b$$

$$= 0 \text{ si } a \neq b$$

El Hamiltoniano contiene términos radiales y angulares y su expresión es bastante extensa:

$$H_{ab} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l=0,2,4} \sum_{m=1}^{+1} \frac{4 \pi e^2}{2l+1} Y_{lm}(\theta_i \phi_j) \int_0^{\infty} R_{3d}(r) \left[\frac{r^{l <}}{r^{l > + 1}} \right] R_{3d}(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{2m}(\theta_j \phi_j) Y_{lm}(\theta_j \phi_j) 2mb(\theta_j \phi_j) \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j$$

Siendo la integral radial igual a:

$$\mathcal{L}_i = 2 \cdot 10^2 \int_0^{\infty} R_{3d} \left[\frac{r^{l <}}{r^{l > + 1}} \right]_i r^2 R_{3d} dr$$

Una forma más simple de expresar \mathcal{L}_i es la siguiente:

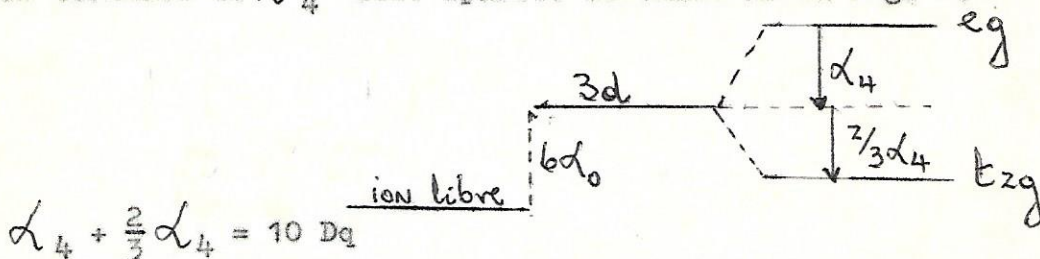
$$\mathcal{L}_i = e \cdot q \frac{r^n}{R^{n+1}} \quad \text{Ecuación N.º 1}$$

donde e = carga q = carga efectiva R = distancia Metal-Ligante
 r = radio covalente.-

La energía de los nuevos niveles estará relacionada con los parámetros \mathcal{L}_i y aparecen tabulados (6). Estos parámetros cuyo uso

no da resultados muy de acuerdo con los experimentales, permiten sin embargo concluir cualitativamente sobre algunos aspectos del espectro electrónico y ayudan a la asignación de bandas en el esquema de campo cristalino.

Incluso el valor de Dq en campo octaédrico se puede considerar en términos de α_4 como aparece señalado en la Fig. N.4



$$\alpha_4 + \frac{2}{3}\alpha_4 = 10 Dq$$

$$Dq = \frac{1}{6}\alpha_4$$

También podemos llegar al mismo valor considerando algunas definiciones

$$\alpha_4 = \frac{Z e^2 r^{-4}}{a^5} \quad D = \frac{35 e Z}{4a^5} \quad q = \frac{2 e r^2}{105}$$

$$Dq = \frac{1}{6} \frac{Z e^2 r^{-4}}{a^5} \quad \text{y se demuestra que} \quad Dq = \frac{1}{6} \alpha_4$$

Cuando se verifica una distorsión tetragonal aparece el término α_2 que es un parámetro propio de la distorsión axial o ecuatorial, y por lo tanto las energías de los niveles, se pueden expresar en términos de α_2 y α_4 y nos servirán fundamentalmente para obtener informaciones cualitativas.

Existe una relación directa entre los α_i definidos y los parámetros D_s y D_t los cuales permiten obtener informaciones mucho más cuantitativas sobre las energías de los niveles en campos distorsionados.

El operador hamiltoniano en un campo con distorsión tetragonal se puede expresar como (7)

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ión libre}} + \hat{V}_{\text{esférico}} + \hat{V}_{\text{octaédrico}} + \hat{V}_{\text{tetragonal}}$$

ó en forma resumida

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + H'$$

El efecto de la perturbación tetragonal dado por H' sobre las distintas funciones de ondas "d" es:

$$\begin{aligned} \langle d x^2 - y^2 | \hat{V}_{\text{tetr}} | d x^2 - y^2 \rangle &= 2D_s - D_t \\ \langle d x y | \hat{V}_{\text{tetr}} | d x y \rangle &= 2D_s - D_t \\ \langle d z^2 | \hat{V}_{\text{tetr}} | d z^2 \rangle &= -2D_s - 6D_t \\ \langle d y z | \hat{V}_{\text{tetr}} | d y z \rangle = \langle d x z | \hat{V}_{\text{tetr}} | d x z \rangle &= -D_s + 4D_t \end{aligned}$$

De esta forma podemos expresar las energías de los niveles desdoblados en término de los parámetros D_s y D_t o de α_2^E y α_4^A como se señala en las ecuaciones 2, 3, 4, 5

$$dx^2 - y^2 (\text{Big}) = 6Dq + 2D_s - D_t = 6\alpha_0^E + \frac{4}{7}\alpha_2^E - \frac{4}{7}\alpha_2^A + \frac{19}{21}\alpha_4^E + \frac{2}{21}\alpha_4^A \quad E_c \cdot 2$$

$$dz^2 (\text{Aig}) = 6Dq - 2D_s - 6D_t = 6\alpha_0^E - \frac{4}{7}\alpha_2^E - \frac{4}{7}\alpha_2^A + \frac{3}{7}\alpha_4^E + \frac{4}{7}\alpha_4^A \quad E_c \cdot 3$$

$$dxy (\text{B2g}) = -4Dq + 2D_s - D_t = 6\alpha_0^E + \frac{4}{7}\alpha_2^E - \frac{4}{7}\alpha_2^A - \frac{16}{21}\alpha_4^E + \frac{2}{21}\alpha_4^A \quad E_c \cdot 4$$

$$dxz = dyz (\text{Eg}) = -4Dq - D_s + 4D_t = 6\alpha_0^E - \frac{2}{7}\alpha_2^A - \frac{2}{7}\alpha_2^E - \frac{2}{7}\alpha_4^E - \frac{8}{21}\alpha_4^A \quad E_c \cdot 5$$

Donde α^A y α^E se refiere al parámetro α_1 axial (ejez) y ecuatorial (plano xy) respectivamente.-

Con este esquema es posible asignar las transiciones en forma estimativa basado en el modelo de campo cristalino y apreciar el efecto de la distorsión del complejo.

2.3. Aspectos relativos al Vanadio (IV).

Nuestro campo de estudio estará orientado a compuestos del Vanadio (IV) donde aparece el grupo vanadilo participando de una hexacoordinación.

En general los compuestos del Vanadio (IV) que contienen a dicho grupo, $V=O$, presentan espectros bastante distintos a otros

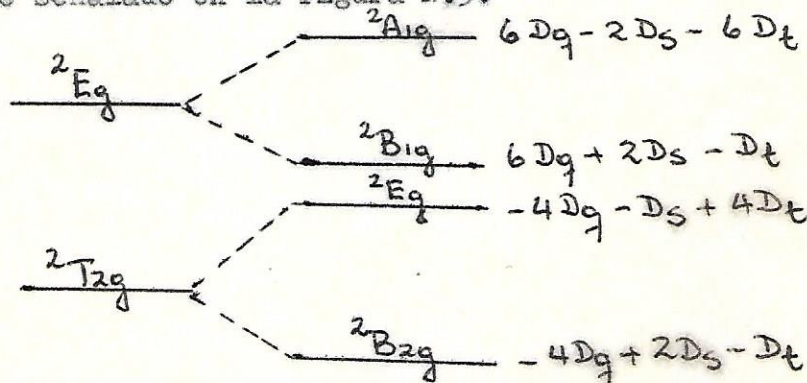
compuestos de Vanadio. En la práctica se ha demostrado que el $\text{VO SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{(8)}$ presenta un enlace $\text{V}=\text{O}$ perpendicular al plano con una distancia de enlace de 1,67 Å, cuatro enlaces $\text{V}-\text{O}$ en el plano con una distancia de 2,3 Å y la otra posición axial la ocupa un grupo sulfato. La estructura del $\text{VO}(\text{acac})_2$ es similar con una distancia, $\text{V}=\text{O}$, de 1,56 Å y un lugar axial vacante.

En la mayoría de los complejos de Vanadio (IV) existe una alta posibilidad de que ocurran transferencia de carga del tipo Ligante-Metal, de allí que es necesario tener precaución en las asignaciones de las bandas, más aún, cuando ocurren sobre 25.000 cm^{-1}

Los compuestos de oxovanadio de tipo VO L_5 simétricos presentan generalmente simetría C_4v , en la cual los orbitales del metal transforman como:

$$\begin{aligned} d x^2-y^2 &= b_1 & s &= a_1 \\ d z^2 &= a_1 & p_z &= a_1 \\ d x z, d y z &= e & p_y, p_x &= e \\ d x y &= b_2 \end{aligned}$$

Luego para estos complejos existirá un esquema de energía como aparece señalado en la Figura N.5.



D_s y D_t especifican el grado de tetragonalidad presente en el campo y el ordenamiento de los distintos niveles depende de los valores relativos de estos parámetros. Datos magnéticos, indican que el estado fundamental es no degenerado y por lo tanto, en el nivel b_{2g} se debe ubicar el único

electrón d.- El orden de energía es el que aparece en la Fig.N.5 y es el mismo que proponen Ballhausen y Gray⁽⁸⁾ basado en Teoría de Orbitales Moleculares para el $VO(H_2O)_5^{+2}$

Las transiciones predichas y sus valores de energía en campo cristalino serán:

$$b_2 \rightarrow e = -3D_s + 5D_t$$

$$b_2 \rightarrow b_1 = 10 Dq$$

$$b_2 \rightarrow a_1 = 10 Dq - 4D_s - 5D_t$$

TABLA N.2.- Espectros electrónicos de especies complejas que contienen el grupo (V=O).

Compuesto	I cm^{-1}	II cm^{-1}	III cm^{-1}
$VO(H_2O)_5^{+2}$	13.100	16.000	-
$VO(NCS)_5^{-3}$	13.500	17.200	23.900
$VO(oxal)_2^{-2}$	12.600	16.500	29.400
$VO(DMSO)_3Cl_2$	14.000	-	25.300
$VO(EDTA)^{-2}$	12.800	17.200	29.800
$VO(acac)_2$	13.030	17.220	25.630

De esta tabla vemos que en complejos tales como $VO(acac)_2$ cuya simetría no es mayor que C_{2v} , también se observan tres bandas que "podrían" corresponder a

$$b_2 \rightarrow e$$

$$b_2 \rightarrow b_1$$

$$b_2 \rightarrow a_1$$

De acuerdo a las reglas de selección de dipolo electrónico⁽¹⁰⁾ para la simetría C_{4v} , se tienen las siguientes condiciones que caracterizan una transición y se resumen en la Tabla N/3.

TABLA N.3.-

Transición	Producto Directo	Tipo	Polarización
$A_2 \leftarrow A_1$	A_2	Prohibida	
$E \leftarrow A_2$	E	Permitida	x y
$B_2 \leftarrow B_1$	A_2	Prohibida	
$B_2 \leftarrow B_2$	A_1	Permitida	z
$E \leftarrow E$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	Permitida	z
$E \leftarrow B_2$	E	Permitida	
$A \leftarrow B_2$	B	Prohibida	

Para la la transición entre estados electrónicos descritos por las funciones de ondas Ψ_A y Ψ_B sea permitida el producto directo $\Psi_A \times \Psi_B$ debe contener a E y/o A_1 . De allí que en nuestro caso:

- $e \leftarrow b_2$ Permitida
- $b_1 \leftarrow b_2$ Prohibida
- $a_1 \leftarrow b_2$ Prohibida

lo cual es consistente con la alta intensidad observada para la banda I de la Tabla N.2.-

2.4. Un ejemplo de asignaciones de bandas en un complejo que contenga al grupo V=0

Es interesante incluir un ejemplo de asignación de bandas, realizado por Wentworth y Piper⁽¹²⁾ en el espectro del VC Cl₅⁻³

Los valores de las bandas observadas a bajas temperaturas son los siguientes:

	<u>Polarización</u>	<u>Asignación *</u>
1) 26.000 cm ⁻¹	$\perp \gamma \parallel$	de carga
2) 15.500	\perp	Eg ← B2g
3) 16.200	//	B1g ← B2g

* La asignación se discute en el texto

La banda 15.500 cm⁻¹ es perpendicularmente polarizado y su intensidad es independiente de la temperatura, lo cual es consistente con una transición electrónica permitida y se asigna a ${}^2E \leftarrow {}^2B_2$.- Si discutimos el aspecto en función de los parámetros D_s, D_t y Dq y sin considerar acoplamiento spin-órbita, tenemos que, los valores de estos parámetros los podemos derivar de los distintos niveles de energía y expresarlos en función de los parámetros α_2 y α_4 de acuerdo a las ecuaciones 2, 3, 4, 5:

$$1) e \leftarrow b_2 = -3D_s + 5D_t = \frac{6}{7} \alpha_2^E + \frac{6}{7} \alpha_2^A + \frac{10}{21} \alpha_4^E - \frac{10}{21} \alpha_4^A$$

$$2) a \leftarrow b_2 = -4D_s - 5D_t = -\frac{8}{7} \alpha_2^E - \frac{8}{7} \alpha_2^A - \frac{10}{21} \alpha_4^E + \frac{10}{21} \alpha_4^A$$

$$(1+2) = 7D_s = -\frac{14}{7} \alpha_2^E + \frac{14}{7} \alpha_2^A$$

$$D_s = \frac{2}{7} \alpha_2^E - \frac{2}{7} \alpha_2^A$$

Lo que demuestra que el parámetro D_s depende de la integral radial α_2 . De la misma forma se deduce que:

$$D_t = \frac{2}{21} \alpha_4^E - \frac{2}{21} \alpha_4^A$$

En el ejemplo considerado, VO Cl₅⁻³ tenemos que los ligandos axiales son distintos y por lo tanto el efecto de α_2^A y α_4^A , deberá ser ejercido independientemente uno del otro, lo que implica que las relaciones anteriores se expresan como:

$$D_s = \frac{2}{7} \alpha_2^E - \frac{1}{7} \alpha_2^{A+} - \frac{1}{7} \alpha_2^{A-} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$D_t = \frac{2}{21} \alpha_4^E - \frac{1}{21} \alpha_4^{A+} - \frac{1}{21} \alpha_4^{A-} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde A+ corresponde al grupo oxo y el A- al grupo Cl.

La importancia de estas relaciones está basada en el hecho que siendo:

$$\alpha_i = e \cdot \left\langle q \frac{r^n}{r^{n+1}} \right\rangle$$

y que en el compuesto VO Cl₅⁻³, la distancia V-O es menor que la distancia V-Cl, es decir $R^{A+} < R^{A-}$, se deduce que:

$$\alpha_i^{A+} \gg \alpha_i^{A-} \approx \alpha_i^E \quad \text{Ecuación 8}$$

Como existen cinco uniones V-Cl, y el efecto en el plano no deberá ser muy distinto del efecto axial se concluye que de acuerdo con las ecuaciones 6, 7 y 8, los parámetros D_s y D_t deberán ser negativos.

Basados en estos argumentos, se puede intentar la asignación de bandas del espectro VO Cl₅⁻³. Ya discutimos que la banda 15.500 cm⁻¹ es consistente con la transición ${}^2E \leftarrow {}^2B_2$, a 16.200 cm⁻¹ se observa una transición polarizada paralela q cuya intensidad decrece con la temperatura, lo que es asignado a ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$, prohibida que llega a ser permitida parcialmente por acoplamiento vibracional y corresponde a 10 Dq.

Selbin⁽⁹⁾, propone que todas las transiciones d-d deben ocurrir bajo 20.000 cm⁻¹ lo cual, como demostraremos no parece probable por los valores negativos que deben tener D_s y D_t . Si conside -

ramos el valor de 26.000 cm^{-1} para la transición ${}^2A_2 \leftarrow {}^2B_2$, 16.200 cm^{-1} para ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ y 15.500 para ${}^2E \leftarrow {}^2B_2$ tenemos que de acuerdo a las ecuaciones 2, 3, 4 y 5

$$- 3D_s + 5D_t = 15.500$$

$$- 4D_s - 5D_t = 9.800$$

$$- 7D_s = 25.300$$

De donde:

$$D_s = - 3.614 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_t = + 93 \text{ cm}^{-1}$$

lo que no concuerda con el hecho de que D_t sea negativo.-

Por otro lado Ballhausen y Gray en cálculos con orbitales moleculares sugieren que la transición ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$ está en 38.000 cm^{-1} tomando este valor se tiene:

$$- 3D_s + 5D_t = 15.500$$

$$- 4D_s - 5D_t = 21.800$$

$$D_s = - 5.328 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_t = - 100 \text{ cm}^{-1}$$

Aunque con este valor se obtienen, para D_t y D_s valores negativos, la gran disparidad de ellos no está muy de acuerdo con los que experimentalmente se han determinado, así por ejemplo para complejos de Ni (II)⁽¹³⁾ se tiene:

	D_t	D_s
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$	193	296
$[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_2]$	299	531

Entonces, es de esperar que esta transición esté alrededor de 50.000 cm^{-1} , con la que se obtienen los siguientes valores:

$$3 D_s + 5D_t = 15.500$$

$$4 D_s - 5D_t = 33.800$$

$$D_s = - 7.043 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_t = - 1.126 \text{ cm}^{-1}$$

valores que están más de acuerdo con las características de D_s y D_t .- Podemos concluir que, basados en los valores de estos parámetros la transición de 26.000 cm^{-1} , corresponde a una transferencia de carga y no a una transición d-d.-

Basados en las consideraciones teóricas expuestas, se intentará dar una explicación de los espectros electrónicos de los aductos en estudio.-

2.5. Teoría de Orbitales Moleculares para Complejos del tipo VO_5

Una base de discusión de las transiciones, la podemos encontrar también en el modelo O basado en la Teoría de Orbitales Moleculares, ya que, debido a la estructura que presenta el $\text{VO}(\text{acac})_2$, el modelo exclusivamente iónico, puede ser cuestionado por la fuerte covalencia del grupo $\text{V}=\text{O}$. Se ha encontrado⁽¹⁴⁾ un razonable acuerdo cualitativo al comparar los valores de D_s y D_t con los parámetros π y σ del modelo de Orbitales Moleculares para el complejo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$.

En la Figura N.6 se muestra un esquema de Orbitales Moleculares que presenta el $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$ y por analogía se asemeja al que deben presentar los aductos del $\text{VO}(\text{acac})_2$ con Ácidos Hidroxámicos.

Las orbitales 3d, 4s, y 4p del Vanadio son usadas para el enlace con el 2s 2p $_{\sigma}$ y 2p $_{\pi}$ (px,py) del oxígeno doblemente enlazado y los sp $_{\sigma}$ híbridos de los oxígenos del agua.

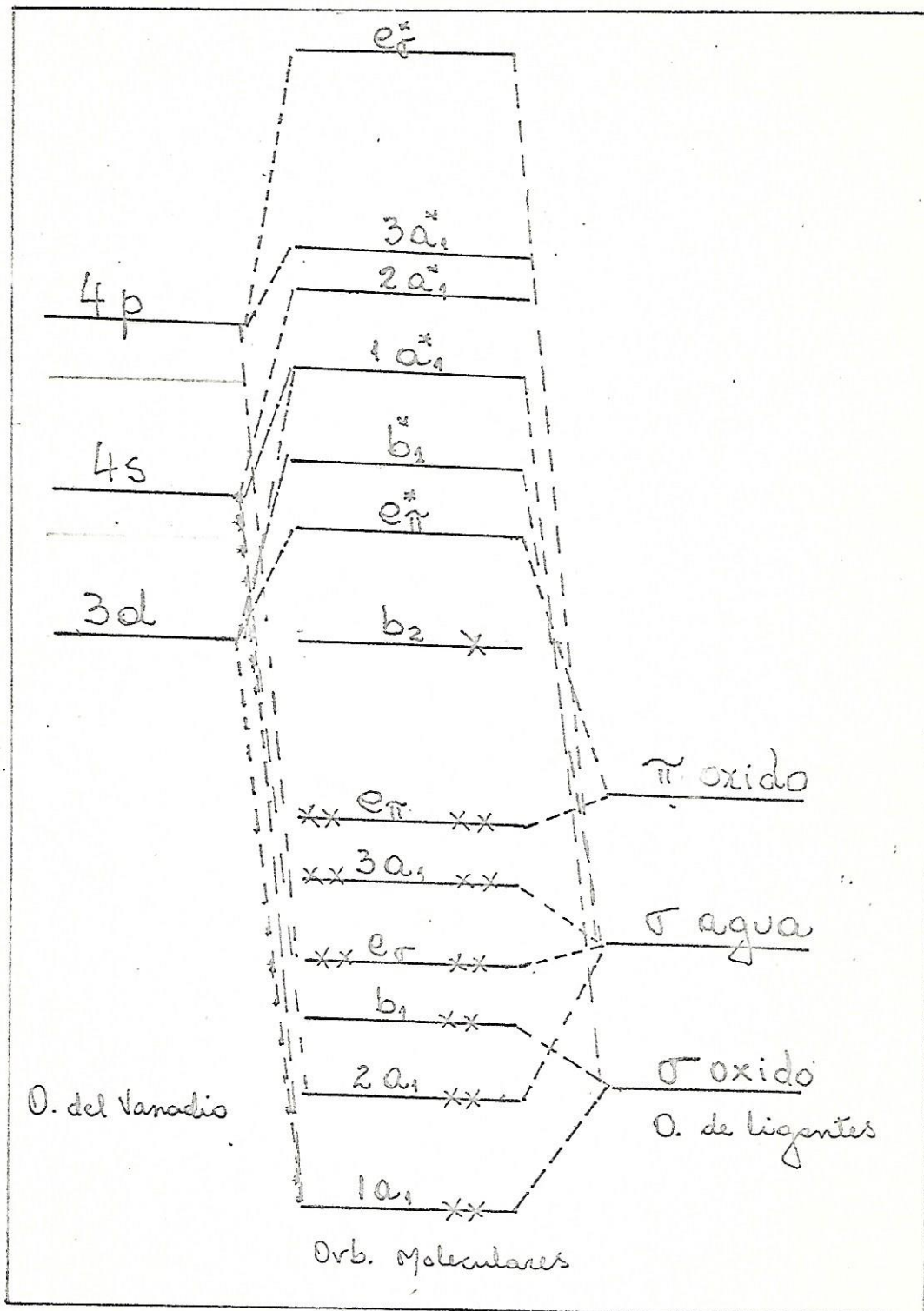


Fig N°6 : Diagrama Orbitales Moleculares
para $VO(H_2O)_5^{2+}$

Se puede considerar sin duda, que el enlace V=O es el más fuerte, que los cuatro enlaces en el plano V-O son equivalentes y que el enlace V-O axial es más débil.

Una descripción de este esquema nos señala:

a) Un fuerte enlace σ de simetría a_1 entre el orbital sp_{σ} del oxígeno y el orbital híbrido $(4s + 3dz^2)$ del Vanadio.

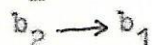
b) Dos enlaces π de simetría e entre los orbitales del oxígeno (px py) y los orbitales dxz y d_{yz} del Vanadio lo que implica en total tres enlaces para el VO^{+2} .

c) Cuatro enlaces que consideran los orbitales, del oxígeno del agua, híbridos sp, con los 4 px,py, $4s - 3dz^2$, y con el $dx^2 - y^2$, que tienen simetría e , a_1 y b_1 respectivamente.

d) El sexto ligante forma un enlace entre el orbital sp del oxígeno y el orbital $4pz$ del Vanadio.

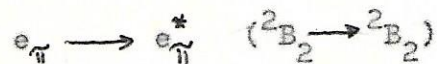
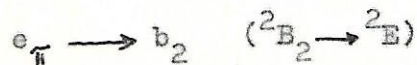
Finalmente la orbital $dx^2 - y^2$ es no-enlazante (Fig.N.6)

Este esquema, también predice tres transiciones del tipo d-d, y que corresponden a las ya señaladas por el modelo de campo cristalino. Esta situación es observada en muchos compuestos que contienen al grupo V=O. Según la Fig. N.6 las transiciones esperadas son:



Además, es posible predecir bandas de transferencia de carga de tipo Ligando-Metal, que deben ocurrir entre el Vanadio y el oxígeno del grupo Vanadilo.

Estas corresponden a:



La primera corresponde a la transición de un electrón del orbital π deslocalizado a uno localizado en el Vanadio (no enlazante) y sujeta a una fuerte repulsión por apareamiento de spin (alrededor de 11.700 cm^{-1}).

La segunda es una transición de un electrón orbital π enlazante a un orbital π antienlazante, es la más común y la más visible se caracteriza por ser ancha y de un alto coeficiente de extinción (ϵ), empieza a absorber en el violeta y enmascara a la débil banda de tipo d-d, $b_2 \rightarrow a_1$.

Por último los valores de la tercera banda son tan altos que debe encontrarse sobre 50.000 cm^{-1} . En la Tabla N.4, se resumen algunos valores de transiciones de espectros de compuestos de Vanadilo. Es de hacer notar que de acuerdo, a las características de los aductos en estudio, las bandas de transferencia de carga, deben desempeñar un importante rol en el estudio de los espectros electrónicos.

TABLA N.4

Compuesto	${}^2B_2 \rightarrow E$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ [‡]
VO_2^+	13.100	16.000	-	41.700
$VO SO_4 \cdot 5 H_2O$	13.000	16.000	-	41.700
$VO(acac)_2$ (metanol)	12.800	17.300		36.700
$VO(enta)^2$ (Agua)	12.800	17.200	29.800	
$VO(oxalato)_2^{-2}$	12.600	16.500	29.400	

‡ Corresponde a transición $e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$

2.6. Consideraciones Teóricas de los Espectros Infrarojos.-

En el estudio estructural de los aductos formados una buena información la podemos obtener a partir de los espectros infrarojos.

Los espectros infrarojos de muchos ácidos hidroxámicos han sido estudiados ampliamente (15, 16, 17) y en general las vibraciones más representativas aparecen en los siguientes rangos:

- a) Región entre $3.400 - 2.800 \text{ cm}^{-1}$, se encuentran las vibraciones de estiramiento, $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{OH})$, apareciendo en general desplazadas a menores frecuencias debido a la formación de puentes de hidrógeno, intra e intermolecular la existencia de estos es justificada si se observa la estructura mostrada en la Figura N.2.-
- b) Región entre 1.700 y 1.300 cm^{-1} , se destaca en esta zona las vibraciones correspondiente a: (15)
- 1.- $\nu(\text{C=O})$ denominada Amida I que aparece generalmente entre $1.680 - 1.610 \text{ cm}^{-1}$, cuyo valor indica la participación en puentes de hidrógeno.
 - 2.- $\nu(\text{NH})$ $\delta(\text{CN})$ denominada Amida II, es una vibración mezcla que aparece entre 1.570 y 1.500 cm^{-1} .
- c) Región menor de 1.300 cm^{-1} donde están presentes entre otras las vibraciones correspondientes a: $\nu(\text{NO})$, $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{NH})$ fuera del plano, $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{NH})$, etc., las cuales para nuestro objetivo representan un aspecto secundario.
- Algunas asignaciones correspondientes a Acidos Hidroxámicos aparecen resumidas en la Tabla N.5 (15)

TABLA N.5

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	Amida I	Amida II	Amida III
Acido formohidroxámico	2.985	3.100	1.650	1.565	1.362
Acido Acetohidroxámico	3.080	3.250	1.665	1.570	1.380
Acido Palmitohidroxámico	3.050	3.250	1.653	1.560	1.425
Acido Estearohidroxámico	3.050	3.250	1.654	1.560	1.429
Acido Benzohidroxámico	3.058	3.320	1.640	1.555	1.439

El espectro infrarrojo del $\text{VO}(\text{acac})_2$ es bastante complejo y en él se destaca: la ancha banda correspondiente al $\nu(\text{C=O})$ entre 1.580 y 1.525 cm^{-1} , la banda del $\nu(\text{V=O})$ en 995 cm^{-1} y la $\nu(\text{V-O})$ en alrededor de 480 cm^{-1} .

Datos correspondientes al valor de la frecuencia del $\nu(\text{V=O})$ en algunos compuestos aparece en la Tabla N.6

TABLA N.6.- Frecuencia del estiramiento del grupo (V=O)

Compuesto	$\nu(\text{V=O})_{\text{cm}^{-1}}$
VO Cl_3	1.035
$\text{V}_2 \text{O}_5$	1.020
$\text{V}_6 \text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	1.005
$\text{VO}(\text{acac})_2$	996
$\text{VO}(\text{OH})_2$	968
$\text{VO}(\text{acac})\text{py}$	964

La $\nu(V=O)$, en el $VO(acac)_2$, aparecerá a frecuencias menores, si es transformado en un complejo hexacoordinado, sobretodo, si el NUEVO ligante presenta un carácter donador, ya que, aumentará la densidad electrónica en los orbitales del Vanadio y por lo tanto existirá una disminución del enlace $p_{\pi} - d_{\pi}$ entre el metal y el oxígeno doblemente enlazado, y esto se refleja en una baja en la frecuencia. Mientras mayor es el carácter donador del ligante, el desplazamiento a frecuencias menores aumenta, esto lo podemos observar en la Tabla N.7, en la cual se hace un estudio del efecto de un grupo de aminas al formar complejos con el $VO(acac)_2$ ⁽¹⁸⁾

TABLA N.7

Compuesto	(V=O)	(V-O)
$VO(acac)_2$	995	480
$VO(acac)_2$ py	964	464
$VO(acac)_2$ piper	932	482
$VO(acac)_2$ benza	968	450
$VO(acac)_2$ 2 metil Piper	968	450
$VO(acac)_2$ Tiourea	964	450

El estudio de los cambios observados en la frecuencia del $\nu(V=O)$, así como los que ocurrirán a nivel de los ácidos hidroxámicos nos permitirá, obtener el conocimiento de la información necesaria, acerca de la forma de coordinación, ya que, como aparece señalado en la Figura N.2, los ligantes representan varios centros posibles de coordinación.

3.- SECCION EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se dividió en las siguientes partes:

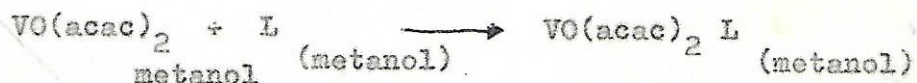
A.- Síntesis y Análisis Químico de los complejos formados.

En primer lugar se preparó el $\text{VO}(\text{acac})_2$, con la reacción entre el pentóxido de Vanadio y la acetilacetato ⁽¹⁹⁾



se obtiene un sólido azulado, cristalino, bastante estable.

Los complejos se sintetizaron haciendo reaccionar una solución metanólica de $\text{VO}(\text{acac})_2$, con una solución del mismo solvente que contenía al ligante



Por eliminación del solvente, se obtuvo sólidos soloreados (rojos, violetas, anaranjados). Son solubles en agua, metanol, etanol, presentando en general las soluciones un fuerte color rojizo.

El Análisis Químico, se llevó a cabo, determinando el porcentaje de Vanadio presente en los aductos y comparando con el valor teórico, como aparece señalado en la Tabla N.8.- Dichas determinaciones, se realizaron tratando los aductos con ácido sulfúrico y calentando a sequedad. De dicha tabla se deduce una relación estequiométrica en el aducto de 1:1

TABLA N.8

Compuesto	Color	% Vanadio Teórico	% Vanadio Exp.
$\text{VO}(\text{acac})_2$	Azul	18.65	18.80
$\text{VO}(\text{acac})_2\text{L}_1$	Violeta	10.4	9.80
$\text{VO}(\text{acac})_2\text{L}_2$	Anaranjado	9.15	9.13
$\text{VO}(\text{acac})_2\text{L}_3$	Rojo	13.51	12.85
$\text{VO}(\text{acac})_2\text{L}_4$	Rojo	13.51	13.30

L_1 : P.B.H.A. L_2 : E.H.A. L_3 : I.V.H.A. L_4 : P.H.A.

B.- Los Espectros Infrarojos fueron realizados en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en un aparato Perkin-Elmer (621).- En una primera etapa se usó pastilla de K Br, pero debido a una aparente descomposición en algunos aductos también se trabajó con Nujol.-

C.- Los Espectros Electrónicos fueron realizados en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Chile en un aparato Carl-Zeiss DMR-21 realizándose un barrido entre 800 $m\mu$ y 230 $m\mu$.

Se prepararon soluciones de VO(acac)₂ y de los aductos en metanol, en concentraciones de 10⁻²M a 10⁻⁵M.-

4.- RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS ESPECTROS

I.- ESPECTROS INFRAROJOS

a) RESULTADOS.- El análisis de los espectros infrarrojos considera en una primera etapa, la caracterización de las bandas más representativas de los ligantes utilizados. Los valores de las frecuencias aparecen en la Tabla N.9.-

Se observa en dicha tabla, la asignación de un conjunto de vibraciones. Los $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{OH})$ aparecen con valores menores ⁽²⁰⁾, que los normales, lo que está señalando la presencia de puentes de hidrógeno tanto inter como intramolecular en el estado sólido de los ligantes.

La amida I correspondiente al estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece muy representativa en todos los ligantes y también su valor corrobora la presencia de puentes de hidrógeno.

Las otras asignaciones correspondientes a las amidas II y III, nos han servido para hacer una analogía con otros trabajos ⁽¹⁵⁾ y una mejor caracterización de los ligantes.

Antes de plantear los resultados obtenidos de los compuestos formados, discutiremos cuales serán las posibilidades de coordinación de los ligantes usados ya que de acuerdo a su estructura dada en la Figura N.2 y trabajos realizados ⁽²⁾, los sitios donde la densidad electrónica es mayor y se favorece la coordinación son:

- 1.- El grupo C=O
- 2.- El oxígeno que está unido al Nitrógeno
- 3.- El nitrógeno.-

Hemos determinado, cuales son los lugares más favorecidos y para esto preparamos, aductos entre ácido cloroaceto-hidroxámico con Cu(II) y los resultados aparecen

Compuesto	ν_{OH} cm^{-1}	ν_{NH} cm^{-1}	$\nu_{AMIDA I}$ cm^{-1}	$\nu_{AMIDA II}$ cm^{-1}	$\nu_{AMIDA III}$ cm^{-1}
Acido Estearo hidro- xámico	3050 (m) 2800 (m)	3260 (s)	1665 (m) 1610 (m)	1570 (m)	1426 (m)
Acido Isovalero hi- droxámico	3015 (m)	3220 (s)	1650 (m) 1610 (s)	1540 (m)	1460 (w)
Acido pival hidro- xámico	3040 (m)	3220 (s)	1665 (w) 1615 (m)	1540 (m)	1464 (m)
Pival hidroxa- mato de Sodio	—	3320 (s)	1660 (w) 1615 (m)	1545 (m)	1455 (w)
Acido valero hidro- xámico	3050 (m)	3215 (s)	1630 (w) 1600 (m)	1550 (w)	1465 (m)
Isovalero hi- droxamato de Sodio	—	3300 (s)	1650 (m) 1612 (s)	1550 (m)	1465 (m)
2 metil butan hidroxamato de Sodio	—	3280 (s)	1620 (s)	1560 (w)	1455 (m)
Acido N-fenil-benzo- hidroxámico	3190 (s) 2800 (m)	—	1637 (w) 1620 (s)	—	1370 (m)

TABLA N.9.- Frecuencias y Asignaciones de Vibraciones de ligantes hidroxámicos,

señalados en la Tabla N.10, en la cual también se han incluido valores que obtuvo Agrawal⁽¹⁶⁾.

TABLA N.10

Compuesto	(OH)	(NH)	Amida I
A. Chloroaceto hidroxámico	3.060 (s)	3.300 (s)	1.670 (s)
Complejo con Cu(II)	-	3.350 (s)	1.550 (s)
A.N.fenil benzo hidroxámico *	3.100 (s)	-	1.631 (s)
Complejo con Mn	-	-	1.580 (s)
Complejo con Cu	-	-	1.587 (s)
Complejo con Zn	-	-	1.587 (s)
Complejo con Co	-	-	1.582 (s)

* Agrawal-Tandon

Las Figuras N.7 y 7' y los resultados de la Tabla N.10, permiten deducir que los lugares de coordinación más favorecidos son, el grupo C=O y el oxígeno que está unido al nitrógeno. Resultados análogos se obtuvo con otros ácidos hidroxámicos en este Laboratorio⁽²¹⁾.

Se presenta en nuestro caso, la posibilidad que el ligante se coordine solo por un lugar ya que el VO(acac)₂, presenta solo un lugar axial vacante y los resultados del análisis químico son congruentes con una relación estequiométrica 1:1.-

Los resultados de los espectros infrarrojos de los aductos aparecen resumidos en la Tabla N.11 donde se destaca el $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C=O})$, y el $\nu(\text{V=O})$ este último corresponde al VO(acac)₂.-

En la Figura N.8, aparece el espectro típico de un hidroxamato de sodio en la región 3.500 - 2.500 cm⁻¹ en el cual destaca el $\nu(\text{NH})$ a 3.340 cm⁻¹ y los $\nu(\text{CH})$ entre 2.970 - 2.800 cm⁻¹.

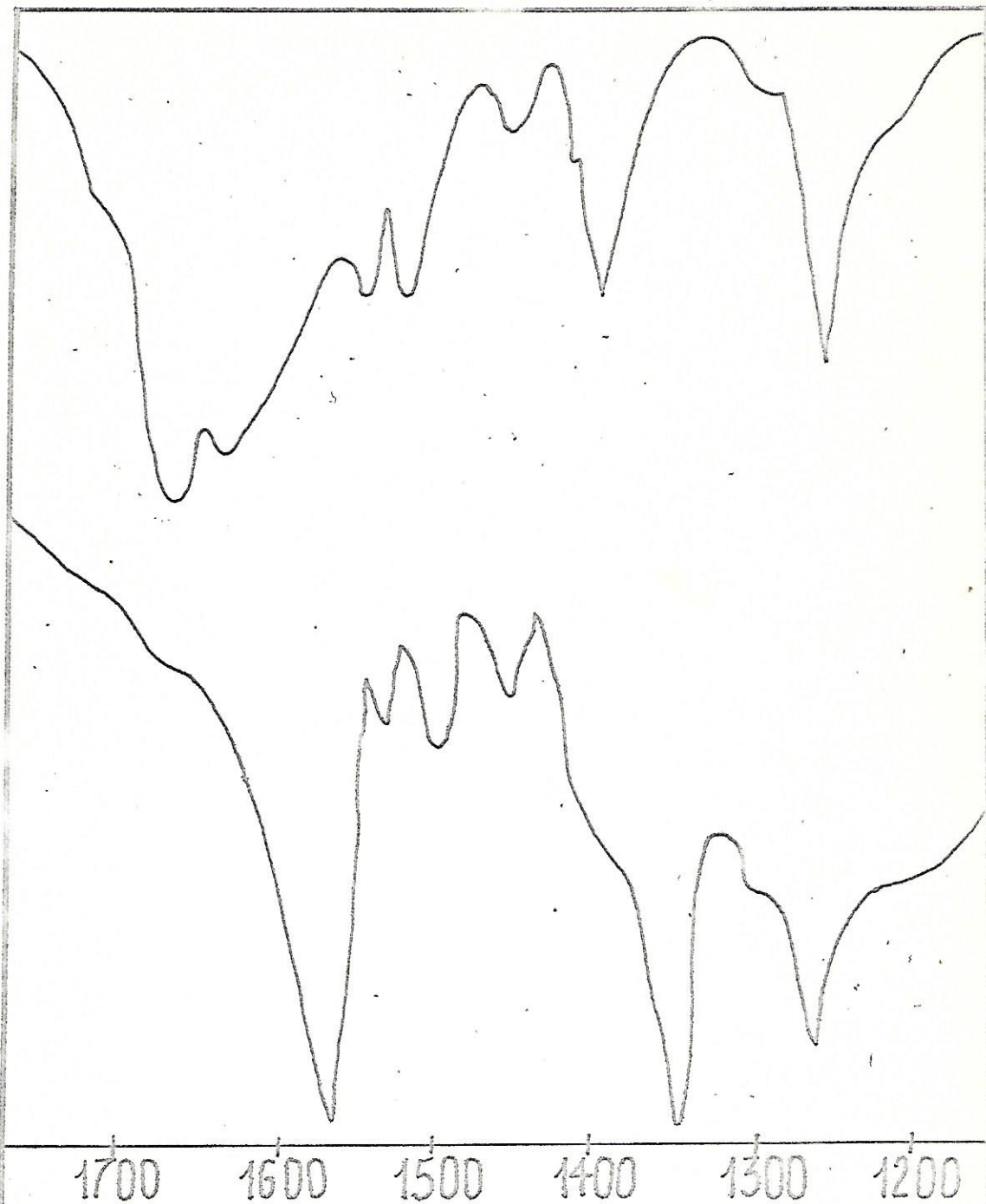


Fig N° 7: Espectro infrarrojo del ácido cloroacetohidroxámico: 7^a: Espectro I.R. del complejo formado con Cu (II) - Región 1700-1200 cm^{-1} (en KBr)

Compuestos	ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(Amida II)}$	$\nu_{(N=O)}$
$VO(acac)_2$ - ácido Estearo hidroxámico	—	3260 (s)	1660 (s)	1570 (w)	970 (s)
$VO(acac)_2$ - ácido Isovalero hidroxámico	—	3200 (m)	1665 (m) 1630 (w)	1530 (m)	970 (s)
$VO(acac)_2$ - ácido pivalhi- droxámico	—	3200 (m)	1680 (m)	1540 (m)	960 (s)
$VO(acac)_2$ pivalhidroxamato de Sodio	—	3230 (s)	1700 (m)	1540 (m)	962 (s)
$VO(acac)_2$ - ácido Valero hidroxámico	—	3195 (s)	1650 (s)	1550 (w)	960 (s)
$VO(acac)_2$ - isovalero hidro- xamato de Sodio	—	3230 (m)	1670 (s)	1530 (m)	965 (s)
$VO(acac)_2$ metil-butan hidroxamato de Sodio	—	3180 (m)	1660 (s)	1560 (w)	975 (s)
$VO(acac)_2$ ácido N-fenil hidroxámico	—	—	1670 (m)	—	975 (s)

TABLA II.11.- Frecuencias y asignaciones de vibraciones en complejos de $VO(acac)_2$ con ligandos hidroxámicos.

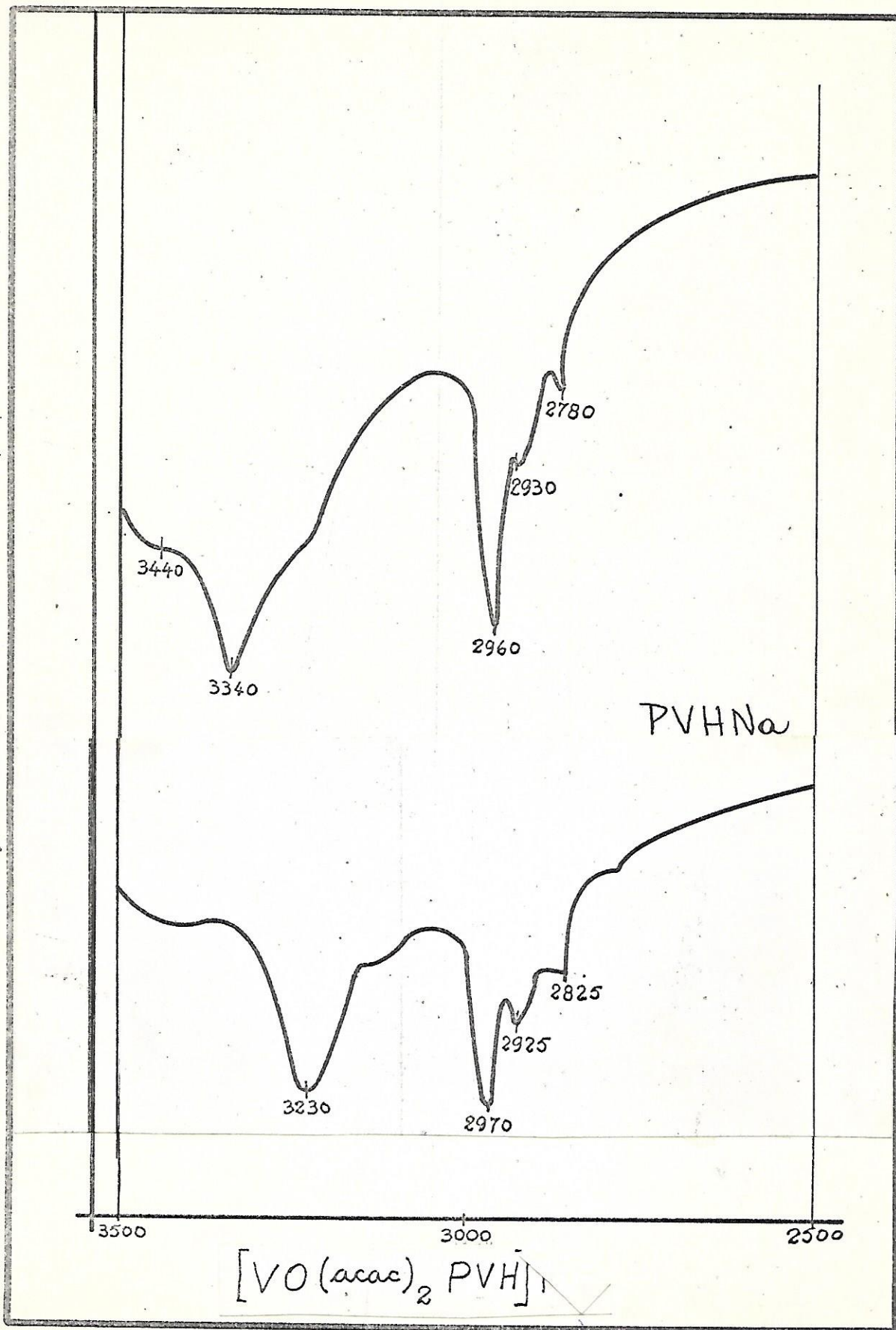


FIGURA N.º 8 .- Espectro infrarrojo del pivalhidrato de sodio y N.º 9 del complejo. Región 3.500 - 2.500 cm⁻¹ (pastilla de KBr)

En la Figura 8' aparece el espectro del aducto, destacándose el $\nu(\text{NH})$ a 3.230 cm^{-1} . Prácticamente no sufren variaciones el resto de las vibraciones.

En la Figura 9 aparece el espectro del ácido estearo hidroxámico, destacándose el $\nu(\text{OH})$ a 3.050 cm^{-1} y el $\nu(\text{NH})$ a 3.260 cm^{-1} . En la Figura 9' aparece el espectro del aducto, se ve claramente el desaparecimiento de la banda $\nu(\text{OH})$ y el desplazamiento del $\nu(\text{NH})$ a 3.200 cm^{-1} .

En este análisis, también es de interés visualizar los cambios de la Amida I; así vemos en la Figura N.10 el espectro del isovalerohidroxamato de Sodio donde destaca $\nu(\text{C=O})$ a 1.612 cm^{-1} y la Figura N.10' formando el aducto con un $\nu(\text{C=O})$ a 1.665 cm^{-1} , como referencia hemos puesto en la Figura N.10'' el espectro del $\text{VO}(\text{acac})_2$.

Finalmente, hemos analizado, con el ácido N-fenilbenzohidroxámico, el cambio que le ocurre al $\nu(\text{V=O})$ al coordinarse. Se observa un corrimiento desde 995 cm^{-1} a 975 cm^{-1} , como se ve en la Figura 11 (a,b,c).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1.- La comparación de las Tablas 9 y 11, así como lo observado en las figuras 8 y 8', 9 y 9' y 10 y 10' permiten obtener las siguientes conclusiones:

a) la $\nu(\text{OH})$ desaparece en el aducto; b) la $\nu(\text{NH})$ se desplaza a frecuencias menores, posiblemente debido a la participación del hidrógeno, en la formación de puentes de hidrógeno; c) la banda amida I se desplaza a frecuencias un poco mayores, aunque su valor es aún bajo con respecto al $\nu(\text{C=O})$ libre ⁽²²⁾ por lo que estaría participando en puentes de hidrógeno. Su aumento está indicando claramente que no existe coordinación por el grupo C=O ya que no observamos una analogía con la Tabla N.10 y Figuras 7 y 7', donde se coordina por este sitio.)x

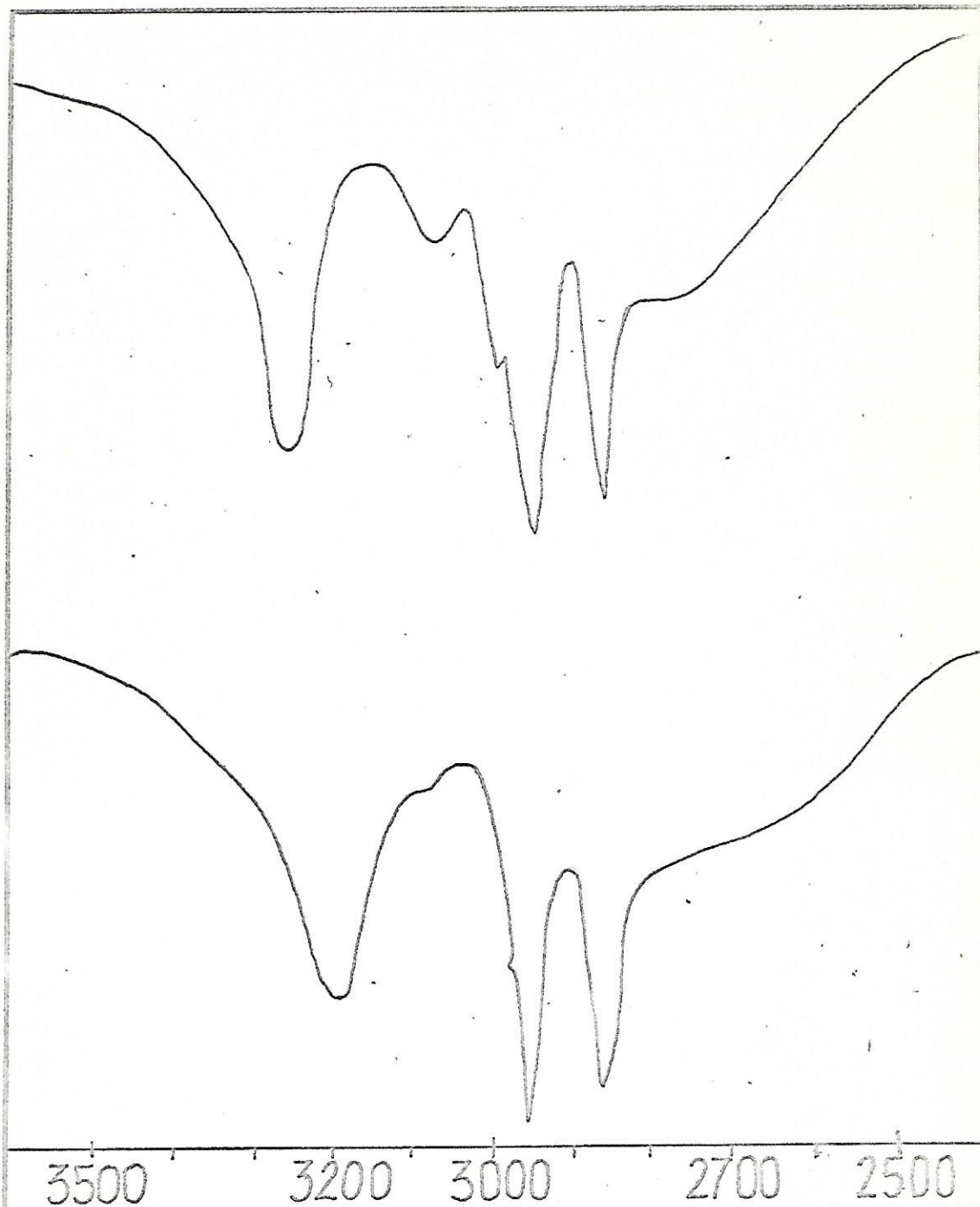


Figura N° 9: Espectro infrarrojo del ácido estearo-hidroxi-mico
9': Idem del aducto con $V(OAc)_2$. Región 3500-2500 cm^{-1}
(en KBr)

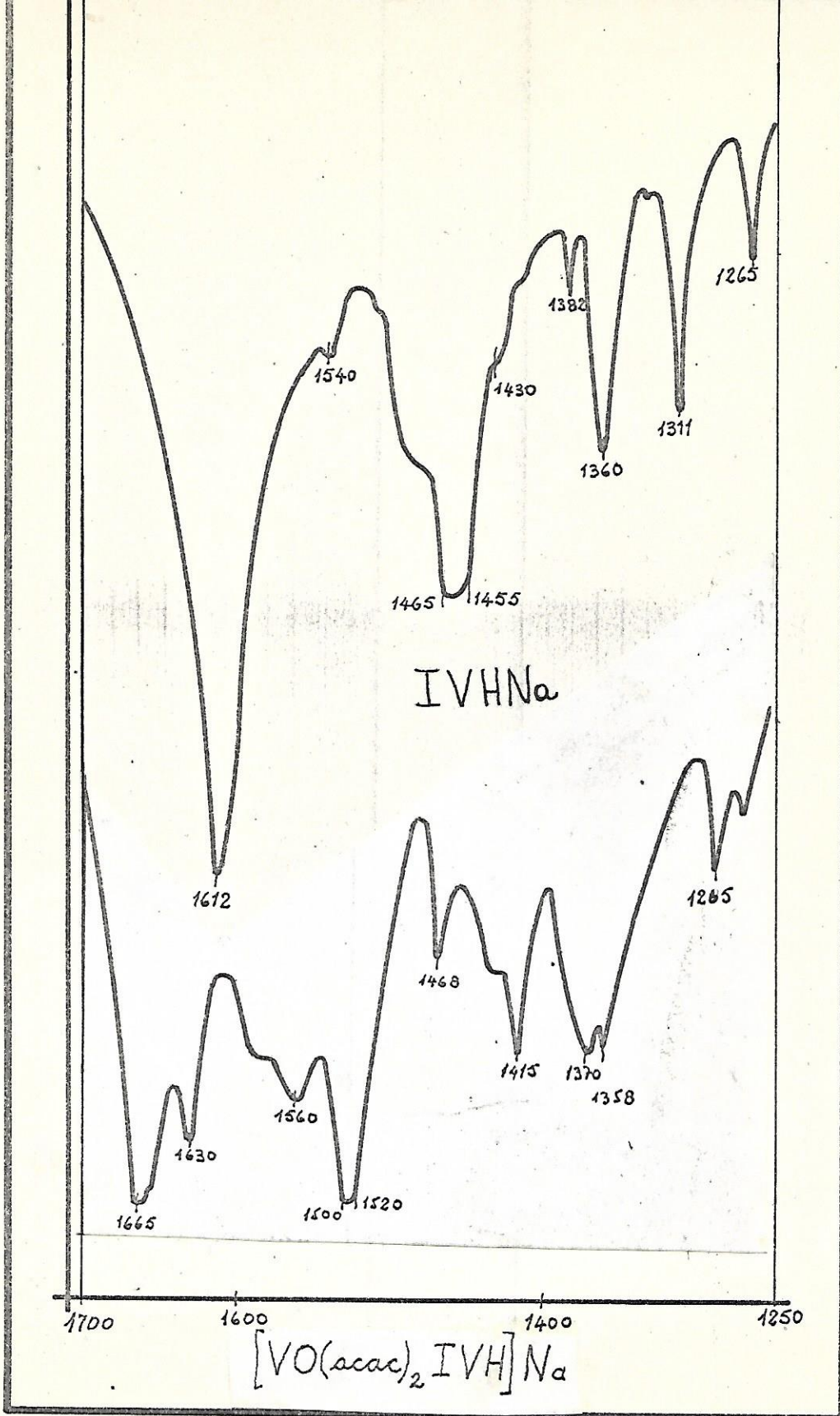


FIGURA N. 10.- Espectro infrarrojo del isovalerohidroxámico N. 10 del complejo.- Región 1.700-1.250 cm⁻¹

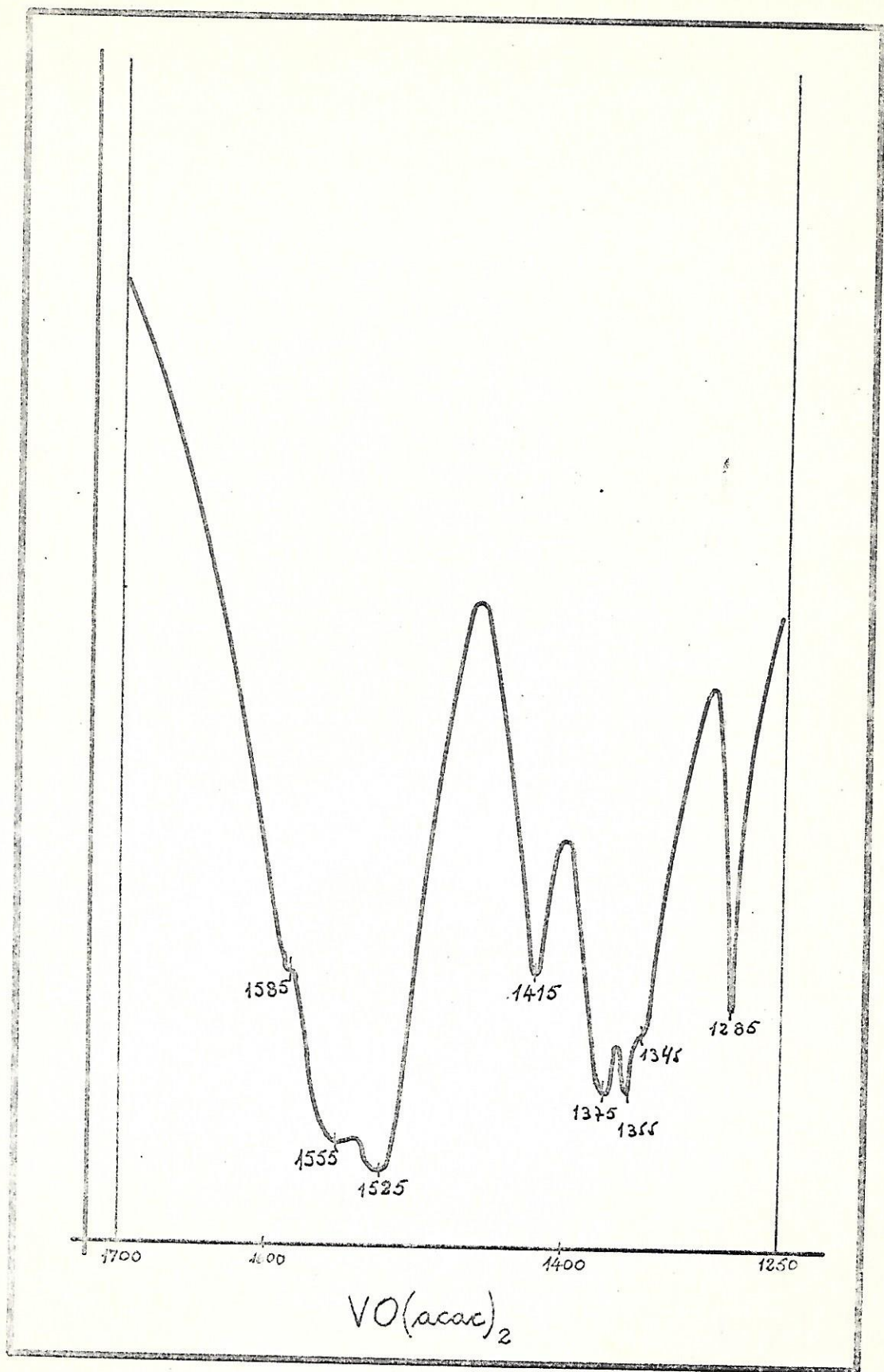


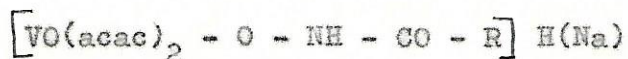
FIGURA N. 10".- Espectro infrarojo del $\text{VO}(\text{acac})_2$ en la región
1.700 - 1.250 cm^{-1} (pastilla KBr)

Toda esta situación la hemos resumido en la Tabla N.12.-

2.- En la Figura 11 (a, b y c), así como en la Tabla 11 observamos un desplazamiento de la $(V=O)$ que está en 995 cm^{-1} en el $VO(acac)_2$ a frecuencias menores del orden de 15 a 35 cm^{-1} al formarse el aducto. Esto señala que, una unión covalente relativamente fuerte entre el Vanadio y el grupo donador, ya que una simple asociación entre ambos no podría causar tal desplazamiento. Esto trae como consecuencia una disminución en el orden de enlace del grupo $V=O$, creado por la presencia del nuevo ligante, el cual está entregando electrones al Vanadio, lo que causa un desplazamiento de la densidad electrónica hacia el oxígeno doblemente enlazado, facilitando la unión con la molécula donadora, esto sin llegar a crear una estructura iónica.

Los resultados observados nos permiten concluir los siguientes hechos:

a) Existe la formación de aductos entre $VO(acac)_2$ y Acidos hidroxámicos y/o sus sales en una relación molar 1:1 y los resultados de los análisis son congruentes con la fórmula general:



b) En todos los casos la coordinación se verifica a través del grupo hidroxilo con pérdida del protón.

c) Existe una disminución del orden de enlace del grupo $V=O$, lo que indica una disminución de la constante de fuerza⁽²³⁾ en alrededor de $0.5 \cdot 10^5$ dinas/cm² lo que deberá traer modificaciones importantes en los espectros de campo cristalino y de transferencia de carga de los aductos, resultados que analizaremos en la próxima sección.

d) Concluimos que los resultados obtenidos mediante la interpretación de los Espectros Infrarojos son congruentes con la estructura presentada en la Figura N.12.-

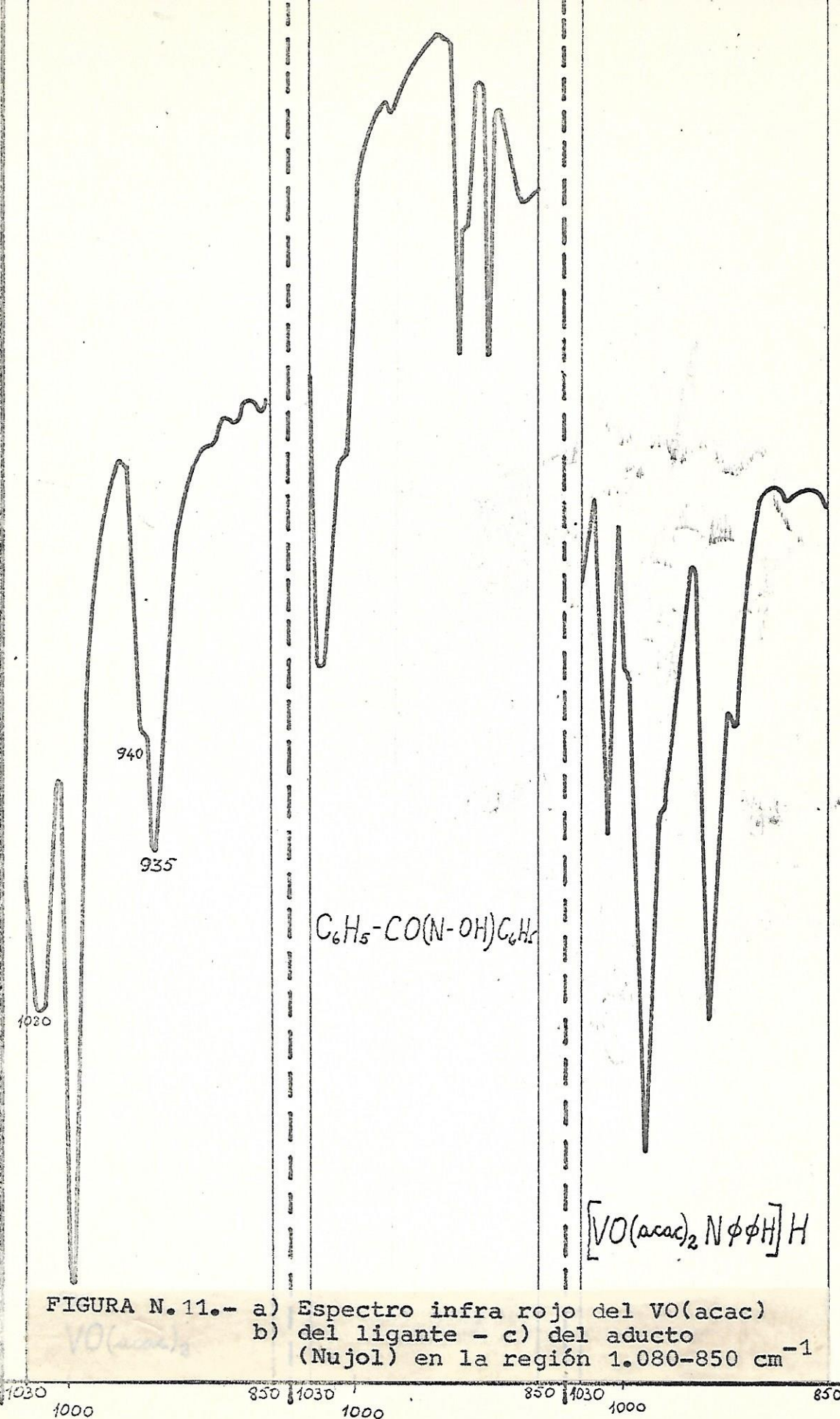


FIGURA N.11.- a) Espectro infra rojo del VO(acac)
 b) del ligante - c) del aducto
 (Nujol) en la región 1.080-850 cm^{-1}

Compuestos	$\nu(\text{OH})$ cm^{-1}	$\nu(\text{NH})$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$ cm^{-1}
E. H. A	3050	3260 (s)	1665 (m)
Aducto	—	2260 (s)	1660 (s)
IV. H. A	3015 (m)	3220 (s)	1650 (m)
Aducto	—	3200 (m)	1665 (m)
P. H. A	3040 (m)	3220 (s)	1665 (w)
Aducto	—	3200 (m)	1680 (m)
P. H. Na	—	3320 (s)	1660 (m)
Aducto	—	3230 (s)	1700 (m)
V. H. A	3050 (m)	3215 (s)	1630 (w)
Aducto	—	3195 (s)	1650 (s)
I. V. H. Na	—	3300 (s)	1650 (m)
Aducto	—	3230 (m)	1670 (s)
M. B. H. Na	—	3280 (s)	1620 (s)
Aducto	—	3180 (m)	1660 (s)
P. B. H. A	3190 (s)	—	1637 (w)
Aducto	—	—	(1620 (s)) 1670 (m)

Tabla N° 12.- Comparación de los valores de las frecuencias, más representativas, de los ligentes (A.H) y el aducto formado.

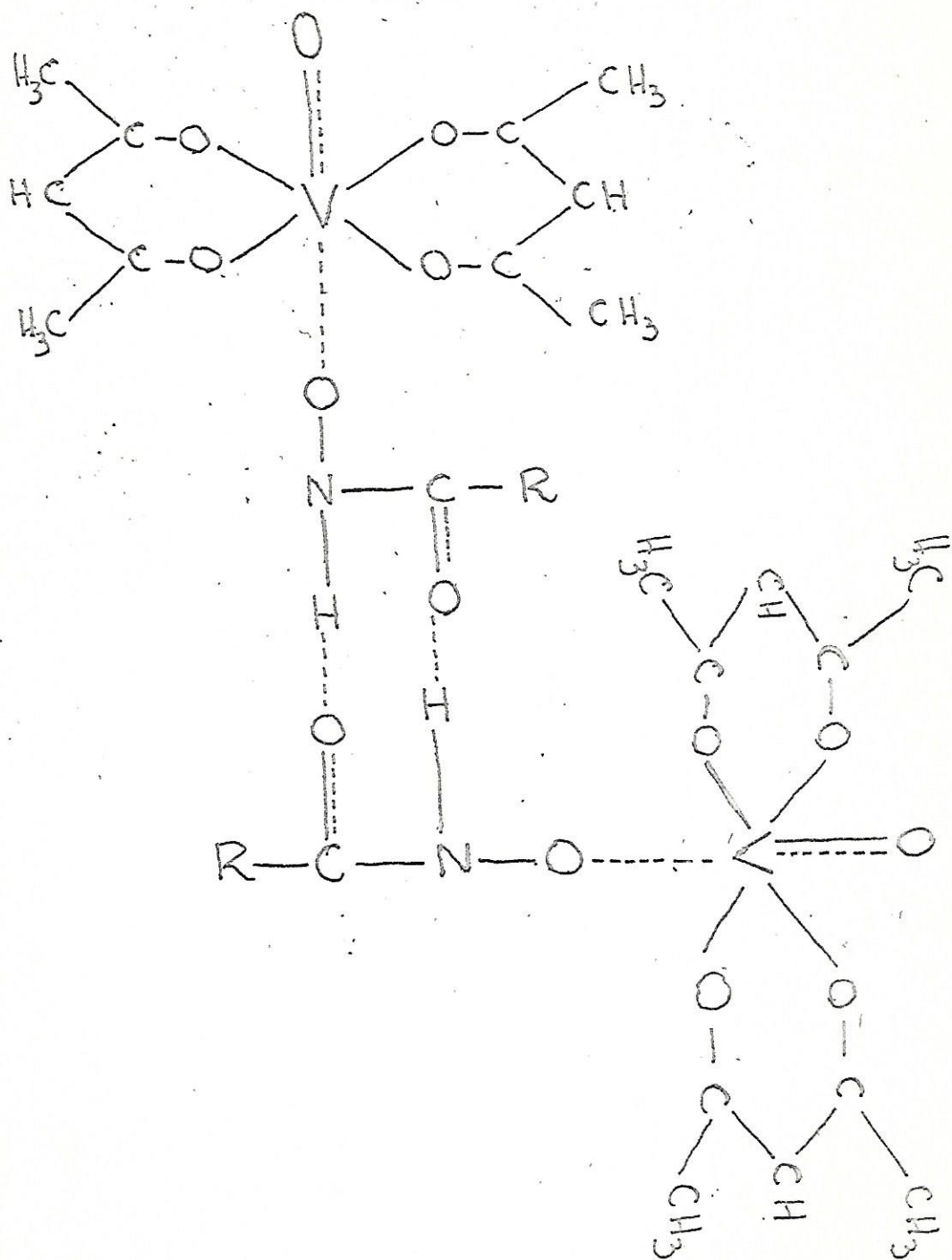


Figura N°12.- Estructura propuesta para el aducto entre el $\text{VO}(\text{acac})_2$ con Acidos Hidroxámicos

II.- Espectros Electrónicos.-

En los compuestos estudiados, el Vanadio es coplanar con los oxígenos del acetilacetonato y la estructura octaédrica con distorsión axial la completan un oxígeno doblemente enlazado y un oxígeno proveniente del ligante como aparece señalado en la Figura N.12.-

Esta disposición y de acuerdo a los esquemas de campo cristalino y de Orbitales Moleculares permite predecir tres transiciones de tipo $d-d$ Fig. N.3 y 6.

El $VO(acac)_2$ en metanol presenta una coloración amarilla-verdosa, en cambio las soluciones de los aductos presentan color rojo intenso. Los resultados de los espectros electrónicos aparecen señalados en la Tabla N.13 y en las Figuras N.13, 14, 15, 16.-

Cuando el solvente ocupa el sexto lugar de coordinación, aparecen claramente dos transiciones de tipo $d-d$. La primera podemos asignarla a la transición $b_2 \rightarrow e$ y la segunda a la $b_2 \rightarrow b_1$, la tercera transición posible, $b_2 \rightarrow a_1$, (Figura N.3), no aparece, ya que, a 25.000 cm^{-1} empieza a aparecer una amplia banda de transferencia de carga que la debe cubrir.

Al cambiar el solvente por el ligante, se observa que el espectro electrónico de todos los aductos está caracterizado por la presencia de una banda en la zona de 13.000 cm^{-1} ($760-750\text{ m}$) que corresponde a la transición $b_2 \rightarrow e$, la cual ha disminuido su ϵ , probablemente por cambios de simetría.

La banda $b_2 \rightarrow b_1$, no aparece, ya que, una intensa banda de transferencia de carga aparece absorbiendo en la región visible. Por supuesto que la tercera transición $d-d$, también, aparece enmascarada por dicha transferencia.

*(a)
 TABLA N. 13.- Bandas y Asignaciones de los complejos en estudio.

Compuesto	$b_2 \rightarrow e$	$b_2 \rightarrow b_1$	$b_2 \rightarrow a_1$	$e_{\pi} \rightarrow b_2$	$e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$	$(\pi-\pi^*)$ Ligante
VO(acac)Metanol	12.987(210)	18.180(100)	-	31.250(40.000)	38.460(76.000)	-
VO(acac) ₂ E.H.A.	13.157(20)	-	-	-	36.764(27.000)	46.300 (23.000)
VO(acac) ₂ P.E.H.A.	13.157(25)	-	-	-	36.760(86.000)	46.300 (60.000)
VO(acac)I.V.H.A.	13.330(13)	-	-	-	36.760(30.000)	46.280 (24.500)

*(a) Para discusión de las asignaciones hechas ver texto.--

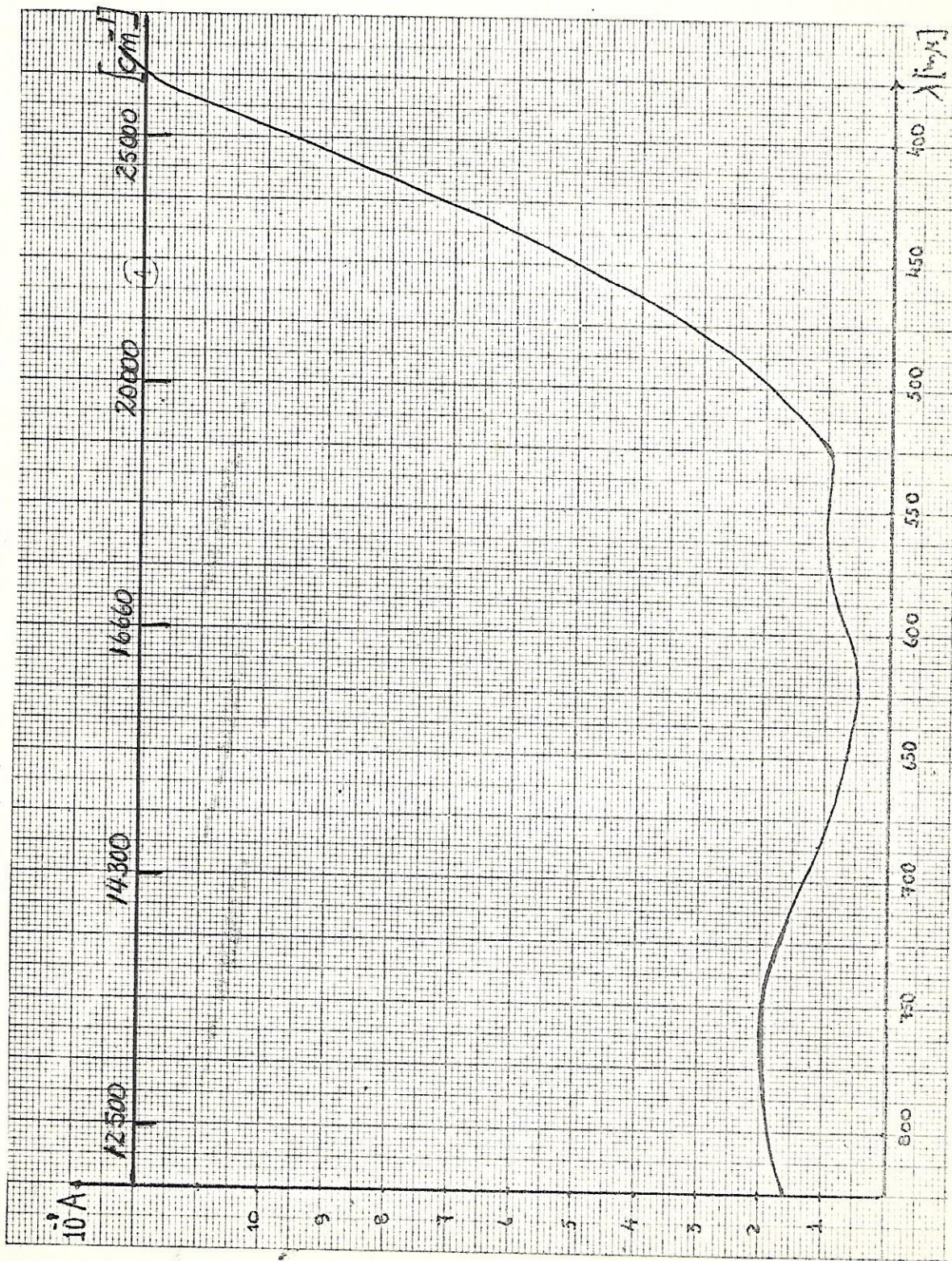


FIGURA N. 13.- Espectro visible del VO(acac)₂ en metanol.

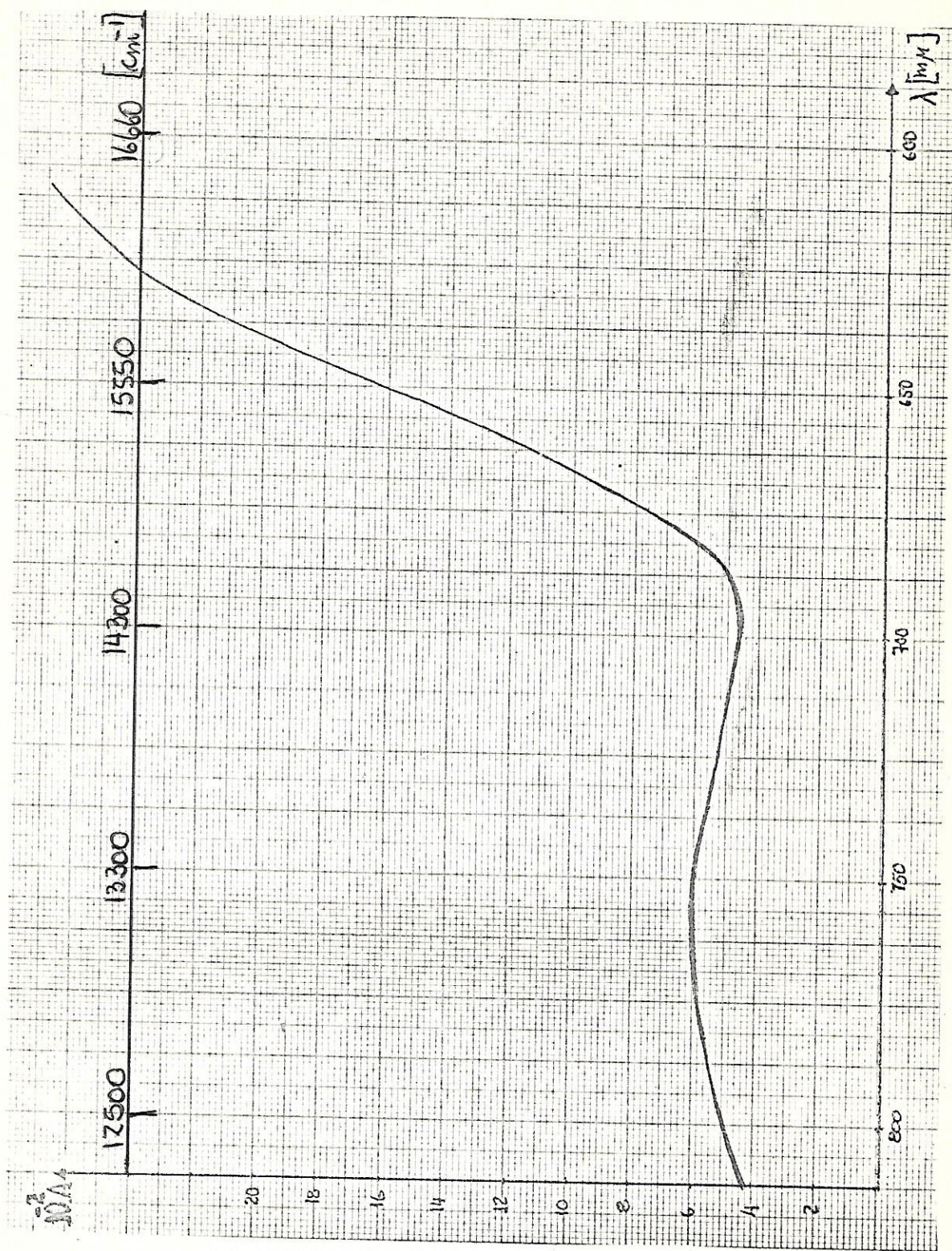


FIGURA N. 14.- Espectro visible del $\text{VO}(\text{acac})_2$ con campo estatico en metanol.

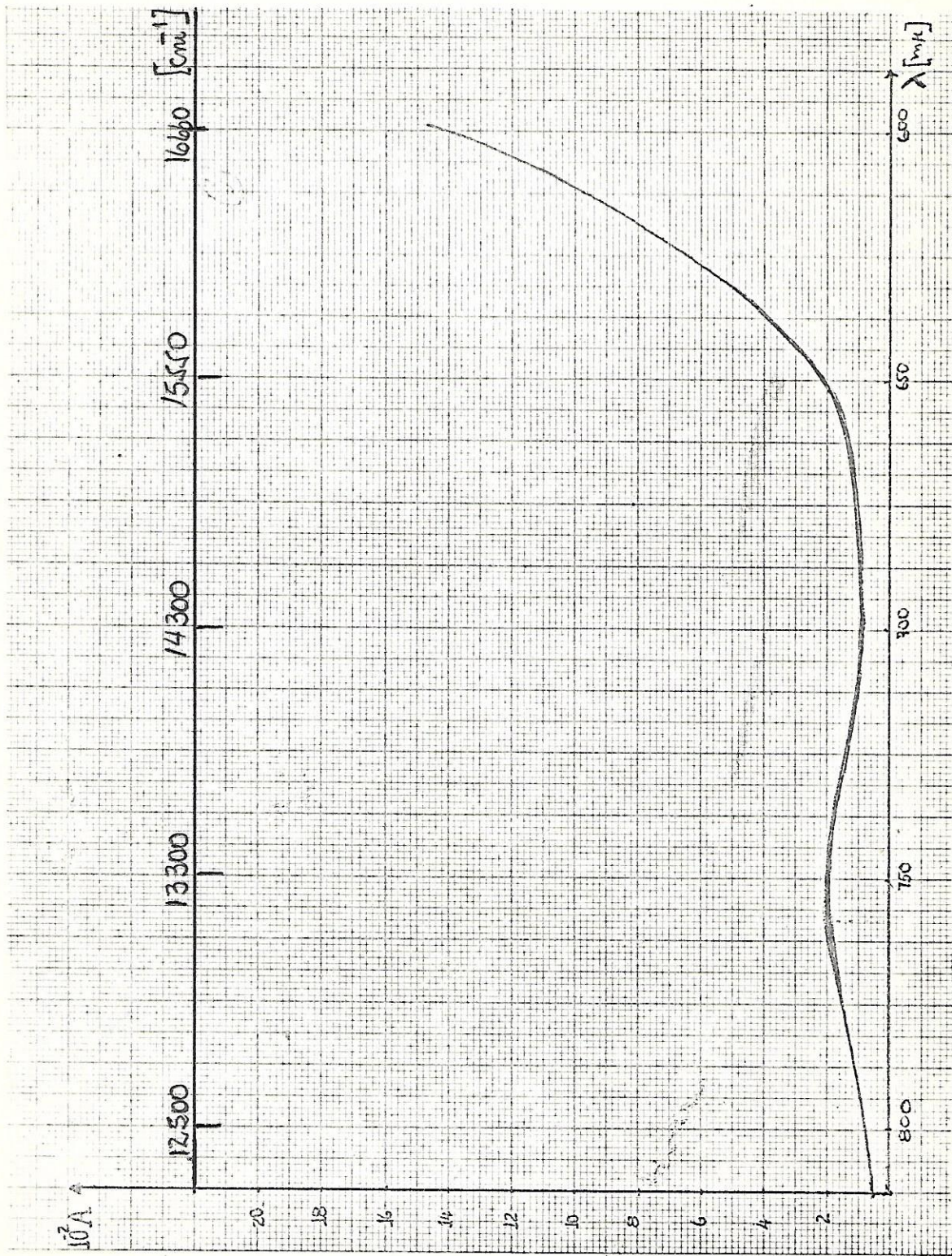


FIGURA N. 15.- Espectro visible del complejo de VO(acac)₂ con N-fenil benzo-hidroxiámicos en metanol.

La transición $b_2 \rightarrow e$ de los aductos con hidroxámicos, aparece en la misma región que se observa cuando el sexto lugar de coordinación lo ocupa el solvente (Tabla N.13). Esto, se ve, además corroborado por el estudio realizado con el ácido acetarohidroxámico en distintas concentraciones molares como se observa en la Figura N.17. Por lo tanto, se puede deducir que la distorsión axial no variará demasiado, al sustituir el solvente por el ligante en la sexta coordinación, y podemos suponer que los parámetros D_g y D_t no deberían ser muy diferentes para estos aductos.

Por la estructura presentada en la Figura N.12 y considerando las ecuaciones 6 y 7, podemos predecir que $\alpha_A^{Z+} > \alpha_A^{Z-} \sim \alpha_E$, donde α_A^{Z+} corresponde al efecto del oxígeno debilmente enlazado, α_A^{Z-} al del oxígeno del ligante y α_E al de los oxígenos del acetilacetato, por lo tanto D_g y D_t deberían ser negativos. Desgraciadamente, debido a la intensa banda de transferencia de carga que enmascara las transiciones $b_2 \rightarrow b_1$ y $b_2 \rightarrow a_1$ (Figura N.3) no es posible calcular estos valores.

Una característica común de los aductos, tanto con metanol como con ácidos hidroxámicos es la intensa banda de transferencia de carga cuyas características aparecen señaladas en la Tabla N.3.

En el caso del solvente como ligante esta transición empieza a absorber en $20,000 \text{ cm}^{-1}$ y el peak de máxima absorvancia se ubica alrededor de $38,500 \text{ cm}^{-1}$, presentado un shoulder en $31,250 \text{ cm}^{-1}$.

En el caso de ácidos hidroxámicos como ligantes esta transición empieza a absorber en $16,000 \text{ cm}^{-1}$ (Tabla N.13) y su máximo se ubica alrededor de $36,760 \text{ cm}^{-1}$ para todos; es de hacer notar el alto coeficiente de Extinción que poseen estas bandas, lo que justifica la no aparición de las débiles bandas de tipo d-d.

La banda que aparece en la región $46,000 \text{ cm}^{-1}$ sólo cuando se usa ácidos hidroxámicos (ver Tabla N.13 y Figura 19 y 18, puede ser asignada a una transferencia de carga del tipo $(\pi \rightarrow \pi^*)$

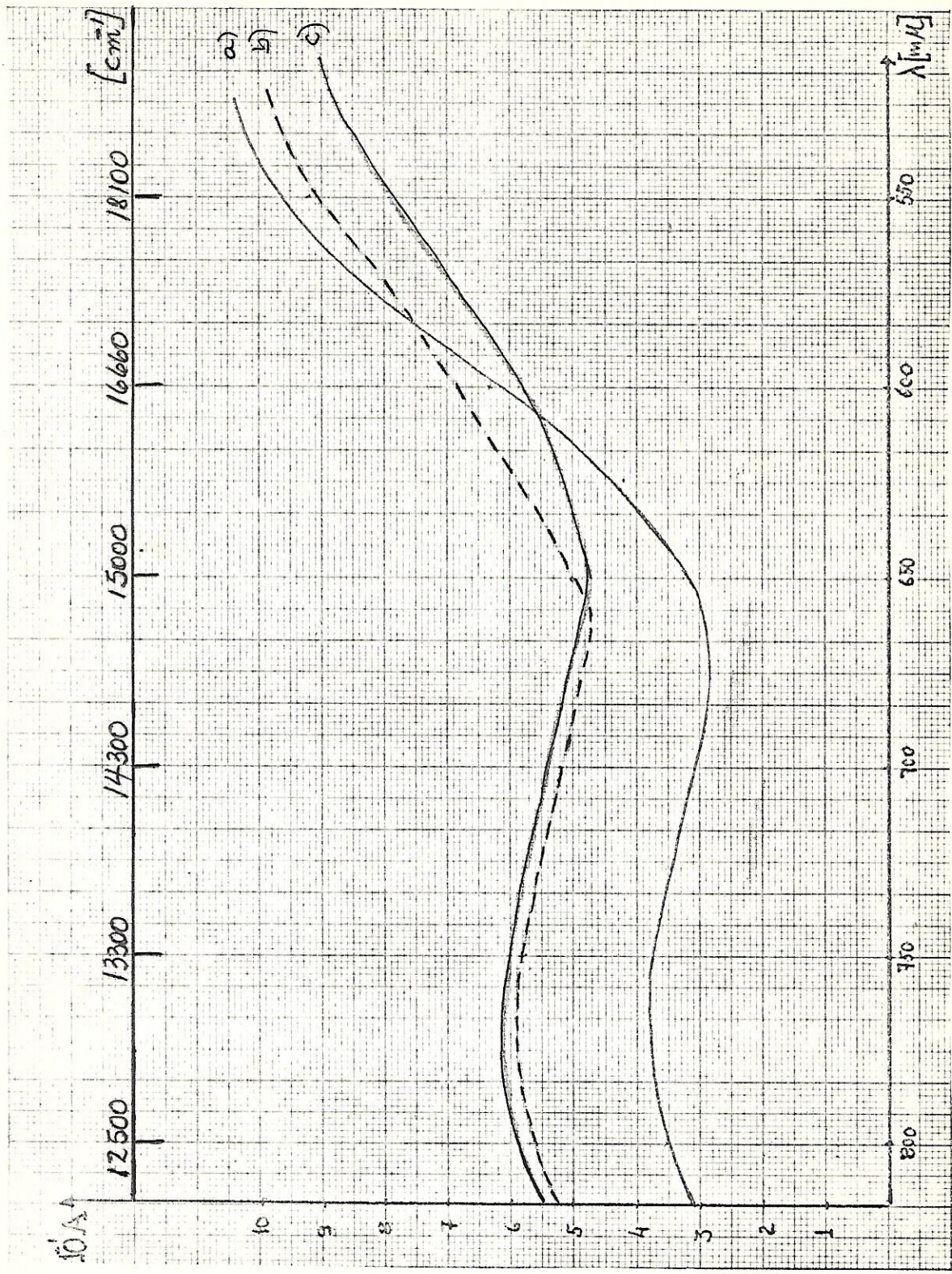


FIGURA N. 17.- Espectro visible del aducto VO(acac)_2 con ácido estearohidro-
 xánico en metanol en relación Metal-Ligante a) 1:0,2 b) 1: 0,4
 c) 1: 0,8

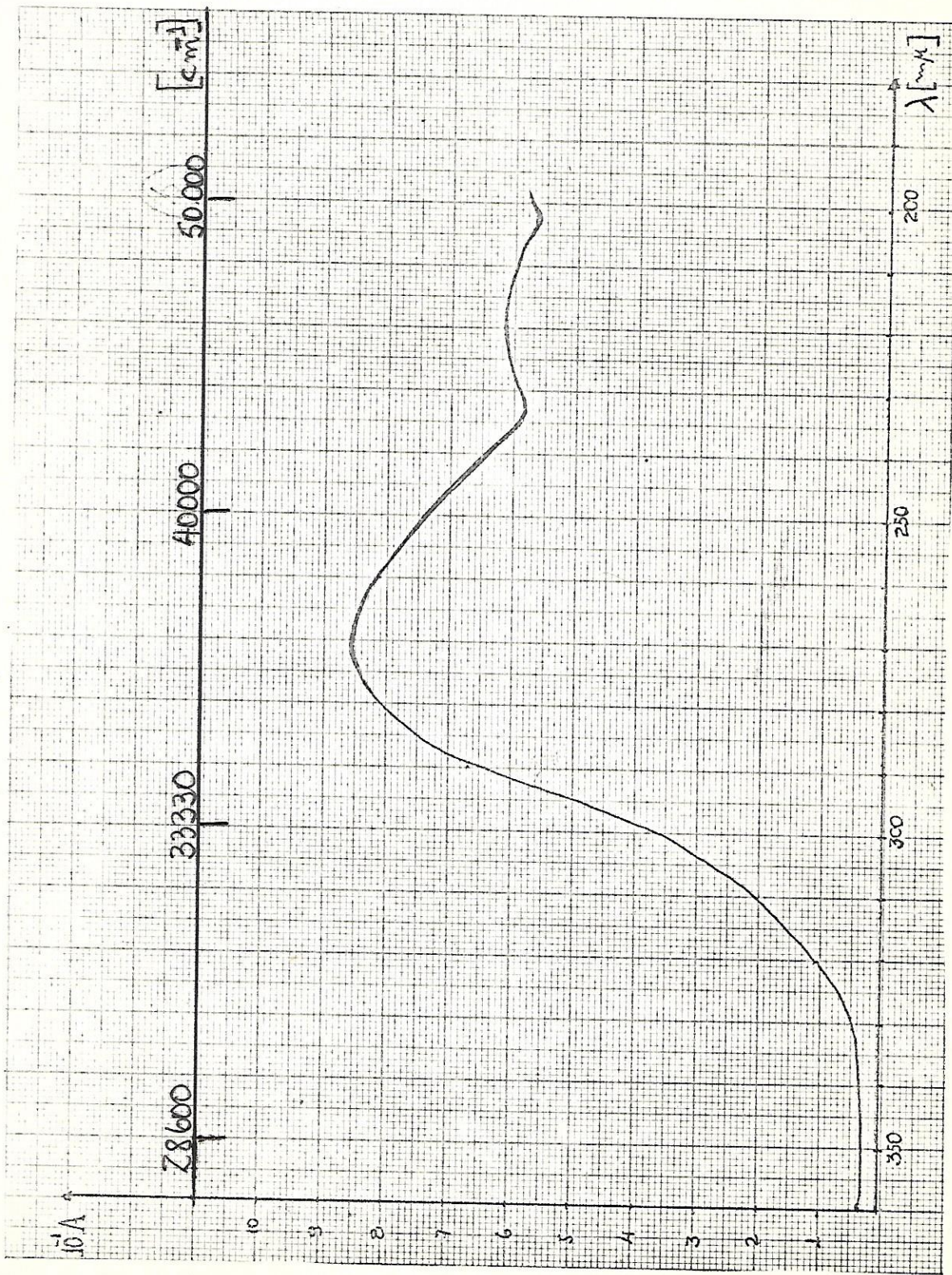


FIGURA N. 18.- Espectro ultravioleta del complejo VO(acac)₂ con N-fenil benzohidroxámico (en metanol)

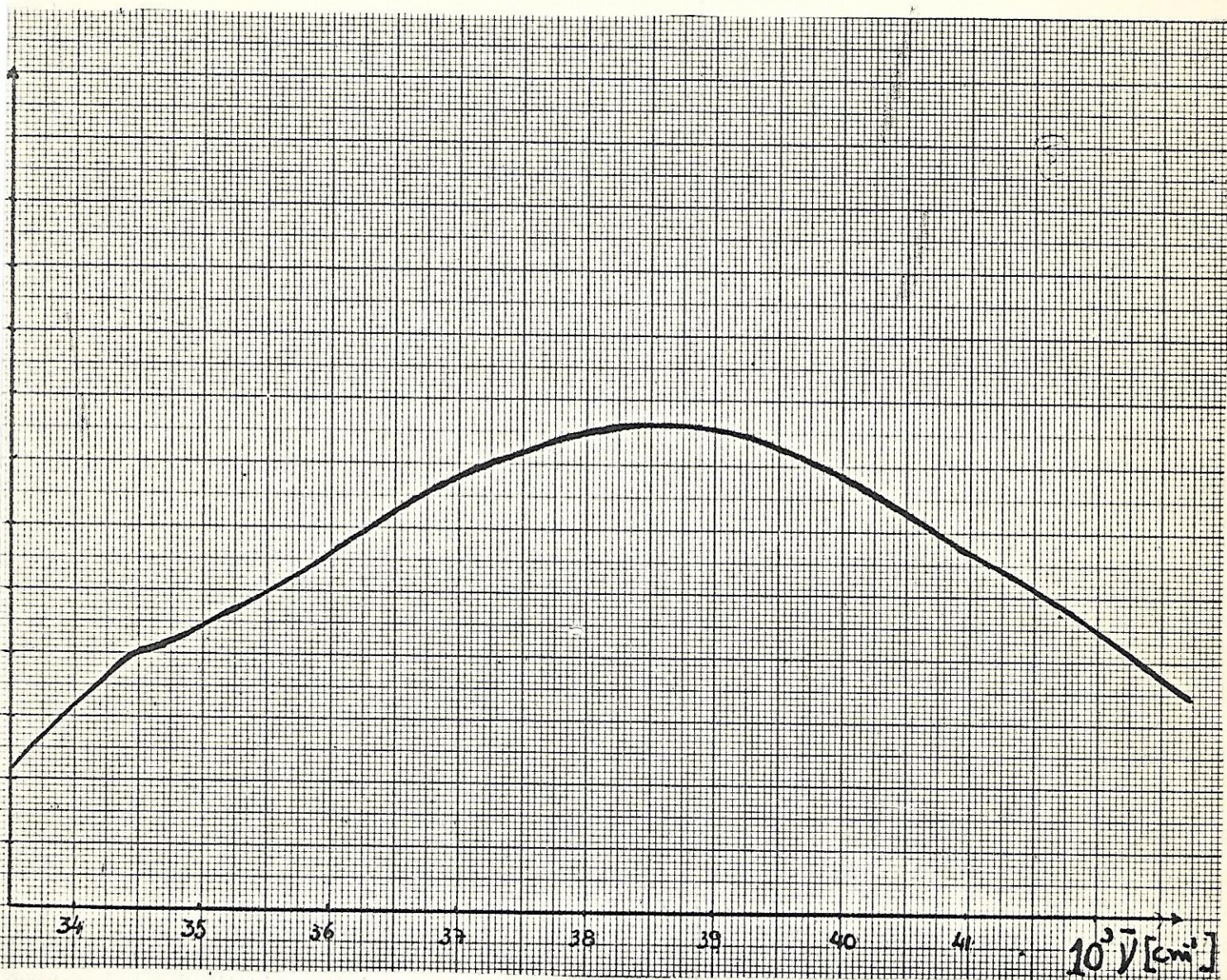


FIGURA N.19.- Espectro ultravioleta $\text{VO}(\text{acac})_2$ en metanol.

del grupo C=O del ligante dado que para todos ellos, ésta aparece en la misma zona ⁽²⁴⁾.

Un análisis más detallado de las bandas de transferencia de carga Ligante-Metal (oxígeno Vanadio), mediante un esquema de Orbitales Moleculares y considerando el de la Figura N.6, permite deducir que:

En el caso del solvente ocupando la sexta coordinación, la banda de 38,000 (Tabla N.13) debe corresponder a la transición de tipo $e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$, en otras palabras, $[(IC)^{12} (e_{\pi})^4 b_2^1] \rightarrow [(IC)^{12} (e_{\pi})^3 b_2^1 e_{\pi}^*]$ es decir estado base 2B_2 , al estado excitado 2E_2 .

El shoulder que está ubicado en $31,250 \text{ cm}^{-1}$ se puede asignar a la transición de $(e_{\pi})^4 \rightarrow (b_2)^1$, es decir

$[(IC)^{12} (e_{\pi})^4 b_2^1] \rightarrow [(IC)^{12} (e_{\pi})^3 b_2^2]$, del estado base 2B_2 al primer estado excitado 2E_2 . Como corresponde a la transición de un electrón de un orbital deslocalizado a un localizado en el Vanadio y además produce un apareamiento de electrones en la orbital molecular b_2 que involucra una energía extra alrededor de $11,700 \text{ cm}^{-1}$ es menos probable que aparezca, puesto que estos argumentos conducen a una disminución de la intensidad de la banda.

En los aductos con ácidos hidroxámicos, aparece solo una banda, de características ligante-metal, y debe corresponder a la transición $e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$, la transición $e_{\pi} \rightarrow b_2$, está enmascarada por esta intensa banda puesto que aparece en la misma región para los distintos ácidos, siendo la diferencia más evidente en el coeficiente de extinción, ya que el P.B.H.A. presenta un valor que es 3 veces mayor que para los otros ligantes, (Tabla N.13) Figs.21 y 20, esto lo podemos

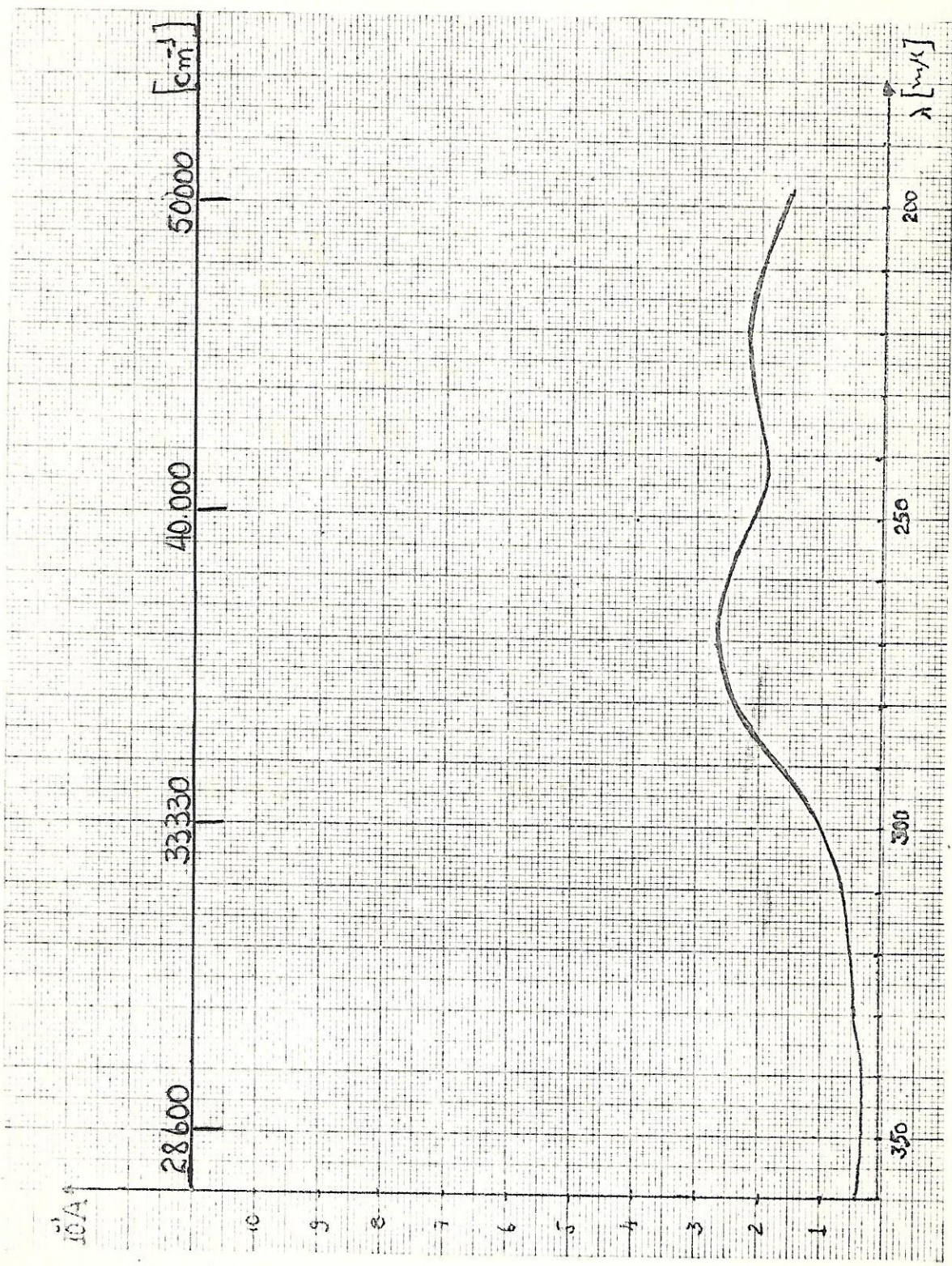


FIGURA N. 20. Espectro ultravioleta del complejo VO(acac)₂ con ácido esterohidroxámico (en metanol).

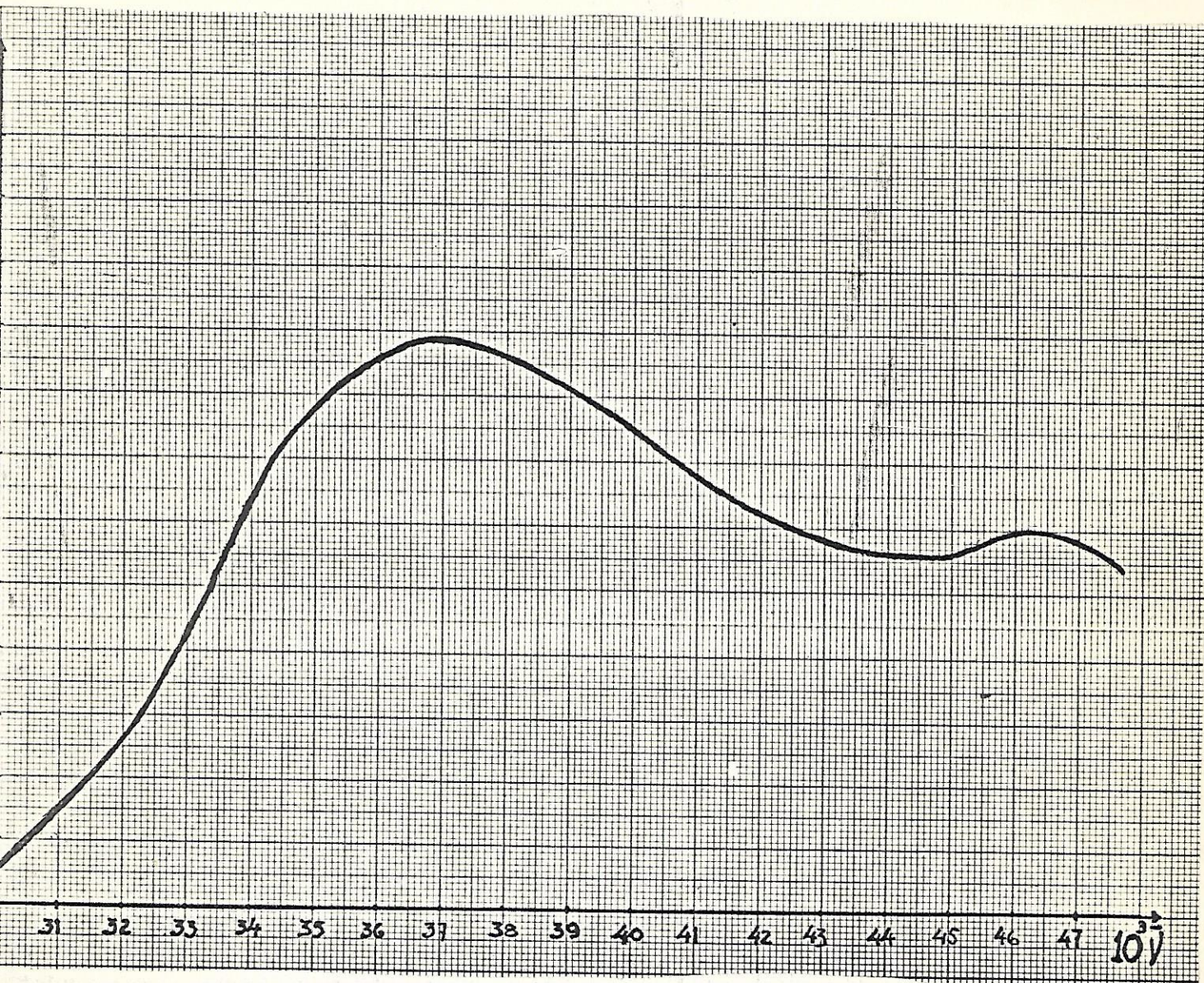


FIGURA N.21 .- Espectro ultravioleta del complejo $\text{VO}(\text{acac})_2$
con N-fenil benzohidroxámico.-

atribuir a la presencia de grupos fenilos en el ligante, que producirán transiciones muy intensas (de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$), en esta misma región ⁽²⁵⁾.

Los estudios realizados por Ballhausen y Gray ⁽⁸⁾ para el $\text{VO SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, indican que la banda de transferencia de carga ligando-metal, $e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$, del grupo $\text{V}=\text{O}$ está ubicado a una frecuencia de 41.700 cm^{-1} en nuestro caso; esta banda aparece a frecuencias menores, (tabla N.13) lo que en un esquema de Orbitales Moleculares lo podemos atribuir a una menor estabilización del enlace π del grupo $\text{V}=\text{O}$, por estar frente a ligantes que en promedio son mejores donores de electrones y por lo tanto es obvio que la transición $e_{\pi} \rightarrow e_{\pi}^*$ requiere una menor energía porque las orbitales enlazantes y antienlazantes se ubican más cerca del átomo de oxígeno y del de Vanadio respectivamente por disminución del carácter π . Esto es también corroborado por los resultados que deducimos del análisis de los espectros infrarrojos.

Conclusiones de los Espectros Electrónicos.-

1.- Los aductos de los ácidos hidroxámicos con acetilacetato de Vanadilo presentan espectros electrónicos en los cuales no es posible asignar completamente las transiciones de tipo d-d, excepto la que corresponde a $b_2 \rightarrow e$, debido a que se caracterizan por poseer intensas bandas de transferencia de carga que empiezan a absorber en el visible.

2.- La distorsión del complejo se puede semejar a la que presentan los compuestos de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en que la sexta coordinación es ocupada por el solvente. El trabajo de Ortolano y Selbin, calcula los valores de D_{g} y D_{t} , aunque en forma muy aproximada, ya que, la transición $b_2 \rightarrow a_1$ es asignada en forma muy poco segura. Creemos que los valores de estos parámetros deberían ser negativos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Selbin Ortolano : J. Inorg Nucl Chemistry 26(1964)
37-40
- 2.- Majer, Pikulikova,
Springer : Acta Fac Pharm Bohemoslov 17
(1966) 131-64
- 3.- Figgis : Introduction to Ligand Fields
Interscience Publishers (Chapter 2)
- 4.- Ilse y Hartmann : Physik Chem (Leipzig) 239-245(1951)
- 5.- Hying, Walter, Kimball : Quantum Chemistry, John Wiley,
New York (1944)
- 6.- A.L. Companien, Komarynsky : J. Chem Ed. 41(1964) 257-262
- 7.- Ballhausen : Introduction to Ligand Field
Theory - Mc Graw-Hill, N. York 1962
- 8.- Ballhausen y Gray : Inorganic Chemistry (1962) (110-114)
- 9.- Selbin, Ortolano, Smith : Inorganic Chemistry (1962) (1135-41)
- 10.- A. Lever : Inorganic Electronic Spectroscopy
Elsevier Publishing Company (1968)
(Chapter 6)
- 12.- Wentworth, Piper : J. Chem Phys 41(3884-89) 1964
- 13.- Ballhausen : Introduction to Ligand Field
Theory - Mc Graw-Hill, N, York 1962
- 14.- Ballhausen y Gray : Inorganic Chemistry 1(114-117) 1962
- 15.- Hadzi, Preversek : Spectro Chimica Acta 10(1957) 38-51
- 16.- Mizukami, Nagata : Coord. Chem Rev 3 267-78(1968)
- 17.- Agrawal, Tandon : J. Indian Chem Soc. 48 (1971)
571-73
- 18.- Saenz-Diez Marcia : Complejos de Acetilacetato de
Vanadilo con varios ligantes
(Memoria) UTE (1971)

- 19.- Hoeller T. : Inorganic Synthesis - Editorial
John Wiley and Son's
- 20.- Nakanishi K. : Infrared Absorption Spectra copy
Holden Day S. Francisco y Mankodo
Company Limited Tokyo (1962)
- 21.- Sariego R., Costanagna J. : Interpretación de Espectros Ultravioleta-
visible de Complejos de Hierro
(III) con Acidos Hidroxámicos Contribu-
ciones UTE (en imprenta)
- 22.- Nakanishi K. : Infrared Absorption Spectra copy
Holden Day S. Francisco y Mankodo
Company Limited Tokyo (1962)
- 23.- Jorgensen C.K. : Absorption Spectra and Chemical Bond-
ing in Complexes. Pergamon Press
(1972)
- 24.- Sariego R., Costanagna J. : Interpretación de Espectros Ultravioleta-
visible de Complejos de Hierro
(III) con Acidos Hidroxámicos Contribu-
ciones UTE (en imprenta)
- 25.- G.N. Rao : Espectroscopia Ultravioleta y Visible
Editorial Alhambra S.A. 1970.